

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 468**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/36** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2013 PCT/US2013/029109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13184187**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2013 E 13710944 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2855150**

54 Título: **Películas que contienen composiciones de polímero a base de etileno funcional**

30 Prioridad:

**05.06.2012 US 201261655652 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.03.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US y  
DOW BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE  
PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ONER-DELIORMANLI, DIDEM;  
OLIVEIRA, MARLOS GIUNTINI DE;  
BATRA, ASHISH;  
PATEL, RAJEN M. y  
WALTHER, BRIAN W.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 604 468 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Películas que contienen composiciones de polímero a base de etileno funcional

**Antecedentes de la invención**

5 El poli(tereftalato de etileno) (PET, por sus siglas en inglés) se usa cada vez más como un material barrera en lugar de Nylon (PA, por sus siglas en inglés) o EVOH (por sus siglas en inglés), o en combinación con EVOH, para reducir el coste global de las estructuras de embalaje. Típicamente, las estructuras, tales como PET/capa de unión/PE o PE/capa de unión/EVOH/capa de unión/PET a menudo se extruden en películas (véase, por ejemplo, la Figura 1), que varían de 250 a 1.250  $\mu\text{m}$  (micras) y se termoconforman para aplicaciones de embalaje. Tales estructuras de películas también se pueden soplar típicamente en películas flexibles para embalaje. Algunas soluciones de capa de unión convencionales incluyen polímeros de etileno y acrilato de metilo modificados con anhídrido maleico y polímeros de etileno y acetato de vinilo modificados con anhídrido maleico. Los requisitos de la capa de unión son cada vez más exigentes, requiriendo altas propiedades de adhesión. Sin embargo, estos materiales de capa de unión actuales son a menudo desventajosos debido a las propiedades negativas de sabor y olor y/o a una insuficiente estabilidad térmica a las altas temperaturas de procesamiento ( $\geq 225^\circ\text{C}$ ). Por lo tanto, hay una necesidad de nuevas composiciones de película que contengan capas de unión que tengan adherencia mejorada a poliésteres, buena procesabilidad a alta temperatura y bajos niveles de sabor y olor.

10 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.027.776 describe una película de múltiples capas que incluye lo siguiente: a) una capa interior de copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina con una densidad que varía de 0,89 a 0,92 gramos por centímetro cúbico; b) una primera capa exterior de un material seleccionado del grupo que consiste en homopolímero o copolímero de polipropileno, una mezcla de homopolímero o copolímero de polipropileno y elastómero, polietileno de alta densidad y copoliéster; y c) una segunda capa exterior de un material seleccionado del grupo que consiste en poliamida, copoliamida, poliéster, copoliéster, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímero de propileno/etileno, y policarbonato. Una primera capa adhesiva está presente entre la capa interior y la primera capa exterior, y una segunda capa adhesiva está presente entre la capa interior y la segunda capa exterior.

15 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.183.863 describe una mezcla de resina adhesiva de copolímero de etileno de un copolímero modificado de etileno/ $\alpha$ -olefina, obtenido por modificación mediante injerto de un copolímero lineal no modificado de etileno/ $\alpha$ -olefina con un ácido carboxílico insaturado o su derivado, o el copolímero no modificado de etileno/ $\alpha$ -olefina y el copolímero modificado de etileno/ $\alpha$ -olefina, y un elastómero de olefina. El copolímero lineal de etileno/ $\alpha$ -olefina se prepara usando un catalizador de polimerización de olefinas que incluye un compuesto de metal de transición del Grupo IV (a) que contiene un ligando con esqueleto de ciclopentadienilo y un oxi-compuesto de organoaluminio. La composición adhesiva de copolímero de etileno se puede usar como una capa, en un laminado, con una capa de un material polar o una capa de un metal. El material polar puede ser un copolímero de etileno/alcohol vinílico, una poliamida, o un poliéster. Véase también el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.656.601.

20 La Publicación de los Estados Unidos de Número 2011/0297212 describe una película laminada con un sustrato, y una capa de unión de polímero de etileno sobre una superficie principal del sustrato. La capa de unión se coloca directamente sobre el sustrato, o hay una capa de imprimación entre el sustrato y la capa de unión.

25 La Publicación Internacional de Número WO-A-2004/029173 se refiere a un ligante de coextrusión que contiene entre 5 y 35 % en peso de un polímero (A) que comprende una mezcla de entre 80 y 20 % en peso de un polietileno de metaloceno (A1) con una densidad de entre 0,863 y 0,915 y entre 20 y 80 % en peso de un polietileno LLDPE (por sus siglas en inglés) sin metaloceno (A2) con una densidad de entre 0,9 y 0,95, estando la mezcla de polímeros A1 y A2 co-injertada; y entre 95 y 65 % en peso de homopolímero o copolímero de polietileno de metaloceno (B), el copolímero del mismo comprende entre 3 y 20 átomos de carbono, con una densidad de entre 0,863 y 0,915 y un MFI (por sus siglas en inglés) de entre 0,5 y 30, con el total que suma hasta el 100 %.

30 Composiciones adicionales de película se describen en las siguientes referencias: Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.639.398; 5.837.358; 6.274.246; 6.663.974; Publicaciones de los EE.UU. de Números 2002/0055006, 2007/0254118, 2008/0197540, 2008/0274328, 2008/0274314, 2010/0029827; Publicaciones Internacionales de Números WO 2008/079784, WO 2010/042334, WO 2010/042335; Referencias de Documentos de Patente Japonesa: JP10034836A (Resumen), JP03-106647A (Resumen), JP02551977B2 (Resumen), JP0307557B2 (Resumen), JP7103278B2 (Resumen), JP64-045445 (Resumen), JP2009-019063 (Resumen), JP01-317756 (Resumen), JP06-126882 (Resumen); Referencias de Revistas: De Gooijer, J. M.; Scheltus, M. y Koning, C. E.; Polym. Eng. Sci. 41, 2001, 86-94; Pietrasanta, Y.; Robin, J. J.; Torres, N.; Boutevin, B.; Macromol. Chem. Phys. 200, 1999, 142-149; Becker, P. y Kiang, W.; ANTEC, 1991, 1389-94; y Durgun, H; Bayram, G. J. Adhesion Sci. Technol., 19, 2005, 407-425.

35 Sin embargo, como se discutió anteriormente, sigue habiendo una necesidad de nuevas configuraciones de películas de múltiples capas que contengan composiciones de capas de unión que tengan adherencia mejorada a poliésteres. Estas necesidades y otras han sido satisfechas por la presente invención.

**Compendio de la invención**

La invención proporciona una película que comprende al menos dos capas, una primera capa y una segunda capa; y en donde la primera capa se forma a partir de una primera composición que comprende un poliéster, un ácido poliláctico, o una combinación de los mismos; y

5 en donde la segunda capa se forma a partir de una segunda composición que comprende al menos lo siguiente:

A) polímero a base de etileno funcionalizado, y

B) interpolímero de etileno/alfa-olefina; y

en donde la primera capa está adyacente a la segunda capa;

10 en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc;

en donde la relación en peso del componente B a componente A es de 9 a 1; y

en donde la segunda composición comprende más del, o igual al, 98 % por ciento en peso del "peso total de los componentes A y B" basado en el peso de la segunda composición.

**Breve descripción de los dibujos**

15 La Figura 1 representa una película de múltiples capas que contiene una capa externa, una capa barrera, una capa sellante, y capas de unión.

La Figura 2 representa la estructura alterna de "PET-Capa de unión" usada para probar la adhesión de la capa de unión al PET.

La Figura 3 representa la disposición de la prueba de "adhesión por pelado a 90 grados".

20 **Descripción detallada de la invención**

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una película que comprende al menos dos capas, una primera capa y una segunda capa;

y en donde la primera capa se forma a partir de una primera composición que comprende un poliéster, un ácido poliláctico (PLA, por sus siglas en inglés), o una combinación de los mismos; y

25 en donde la segunda capa se forma a partir de una segunda composición que comprende al menos lo siguiente:

A) polímero a base de etileno funcionalizado, y

B) interpolímero de etileno/alfa-olefina; y

en donde la primera capa está adyacente a la segunda capa;

30 en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc;

en donde la relación en peso del componente B a componente A es de 9 a 1; y

en donde la segunda composición comprende más del, o igual al, 98 por ciento en peso del "peso total de los componentes A y B", basado en el peso de la segunda composición.

35 Una película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 80 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 60 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

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

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 40 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

## ES 2 604 468 T3

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 30 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

En una realización, la segunda composición comprende más del, o igual al, 10 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

- 5 En una realización, la segunda composición comprende más del, o igual al, 20 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

En una realización, la segunda composición comprende del 10 al 80 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 60 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 30 por ciento en peso, del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

- 10 En una realización, la segunda composición comprende del 10 al 50 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 40 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 30 por ciento en peso, del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.

La relación en peso del componente B a componente A es de 9 a 1.

En una realización, la relación en peso del componente B a componente A es de 4 a 1.

- 15 En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 80 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 60 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

- 20 En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 50 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 40 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 30 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

- 25 En una realización, la segunda composición comprende menos del, o igual al, 10 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición comprende más del, o igual al, 20 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

- 30 En una realización, la segunda composición comprende del 10 al 80 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 60 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 30 por ciento en peso, del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición comprende del 10 al 50 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 40 por ciento en peso, y adicionalmente del 10 al 30 por ciento en peso, del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso de la segunda composición.

- 35 La segunda composición comprende más del, o igual al, 98 % por ciento en peso del "peso total de los componentes A y B", basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de 2 a 10, adicionalmente de 3 a 8, y adicionalmente de 4 a 6 g/10 min.

- 40 En una realización, la segunda composición tiene una densidad de 0,860 a 0,930 g/cc, adicionalmente de 0,870 a 0,920 g/cc (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>).

En una realización, la segunda composición comprende menos del 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menos del 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente menos del 0,05 por ciento en peso de un polímero de etileno y acetato de vinilo (EVA, por sus siglas en inglés).

En una realización, la segunda composición no comprende un polímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

- 45 La segunda composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.

En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a

base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

- 5 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del componente A comprende grupos COOH y/o grupos anhídrido.
- En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del componente A tiene una densidad de 0,870 a 0,950 g/cc.
- En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del componente A tiene un índice de fusión (I2: 2,16kg/190°C) de 0,5 g/10 min a 5,0 g/10 min, y adicionalmente de 1 g/10 min a 3 g/10 min.
- 10 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado del componente A comprende unidades derivadas de etileno y anhídrido maleico y/o ácido maleico.
- En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un polímero a base de etileno injertado con MAH (por sus siglas en inglés). En una realización adicional, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un índice de fusión (I2) de 0,5 a 10 g/10 min, o de 1 a 6 g/10 min.
- 15 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un polímero a base de etileno injertado con MAH (por sus siglas en inglés). En una realización, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de injerto de MAH que es del 0,05 al 1,20 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición. En una realización adicional, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de injerto de MAH que es del 0,07 al 1,00 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición. En una realización adicional, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de injerto de MAH que es del 0,10 al 0,60 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición.
- 20 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un polímero a base de etileno injertado con MAH. En una realización, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de Injerto de MAH que es del 0,05 al 1,20 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de injerto de MAH que es del 0,07 al 1,00 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el polímero a base de etileno injertado con MAH tiene un nivel de injerto de MAH que es del 0,10 al 0,60 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B.
- 25 El interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene un punto de fusión (Tm) menor de 130°C, determinado por DSC (por sus siglas en inglés). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 30 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene un punto de fusión (Tm) menor de 100°C, determinado por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 35 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene un punto de fusión (Tm) menor de 85°C, determinado por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 40 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene un punto de fusión (Tm) menor de 75°C, determinado por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 45 En una realización, la  $\alpha$ -olefina del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina del componente B es una  $\alpha$ -olefina de C3-C10. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina del componente B tiene un índice de fusión (I2) mayor de, o igual a, 0,1 g/10 min, o mayor de, o igual a, 0,5 g/10 min o mayor de, o igual a, 1,0 g/10 min. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 50 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina del componente B tiene un índice de fusión (I2) menor de, o igual a, 50 g/10 min, o menor de, o igual a, 20 g/10 min o menor de, o igual a, 10 g/10 min. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.

## ES 2 604 468 T3

- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina del componente B tiene un índice de fusión (I2) de 0.1 a 50 g/10 min, o de 0,5 a 20 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 5 En una realización, la segunda composición comprende adicionalmente C) un interpolímero de etileno/alfa-olefina con una viscosidad en estado fundido menor de, o igual a, 50.000 cP a 177°C (350°F), y adicionalmente menor de, o igual a, 30.000 cP a 177°C (350°F). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 10 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente C tiene una densidad menor de, o igual a, 0,90 g/cc, adicionalmente menor de, o igual a, 0,89 g/cc, y adicionalmente menor de, o igual a, 0,88 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 15 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente C tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,85 g/cc, adicionalmente mayor de, o igual a, 0,86 g/cc, y adicionalmente mayor de, o igual a, 0,87 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- 20 En una realización, la alfa-olefina del interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente C es una alfa-olefina de C3-C10, y seleccionada adicionalmente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente C, y, además un copolímero de etileno/alfa-olefina, está presente en una cantidad del 5 al 20 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición. En una realización adicional, la segunda composición comprende del 40 al 50 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado, basado en el peso de la segunda composición.
- El interpolímero de etileno/alfa-olefina, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina, del componente C pueden comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- En una realización, la segunda composición comprende además uno o más aditivos. En una realización adicional, el uno o más aditivos se seleccionan de antioxidantes, cargas, o combinaciones de los mismos.
- 25 La segunda composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- El polímero a base de etileno funcionalizado del componente B puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 30 El interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina del componente B puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 40 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 50 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- 35 En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 60 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 70 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- 40 En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 80 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 90 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 95 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- 45 En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 98 por ciento en peso del poliéster, del PLA, o de la combinación de los mismos, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende un poliéster.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 40 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.

- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 50 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 60 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- 5 En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 70 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 80 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- 10 En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 90 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 95 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- En una realización, la primera composición comprende más del, o igual al, 98 por ciento en peso del poliéster, basado en el peso de la primera composición.
- 15 En una realización, el poliéster tiene una temperatura de fusión mayor de 230°C y, adicionalmente, mayor de 240°C, determinada por DSC.
- Ejemplos de poliésteres incluyen, pero no se limitan a, PET (poli(tereftalato de etileno)), PBT (por sus siglas en inglés) (poli(tereftalato de butileno)), y otros polímeros similares.
- 20 En una realización, la primera composición comprende además uno o más aditivos. En una realización adicional, el uno o más aditivos se seleccionan entre antioxidantes, cargas, o combinaciones de los mismos.
- La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en la presente memoria.
- En una realización, para la película de la invención, la relación del espesor de la primera capa al de la segunda capa es de 0,70 a 0,99.
- 25 En una realización, la película comprende una tercera capa formada a partir de una composición que comprende EVOH, una poliamida, o una combinación de los mismos.
- En una realización, la película de la invención comprende menos del 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menos del 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente menos del 0,05 por ciento en peso de un LDPE (por sus siglas en inglés) (polimerizado por radicales libres, alta presión).
- 30 En una realización, la película de la invención no comprende un LDPE (alta presión, polimerizado por radicales libres).
- En una realización, la película de la invención comprende menos del 0,5 por ciento en peso, preferiblemente menos del 0,1 por ciento en peso, más preferiblemente menos del 0,05 por ciento en peso de un agente de pegajosidad.
- En una realización, la película de la invención no comprende un agente de pegajosidad.
- 35 En una realización, la primera capa y la segunda capa comprenden, conjuntamente, del 10 al 50 por ciento, adicionalmente del 15 al 50 por ciento, y adicionalmente del 20 al 50 por ciento en peso del espesor total de la película.
- Una película de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 40 El término "película", como se emplea en esta memoria, se refiere tanto a películas y láminas, y típicamente una inventiva tendrá un espesor mayor de, o igual a, 50 µm (micras). Una película contendrá típicamente múltiples capas.
- La invención también proporciona un artículo que comprende una película de la invención como se describe en la presente memoria.
- 45 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- Interpolímero de Etileno/ $\alpha$ -olefina (Componente B - Segunda Composición)

- Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina incluyen, pero no se limitan a, polímeros formados por polimerización de etileno con una o más, y preferiblemente con una,  $\alpha$ -olefina(s) de C3-C10. Las  $\alpha$ -olefinas ilustrativas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Preferiblemente, la  $\alpha$ -olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno (EH), copolímeros de etileno/octeno (EO).
- 5 Ejemplos comerciales de interpolímeros adecuados de etileno/ $\alpha$ -olefina incluyen, pero no se limitan a, elastómeros de poliolefina ENGAGE disponibles de The Dow Chemical Company; polímeros EXCEED y EXACT disponibles de ExxonMobil Chemical Company; y polímeros TAFMER disponibles de la Mitsui Chemical Company.
- 10 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) mayor de 40°C, o mayor de 45°C, o mayor de 50°C, determinado por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) menor de 130°C, o menor de 100°C, o menor de 85°C, determinado por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 15 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un porcentaje de cristalinidad menor del, o igual al, 40 por ciento, o menor del, o igual al, 35 por ciento, o menor del, o igual al, 30 por ciento, o menor del, o igual al, 25 por ciento, o menor del, o igual al, 15 por ciento, medida por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 20 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una porcentaje de cristalinidad mayor del, o igual al, 2 por ciento, o mayor del, o igual al, 5 por ciento, o mayor del, o igual al, 8 por ciento, medido por DSC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una densidad mayor de, o igual a, 0,850 g/cc, o mayor de, o igual a, 0,855 g/cc, mayor de, o igual a, 0,860 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 25 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una densidad menor de, o igual a, 0,920 g/cc, o menor de, o igual a, 0,910 g/cc, menor de, o igual a, 0,900 g/cc. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) mayor de, o igual a, 0,1 g/10 min, o mayor de, o igual a, 0,5 g/10 min o mayor de, o igual a, 1,0 g/10 min. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 30 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) menor de, o igual a, 100 g/10 min, o menor de, o igual a, 50 g/10 min, o menor de, o igual a, 20 g/10 min o menor de, o igual a, 10 g/10 min. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 35 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) mayor de, o igual a, 1,1, o mayor de, o igual a, de 1,2, o mayor de, o igual a, 1,5, o mayor de, o igual a, 1,7, determinada por GPC (por sus siglas en inglés). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) menor de, o igual a, 4,0, o menor de, o igual a, de 3,5, o menor de, o igual a, 2,5, o mayor de, o igual a, 2,1, determinada por GPC. En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 40 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero, o interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero.
- 45 En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero.
- En una realización, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un copolímero.
- 50 Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, en el que el comonómero de  $\alpha$ -olefina está distribuido al azar dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de comonómero a etileno.
- Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado



en el interpolímero, y que están distribuidas de manera homogénea, tanto dentro de la misma cadena del polímero, y entre las diferentes cadenas del polímero. Estos interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tienen una cadena principal de polímero lineal, sin ramificación de cadena larga medible, y una distribución estrecha de pesos moleculares. Esta clase de polímeros se describe, por ejemplo, por Elston en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 3.645.992, y los posteriores procesos para producir tales polímeros, usando catalizadores de bis-metaloceno, se han desarrollado, como se muestra, por ejemplo, en los Documentos de Patente Europea de Números EP 0 129 368; EP 0 260 999; en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.701.432; 4.937.301; 4.935.397; 5.055.438; y en el Documento Internacional de Número WO 90/07526. Como se ha discutido, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga, tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad. Ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen los polímeros TAFMER de Mitsui Chemical Company, y los polímeros EXACT y EXCEED de ExxonMobil Chemical Company.

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomeros que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal", típicamente, hace referencia a un polímero que está sustituido, por término medio, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono" a "3 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbonos". La longitud de una ramificación de cadena larga es más larga que la longitud de átomos de carbonos de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero.

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Estos difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales homogéneamente ramificados, convencionales, como se describen anteriormente, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta" heterogéneos, convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, por sus siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) o polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), preparados, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698; ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno y ácido acrílico (EAA, por sus siglas en inglés) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados útiles en la invención tienen una excelente procesabilidad, a pesar de tener una relativamente estrecha distribución de pesos moleculares. Sorprendentemente, la relación de fluidez en estado fundido (I10/I2), según la norma ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales se puede variar ampliamente y esencialmente independientemente de la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn o MWD). Este sorprendente comportamiento es contrario a los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados convencionales, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.645.992, y a los interpolímeros de polietileno lineales "polimerizados por Ziegler-Natta" heterogéneamente ramificados convencionales, tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al., en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (homogéneamente o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de manera que, cuando aumenta la distribución de pesos moleculares, también aumenta el valor de I10/I2.

La ramificación de cadena larga se puede determinar mediante el uso de espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  (NMR, por sus siglas en inglés), y se puede cuantificar usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1989, páginas 285-297). Otros dos métodos son la Cromatografía de Permeación en Gel, acoplada con un detector de Difracción de Luz Láser de Bajo Ángulo (GPCLALLS, por sus siglas en inglés), y la Cromatografía de Permeación en Gel, acoplada con un detector Viscosímetro Diferencial (GPC-DV, por sus siglas en inglés). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B. H. y Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949), y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) páginas 103-112.

En contraste al término "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 átomos de carbono.

Un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un copolímero de etileno/α-olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Polímero a base de Etileno Funcionalizado (Componente A - Segunda Composición)

5 El término "polímero a base de etileno funcionalizado", como se emplea en esta memoria, se refiere a un polímero a base de etileno que comprende al menos un grupo químico (sustituyente químico), unido por un enlace covalente, y cuyo grupo comprende al menos un heteroátomo. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono o hidrógeno. Heteroátomos comunes incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo.

10 Algunos ejemplos de compuestos que se pueden injertar sobre el polímero a base de etileno incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados de ácidos, tales como ésteres, anhídridos, y sales de ácidos. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido nádico, anhídrido hímico, y mezclas de los mismos. El anhídrido maleico es un compuesto preferido.

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



20 anhídrido, y combinaciones de los mismos; y en donde R es hidrógeno o alquilo, R' es hidrógeno o alquilo. En una realización adicional, cada grupo alquilo es, independientemente, metilo, etilo, propilo o butilo. En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

25 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado comprende al menos un grupo anhídrido; y además al menos un grupo anhídrido maleico. En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

30 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un polímero injertado con anhídrido maleico. En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

35 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado tiene una densidad de 0,86 a 0,96 g/cc, adicionalmente de 0,87 a 0,94 g/cc, y adicionalmente de 0,87 a 0,92 g/cc. En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

40 En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado tiene un índice de fusión (I2: 2,16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, o de 0,5 g/10 min a 20 g/10 min, o de 1,0 g/10 min a 10 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero a base de etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero a base de etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.

Polímeros a base de olefinas funcionalizados comerciales adecuados incluyen Polímeros Funcionales AMPLIFY GR, disponibles de The Dow Chemical Company.

50 Un polímero a base de etileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un homopolímero de etileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

5 Aditivos

En una realización, una composición de polímero (por ejemplo, primera composición y/o segunda composición) comprende al menos un aditivo. Aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes espumantes, retardadores de llama, colorantes o pigmentos, y combinaciones de los mismos.

10 En una realización, una composición comprende al menos una carga. En una realización adicional, la carga se selecciona de negro de carbono, talco, carbonato de calcio, arcilla o combinaciones de los mismos. En una realización, la carga está presente en una cantidad menor del, o igual al, 70 por ciento en peso, o menor del, o igual al, 50 por ciento en peso, o menor del, o igual al, 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición. En una realización, la carga está presente en una cantidad mayor del, o igual al, 2 por ciento en peso, o mayor del, o igual al, 5 por ciento en peso, o mayor del, o igual al, 10 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

15 Aplicaciones

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una película de la invención. Los artículos incluyen, pero no se limitan a películas coextruidas y láminas, películas de embalaje, bandejas termoconformadas, bolsas retráctiles y películas para tapas, y películas de laminación.

20 Las composiciones se pueden conformar en un artículo acabado de fabricación por uno cualquiera de una serie de procesos y aparatos convencionales. Procesos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, extrusión, coextrusión, calandrado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, laminación, coextrusión de microcapas, moldeo por soplado y otros procesos típicos conocidos en la técnica.

**Definiciones**

25 A menos que se indique lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso y todos los métodos de ensayo son corrientes en la fecha de presentación de esta descripción.

El término "composición", como se emplea en esta memoria, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

30 El término "polímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero de este modo engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, con la comprensión de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación. Las cantidades traza de impurezas, tales como  
35 residuos de catalizador se pueden incorporar a la estructura del polímero y/o dentro del polímero a granel.

El término "interpolímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes.

40 El término "polímero a base de olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basado en el peso del polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

45 El término "polímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y una  $\alpha$ -olefina.

50 El término (copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una  $\alpha$ -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

El término, "polímero a base de propileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

5 No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "consistir esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término "consistir en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente.

### Métodos de Prueba

Determinación del contenido de anhídrido maleico (MAH) - Polímero a base de etileno funcionalizado y Segunda Composición

15 Calibración: El contenido de anhídrido maleico se midió como sigue. La muestra de resina seca (1-2 gramos; polímero funcionalizado, o composición que contiene el polímero a base de etileno funcionalizado con MAH (por sus siglas en inglés) y el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (composición estabilizada típicamente con cantidades ppm de uno o más estabilizadores)) se disolvió en 150 ml de xileno, por calentamiento de la muestra a 100°C, mientras se agitaba, en una placa caliente de agitación. Tras la disolución, se valoró la muestra, mientras estaba caliente, con "hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH, por sus siglas en inglés) 0,025 N en 1:1 tolueno/metanol" usando 10 gotas de azul de bromotimol como indicador. Se registró el punto final cuando la disolución se volvió azul.

20 FTIR (por sus siglas en inglés): Los espectros de FTIR se usaron para determinar el nivel de MAH injertado en cada muestra, usando el método de calibrado frente al análisis por titulación con TBAOH descrito anteriormente. El porcentaje en peso de MAH injertado se determinó a partir de la relación de la altura del pico alrededor de 1.790  $\text{cm}^{-1}$ , que se corresponde al tramo del carbonilo del anhídrido, a la altura del pico a 2751  $\text{cm}^{-1}$ , como sigue.

*% de MAH en peso*

$$= 0,0313 \times \frac{(\text{altura de pico alrededor de } 1.790 \text{ cm}^{-1})}{(\text{altura de pico alrededor de } 2.751 \text{ cm}^{-1})} + 0,2145 \times \frac{(\text{altura de pico alrededor de } 1.790 \text{ cm}^{-1})}{(\text{altura de pico alrededor de } 2.751 \text{ cm}^{-1})} + 0,0645$$

Índice de fusión

El Índice de fusión (I2) se midió según la norma ASTM D-1238 (190°C; 2,16 kg): El resultado se indicó en gramos/10 minutos. El Índice fluidez en estado fundido (MFR, por sus siglas en inglés) se midió según la norma ASTM D-1238 (230°C; 2,16 kg): El resultado se indicó en gramos/10 minutos.

Densidad

La densidad se midió según la norma ASTM D-792.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

35 Las mediciones de GPC convencional se usan para determinar el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio número ( $M_n$ ) del polímero, y para determinar la MWD (por sus siglas en inglés) ( $= M_w/M_n$ ). Las muestras se analizan con un instrumento GPC de alta temperatura (modelo PL220 de Polymer Laboratories, Inc.).

40 El método emplea el bien conocido método de calibración universal basado en el concepto de volumen hidrodinámico, y la calibración se lleva a cabo usando patrones estrechos de poliestireno (PS, por sus siglas en inglés), junto con cuatro columnas de 20  $\mu\text{m}$  Mixed A (PLgel Mixed A de Agilent (anteriormente Polymer Laboratory Inc.)) que operan a una temperatura del sistema de 140°C. Las muestras se preparan a una concentración de "2 mg/mL" en disolvente 1,2,4-triclorobenceno. El caudal es de 1,0 mL/min, y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros.

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

$$M_{\text{Polietileno}} = a * (M_{\text{Poliestireno}})^b$$

En esta ecuación,  $a = 0,4316$  y  $b = 1,0$ . El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) se calculan cada uno de la manera habitual. Por ejemplo,  $M_w$  se calcula con la siguiente fórmula:  $M_w = \sum w_i M_i$ , donde  $w_i$  y  $M_i$  son la fracción en peso y el peso molecular, respectivamente, de la fracción  $i$ -ésima que se eluye desde la columna de GPC.

5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés)

La Calorimetría Diferencial de Barrido se usa para medir la cristalinidad en los polímeros (por ejemplo, polímeros a base de etileno (PE)). Se pesan de 5 a 8 gramos de muestra de polímero y se colocan en una cazoleta de DSC. La tapa se ajusta en la cazoleta para asegurar una atmósfera cerrada. La cazoleta de la muestra se coloca en una célula de DSC, y después se calienta a una velocidad de aproximadamente  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta una temperatura de  $180^\circ\text{C}$  para el PE ( $230^\circ\text{C}$  para el PP). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $-60^\circ\text{C}$  para el PE ( $-40^\circ\text{C}$  para el PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta luego a una velocidad de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta que se funde por completo (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión ( $H_f$ ), determinado a partir de la segunda curva de calor, por un calor teórico de fusión de  $292 \text{ J/g}$  para el PE ( $165 \text{ J/g}$ , para el PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % crist. =  $(H_f / 292 \text{ J/g}) \times 100$  (para el PE)).

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

20 Viscosidad en estado fundido

La viscosidad en estado fundido se mide según la ASTM D 3236 ( $177^\circ\text{C}$  ( $350^\circ\text{F}$ )), usando un viscosímetro Digital Brookfield (Modelo DV-II+, versión 3), y cámaras de muestras de aluminio desechables. El huso usado, en general, es un "huso de fusión en caliente SC-31", adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que a su vez, se inserta en un dispositivo Themosel Brookfield y se cierra en el lugar. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Themosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra (8-10 gramos de resina) se calienta a la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,54 cm (una pulgada) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. Se baja el aparato viscosímetro, y se sumerge el huso en la cámara de muestras. Se continúa bajando hasta que los soportes en el viscosímetro se alinean en el Themosel. Se enciende el viscosímetro, y deja que funcione a una velocidad de cizallamiento que conduce a una lectura de torque en el intervalo del 40 al 60 por ciento de la capacidad total de torque, basado en la salida de las RPM del viscosímetro. Se toman lecturas cada minuto, durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que se estabilizan los valores, punto en el cual, se recoge la lectura final.

**Parte experimental**

35 I. Polímeros

Los polímeros usados en este estudio se muestran en la Tabla 1 mostrada a continuación. Los polímeros se estabilizan típicamente con uno o más antioxidantes y/u otros estabilizantes.

Tabla 1: Polímeros usados en el estudio

Materiales	Descripción	Co-monómero % en peso	I2 (g/10 min)	Tm ( $^\circ\text{C}$ )	Densidad (g/cc)
EEA	Copolímero de etileno-acrilato de etilo	18,5 % EA	6,0	97,8	0,931
EO injertado con MAH	Copolímero de etileno-octeno injertado con anhídrido maleico (MAH)	0,8 % MAH	2,20	62,8	0,875
HDPE injertado con MAH	Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (MAH)	1,2 % MAH	0,005 (2,0)	130	0,958
EO 200 <sup>a</sup>	Copolímero de etileno-octeno	--	5	63	0,870
EO 27 <sup>b</sup>	Copolímero de etileno-octeno	--	4,0	127	0,941
EO 230 <sup>c</sup>	Mezcla de copolímeros de etileno-octeno	--	4,0	122	0,916

Materiales	Descripción	Co-monómero % en peso	I2 (g/10 min)	Tm (°C)	Densidad (g/cc)
EO 850 <sup>a</sup>	Copolímero de etileno-octeno	--	3,0	98.0	0,902
EO 770 <sup>a</sup>	Copolímero de etileno-octeno	--	1,0	82	0,885
OREVAC T 9304	Terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico				
BYNEL 3860	Polímero de etileno acetato de vinilo modificado con anhídrido				
LOTRYL 28MA07	Copolímero de etileno-acrilato de metilo				
LOTADER AX8900	Terpolímero de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo				

a) Copolímero substancialmente lineal homogéneamente ramificado.  
 b) Copolímero lineal heterogéneamente ramificado.  
 c) Composición de copolímero heterogéneamente ramificado / copolímero homogéneamente ramificado.

II. Composiciones de capa de unión y preparación (Mezclas en recipiente HAAKE)

5 Las composiciones se prepararon en un "recipiente HAAKE de 50 cc". Todos los componentes se añadieron al Recipiente HAAKE a 190°C, y se mezclaron a 50 RPM durante siete minutos, bajo purga de nitrógeno. Las composiciones y las películas se muestran en las Tablas 2-5. Las cantidades son en porcentaje en peso, basadas en el peso total de los componentes del polímero.

III.1 - Moldeo por inyección de las placas de PET

10 La resina de poli(tereftalato de etileno) (PET) (ADN5001 disponible de Andenie; IV alrededor de 0,8 dl/g (ASTM D5225), Tm ≥ 245°C (WN-B010-7089E)) se moldeó por inyección en placas de "10,2 cm (4 pulgadas) x 15,2 cm (6 pulgadas) x 10,3 cm (0,125 pulgadas) de espesor" (temperatura de fusión = 277°C, temperatura del molde = 20°C, velocidad de inyección = 200 mm/s, presión de soporte = 5,52 MPa).

III.2 - Moldeo por compresión de la película de la composición de la capa de unión

15 Cada composición de capa de unión se moldeó por compresión en una película usando una guía de espesor de "1.397 μm (55 milésimas de pulgada)", a 190°C, bajo una presión de 280 MPa (40.000 psi), durante 4 minutos. Las dimensiones de la muestra eran "10,2 cm (4 pulgadas) x 15,2 cm (6 pulgadas) x 1.397 μm (55 milésimas de pulgada) de espesor".

III.3 - Preparación de la muestra de prueba (Sistema alterno de PET/Capa de unión)

20 Se usó una prensa manual para hacer un sistema alterno del PET con cada película de capa de unión. La placa superior de la prensa manual se calentó a 260°C, y la placa inferior se mantuvo a 23°C. La placa de PET (espesor de 0,3 cm (0,125 pulgadas)), la película de la capa de unión (espesor de 1.397 μm (55 milésimas de pulgada)), un tira de película de TEFLON (disponible de DuPont) de "10,2 cm (4 pulgadas) de ancho por 2,5 cm (1 pulgada) de largo", y una tira de película MYLAR (disponible de DuPont) de "10,2 cm (4 pulgadas) por 15,2 cm (6 pulgadas)", se lavaron todos con acetona. El trozo de película MYLAR (película externa) cubría toda la superficie del conjunto de la placa. El trozo de película de TEFLON (10,2 cm (4 pulgadas) x 2,5 cm (1 pulgada)) se insertó entre la placa de PET y la película de capa de unión, y servía como una capa de liberación para iniciar la prueba de adhesión. Dos guías, una de "10,2 cm (4 pulgadas) por 15,2 cm (6 pulgadas) por 0,3 cm (0,125 pulgadas) de espesor", y la otra, de "787 μm (31 milésimas de pulgada) de espesor," se apilaron una encima de la otra (espesor de la capa de unión de 1.397 μm (55 milésimas de pulgada)). En la Figura 2, la película de TEFLON está situada parcialmente entre la capa de unión y la placa de PET, y está representada por una línea de color gris claro. El sistema alterno del conjunto de placas (placa de PET/Película de TEFLON/Capa de Unión/Película MYLAR) se colocó entre las dos guías, y este montaje final se colocó sobre la placa fría de la prensa manual. La presión se aumentó a una presión de 7 MPa

(1.000 psi), durante 5 minutos, y luego a 21 MPa (3.000 psi), durante 3 minutos. Cada conjunto de placas se enfrió, en condiciones ambientales, en la parte superior del banco. Luego se cortaron tiras (1,27 cm (1/2 pulgada) de ancho) de cada conjunto de placas del conjunto moldeado por compresión.

III.4 - Medición de la Adhesión

5 Cada conjunto de placas moldeado por compresión, como se menciona anteriormente, se sometió a una prueba de adhesión, para probar la adhesión de la capa de unión a la placa de PET. La adhesión se midió a través de una disposición de "arranque por pelado a 90 grados", como se muestra en la Figura 3. Se usó una tira (1,27 cm (1/2 pulgada) de ancho) de la placa como la muestra de prueba. Al menos una "oreja de 2,5 cm (1 pulgada)" de la capa de unión se fijó a la mordaza superior en el aire, mientras que la placa rígida de PET se fijó con tornillos y cinta adhesiva de doble cara. Tanto la placa de PET y la capa de unión se tiraron a 0,3 mm/s. Para cada composición de capa de unión, se probaron cinco tiras, y se reportaron la resistencia media al pelado (tanto en kgf y N/mm).

IV. Prueba de adhesión y resultados

Películas comparativas

15 Como se muestra en la Tabla 2, las películas que contienen las composiciones de capa de unión de BYNEL 3860, LOTADER 28MA07, y OREVAC 9304 puros muestran una adhesión de buena a moderada al PET; sin embargo, tales composiciones ("que contienen acetato de vinilo" y "que contienen acrilato") normalmente no se prefieren debido a la menor estabilidad térmica a altas temperaturas de procesamiento (por ejemplo, mayores de, o iguales a, 225°C) y/o por cuestiones de sabor y/o cuestiones de olor. Las películas que contienen EEA, EO injertado con MAH, HDPE injertado con MAH, y EO 200 puro mostraron menor adhesión al PET.

20 Tabla 2

Composición (Capa de Unión)	A	B	C	D	E	F	G
OREVAC 9304	100						
BYNEL 3860		100					
EO injertado con MAH			100				
LOTRYL 28MA07				100			
EEA					100		
EO 200						100	
HDPE injertado con MAH							100
Película - Resistencia a la Adhesión por Pelado							
(kgf)	4	4,2	3,2	1	1,75	0,1	Sin delaminación
N/mm	3,1	3,2	2,5	0,8	1,4	0,1	Sin delaminación
Desviación estándar (N/mm)	0,01	0,04	0,20	0,30	0,40	0,1	N/A

Películas que contienen capas de unión que contienen EO 200 y EO injertado con MAH

25 La Tabla 3 muestra los resultados de adhesión para las composiciones de capa de unión que contienen EO 200 y el EO injertado con MAH. Como se ve en la Tabla 3, todas las películas de la invención tenían excelentes resultados de adhesión. La película L que contiene una composición de capa de unión que contiene 100 % en peso de EO 200 tenía muy baja adhesión al PET, mientras que las películas de la invención tenían una alta adhesión al PET.

Tabla 3 (Cantidades de polímero en % en peso, basado en el peso total de dos componentes de polímero)

## ES 2 604 468 T3

Composición	L	1 (Inv.)	2 (Inv.)	3 (Inv.)	4 (Inv.)
EO injertado con MAH (% en peso)	0	10	20	35	50
EO 200 (% en peso)	100	90	80	65	50
Nivel de injerto de MAH (% en peso)*	0	0,08	0,16	0,28	0,40
Película - Resistencia a la Adhesión por Pelado					
(kgf)	0,1	3,8	3,8	4,6	4
N/mm	0,1	2,9	2,9	3,5	3,1
*% en peso basado en el peso total de componentes de polímero.					

Películas que contienen capas de unión que contienen EO 200 y HDPE injertado con MAH

5 La Tabla 4 muestra los resultados de adhesión para composiciones de capa de unión que contienen EO 200 y el HDPE injertado con MAH. Como se ve en la Tabla 4, todas las películas de la invención tenían excelentes resultados de adhesión. Las películas de la invención mostraron una adherencia comparable o mejor en comparación con las películas que contienen BYNEL 3860 o OREVAC 9304 (ver Tabla 2).

Tabla 4 (Cantidades de polímero en % en peso, basado en el peso total de dos componentes de polímero)

Composición	M	5	6	7	8
	100 % en peso de EO 200	10 % en peso de HDPE injertado con MAH 90 % en peso de EO 200	25 % en peso de HDPE injertado con MAH 75 % en peso de EO 200	50 % en peso de HDPE injertado con MAH 50 % en peso de EO 200	75 % en peso de HDPE injertado con MAH 25 % en peso de EO 200
Nivel de injerto de MAH (% en peso)*	0	0,12	0,30	0,60	0,90
Película - Adhesión					
Resistencia al Pelado (kgf)	0,1	4,2	6	Sin delaminación	Sin delaminación
Película - Adhesión					
Resistencia al Pelado (N/mm)	0,1	3,2	4,6	Sin delaminación	Sin delaminación
*% en peso basado en el peso total de componentes de polímero.					

Películas que contienen capas de unión que contienen diferentes PE y el EO injertado con MAH



La Tabla 5 muestra los resultados de adhesión para las composiciones de capa de unión que contienen diferentes polímeros a base de etileno EO y el EO injertado con MAH. Como se ve en la Tabla 5, todas las películas de la invención tenían excelentes resultados de adhesión. Las películas 11-13 mostraron significativamente mejor adherencia que las películas comparativas BYNEL 3860 y OREVAC 9304 (ver Tabla 2).

5 Tabla 5 (Cantidades de polímero en % en peso, basado en el peso total de dos componentes de polímero)

Composición	9	10	11	12	13
	50 % en peso de EO injertado con MAH 50 % en peso de EO 27	50 % en peso de EO injertado con MAH 50 % en peso de EO 230	50 % en peso de EO injertado con MAH 50 % en peso de EO 850	50 % en peso de EO injertado con MAH 50 % en peso de EO 770	50 % en peso de EO injertado con MAH 50 % en peso de EO 200
Nivel de injerto de MAH (% en peso)*	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Película - Adhesión					
Resistencia al Pelado (kgf)	0,1	4,2	6	Sin delaminación	Sin delaminación
Resistencia al Pelado (N/mm)	0,1	3,2	4,6	Sin delaminación	Sin delaminación
*% en peso basado en el peso total de componentes de polímero.					

#### V. Resumen de resultados

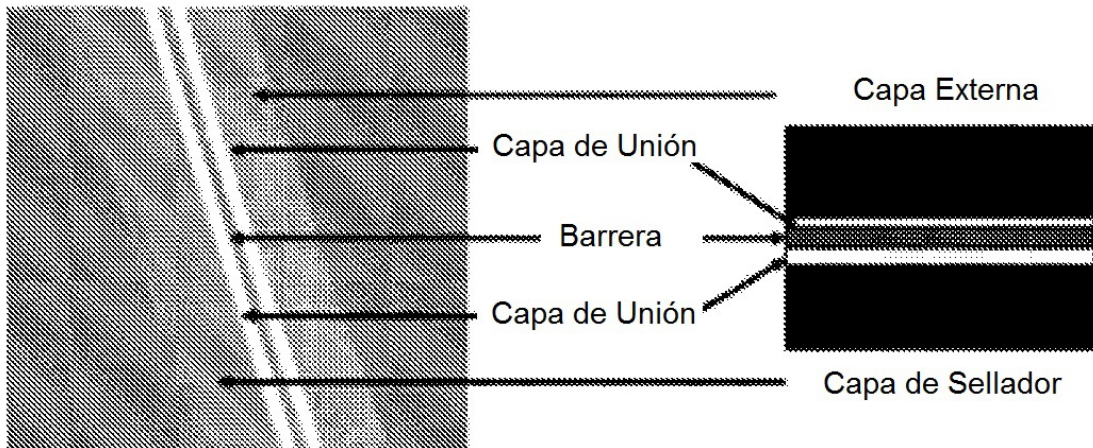
10 Las películas de la invención que contienen las composiciones de capa de unión, que contienen los polímeros de etileno/alfa-olefina y los polímeros a base de etileno funcionalizados con MAH, tenían en general excelentes propiedades de adhesión al sustrato de PET, en comparación con las películas comparativas examinadas. La alta adhesión es importante en el cumplimiento de los estrictos requisitos de adhesión de las aplicaciones de post-procesamiento, tales como el termoconformado. Además, las películas de la invención no deben sufrir de problemas de sabor y olor. Se observa que la película comparativa que contiene la composición de unión que contiene un 100 por ciento en peso del polímero de etileno/alfa-olefina tenía muy baja adhesión al PET, mientras que las películas de la invención tenían una alta adhesión al PET. También se observa que las películas de la invención que cada una contenía una composición de unión que contiene un polímero homogéneamente ramificado, y preferiblemente un polímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, tenían mejor adhesión que la película que contenía una composición de unión que contenía un polímero heterogéneamente ramificado.

20 Las excelentes propiedades adhesivas encontradas en las películas de la invención son deseables en películas coextruidas, e indican una buena adhesión en películas coextruidas. Estas positivas propiedades de adhesión también se pueden encontrar en una película de múltiples capas, proceso de coextrusión, donde, por ejemplo, la estructura sería ABC, o ABD BC, donde A = PET o PLA, B = capa de unión, C = polímero a base de olefina y D = poliamida o copolímero de EVOH.

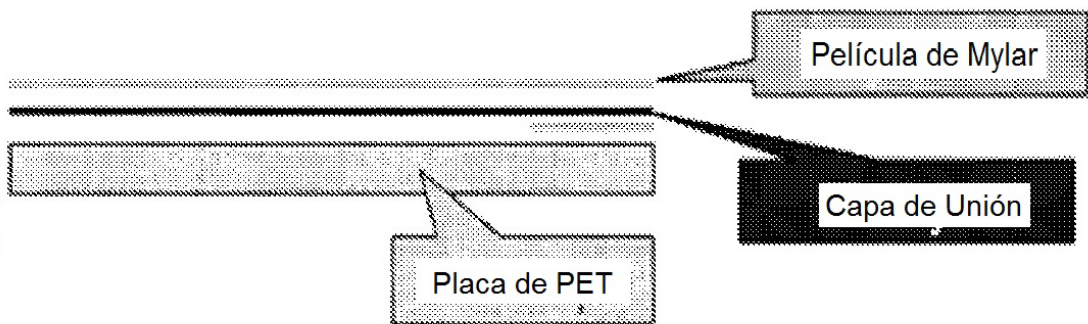
**REVINDICACIONES**

1. Una película que comprende al menos dos capas, una primera capa y una segunda capa;  
y en donde la primera capa se forma a partir de una primera composición que comprende un poliéster, un ácido poliláctico (PLA), o una combinación de los mismos; y
- 5 en donde la segunda capa se forma a partir de una segunda composición que comprende al menos lo siguiente:  
A) polímero a base de etileno funcionalizado, y  
B) interpolímero de etileno/alfa-olefina; y  
en donde la primera capa está adyacente a la segunda capa;
- 10 en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene una densidad menor de, o igual a, 0,89 g/cc;  
en donde la relación en peso del componente B a componente A es de 9 a 1; y  
en donde la segunda composición comprende más del, o igual al, 98 % por ciento en peso del "peso total de los componentes A y B", basado en el peso de la segunda composición.
- 15 2. La película de la reivindicación 1, en donde la segunda composición comprende menos del 60 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y componente B.
3. La película de la reivindicación 1, en donde la segunda composición comprende menos del, o igual al, 80 por ciento en peso del polímero a base de etileno funcionalizado del componente A (segunda composición), basado en el peso total del componente A y componente B.
- 20 4. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado.
5. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno funcionalizado es un polímero injertado con MAH.
- 25 6. La película de la reivindicación 5, en donde el nivel de injerto de MAH es del 0,05 al 1,20 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición.
7. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina del componente B (segunda composición) tiene un punto de fusión (T<sub>m</sub>) menor de 85°C, determinado por DSC.
- 30 8. La película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la segunda composición comprende además componente C, un interpolímero de etileno/alfa-olefina con una viscosidad en estado fundido menor de, o igual a, 50.000 cP a 177°C (350 °F).
9. Un artículo que comprende la película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

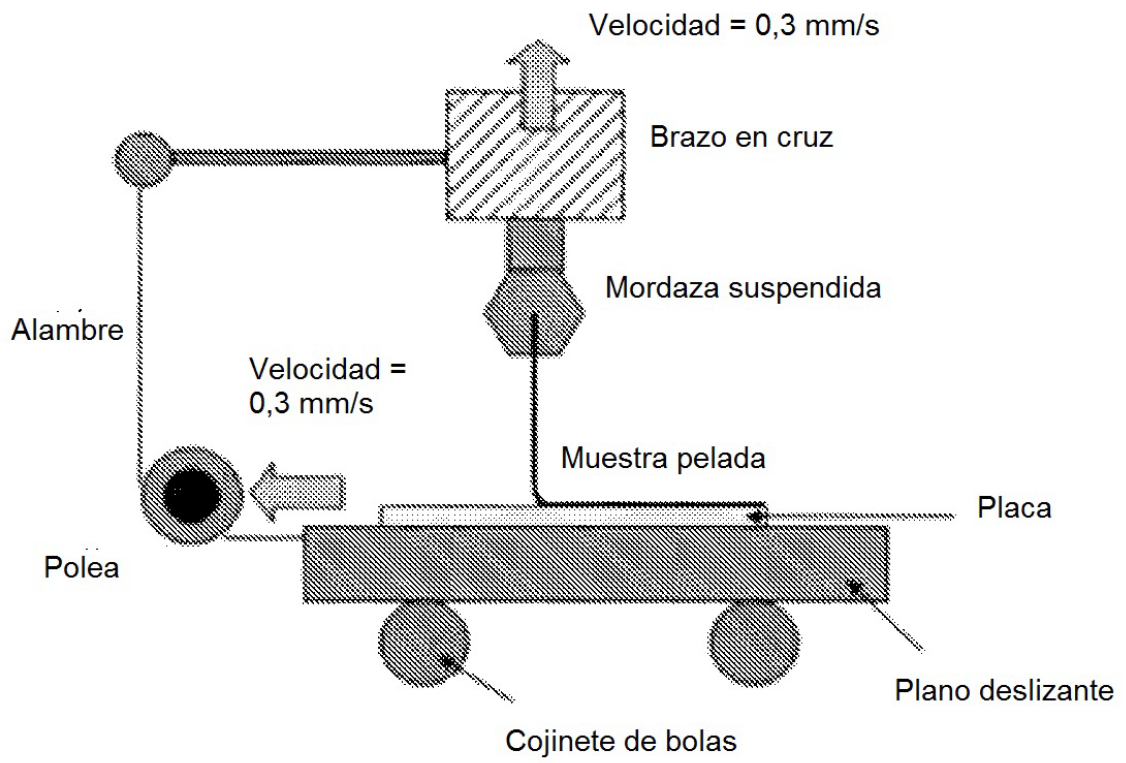
Estructuras Barrera de Múltiples Capas



**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**