

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 090**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

**B29C 47/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/US2011/028471**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11115961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11711413 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2547520**

54 Título: **Film multicapa de barrera activa al oxígeno que comprende múltiples microcapas**

30 Prioridad:

**18.03.2010 US 340532 P**  
**02.03.2011 US 201113038797**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.10.2017**

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)**  
**Post Office Box 464**  
**Duncan, South Carolina 29334, US**

72 Inventor/es:

**RIVETT, JANET, W.;**  
**DAYRIT, RICHARD, M.;**  
**BECKWITH, SCOTT, W.;**  
**SPEER, DREW y**  
**EBNER, CYNTHIA, L.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 637 090 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

Film multicapa de barrera activa al oxígeno que comprende múltiples microcapas

- 5 Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional U.S. nº 61/340,532 presentada el 18 de marzo de 2010.

Antecedentes de la presente invención

- 10 La presente invención se refiere a un tipo de materiales de envasado basado en films poliméricos flexibles. De modo más concreto la presente invención se refiere a films multicapa que incluyen múltiples microcapas con una barrera activa al oxígeno.

- 15 Los films de barrera al oxígeno se han elaborado y utilizado durante varios años para muchas aplicaciones finales de tipo alimentario y no alimentario.

- Un ejemplo de ello es el envasado por moldeo-llenado-sellado vertical (VFFS). Los sistemas VFFS han resultado muy útiles para envasar una gran variedad de productos alimenticios y no alimenticios que se pueden bombear y/o hacer fluir. Un ejemplo de tales sistemas es el sistema de envasado de productos fluidos ONPACK® comercializado por la firma Cryovac/Sealed Air Corporation. El proceso VFFS es conocido de los especialistas en la materia y está descrito por ejemplo en las patentes U.S. nº 4,506,494 (Shimoyama y otros), 4,589,247 (Tsuruta y otros), 4,656,818 (Shimoyama y otros), 4,768,411 (Su), 4,808,010 (Vogan) y 5,467,581 (Everette). Usualmente en un proceso de este tipo se hace avanzar un film termoplástico plano sobre un dispositivo de moldeo para formar un tubo que se sella en dirección longitudinal (vertical) con una rebaba, o por solapamiento, y cuyo fondo se cierra en dirección transversal mediante unas barras selladoras calientes. A través de un tubo central de llenado se introduce en el film tubular ya formado un producto fluido transportable y/o bombeable, que puede ser líquido, semilíquido o pastoso y contener o no partículas. Unos rodillos situados a cierta distancia por encima del fondo sellado aplastan el tubo recién llenado, pinzando las paredes del tubo aplanado. Cuando un tramo de tubo correspondiente a la altura deseada de la bolsa ha pasado a través de los rodillos de apriete, unas barras selladoras calientes que pinzan y cierran el film del tramo intermedio de tubo efectúan un termosellado transversal a lo ancho del tubo aplanado. Una vez retiradas las barras selladoras, el film se mueve hacia abajo hasta entrar en contacto con unas barras fijas provistas de una cuchilla que pinza y corta el film intermedio sellado aproximadamente por la mitad del cierre, de modo que una mitad del sellado queda en la parte superior de un tubo y la otra mitad en la parte inferior del siguiente. Una vez acabada la operación de sellado se separan los rodillos de apriete con el fin de permitir que una nueva carga de producto entre en el tubo aplanado, tras lo cual el proceso antes descrito se repite continuamente produciendo bolsas moldeadas-llenadas-selladas en dirección vertical que tienen un cierre termosellado por el fondo y por la parte superior. El proceso puede ser de dos etapas, de modo que en una etapa del proceso tenga lugar un termosellado transversal y después de ella haya un par de elementos de enfriamiento/mordaza que entren en contacto con el termosellado transversal recién formado para enfriar y consolidar el cierre. En algunos procesos VFFS se efectúa un sellado transversal superior de una primera bolsa y el sellado transversal inferior de la siguiente bolsa, y las bolsas se cortan separándolas entre dos porciones de los cierres transversales, sin necesidad de una etapa adicional para pinzarlas y enfriar y cortar los cierres. Un ejemplo de un aparato para realizar este proceso más simplificado es la máquina envasadora ONPACK® 2002 VFFS comercializada por la firma Cryovac/Sealed Air Corporation.

- 45 La patente U.S. 6,082,025 describe una membrana que incluye un compuesto formado por al menos 10 microcapas, cada una de las cuales tiene un espesor aproximado de 100 µm, y alternando al menos un material de barrera a los gases con al menos un material polimérico. La membrana se puede moldear formando una cámara presurizada o un dispositivo amortiguador.

- 50 La patente WO 00/76765A1 revela un film multicapa formado por una pila de unidades repetidas, las cuales tienen al menos una microcapa extruida de un primer material termoplástico que constituye una barrera contra el oxígeno y un espesor total comprendido entre 10 y 2500 µm.

- 55 La patente WO 2009/095231A2 describe films y láminas multicapa de barrera a los gases, que sirven para envasar y constan de una serie de microcapas formadas por unidades repetidas, cada una de las cuales contiene la secuencia A/B/C, donde A se compone de una (co)poliamida termoplástica, B de un copolímero etileno-alcohol vinílico o de un (co)polímero caracterizado por un bajo OTR (índice de transmisión de oxígeno) y C es una capa opcional formada por una (co)poliamida termoplástica, una capa externa de otros polímeros y una capa de unión entre la capa externa y la serie de microcapas.

- 60 La patente U.S. 2009/0061057A1 se refiere a un film multicapa que incluye una capa de barrera activa al oxígeno, la cual tiene una composición con unas propiedades de captación de oxígeno que se intensifican por irradiación.

- 65 Aunque se han desarrollado films de barrera al oxígeno que sirven para VFFS y otras aplicaciones finales, todavía es necesario mejorar las propiedades de barrera al oxígeno de tales films, sobre todo con el fin de que el film tenga una funcionalidad duradera para la confección de envases cuyo tiempo de almacenamiento deba ser prolongado.



11. la sección de microcapas comprende al menos una microcapa que lleva una barrera activa al oxígeno dentro de una serie de microcapas parcial o totalmente aleatoria.

En un segundo aspecto, un método de elaboración de un film multicapa de barrera al oxígeno, que consiste en:

a. coextruir una serie de microcapas para formar una sección de microcapas, en la cual al menos una de dichas microcapas de la serie incluye una barrera pasiva al oxígeno compuesta por un copolímero de etileno/alcohol, vinílico y al menos otra de las microcapas de la serie incluye una segunda barrera al oxígeno;

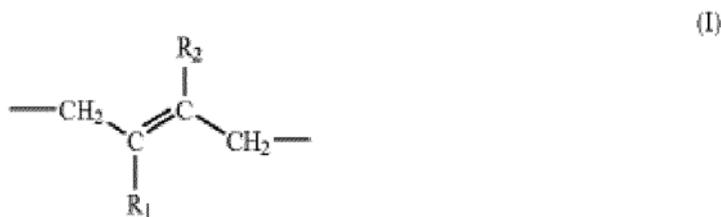
b. extruir una capa masiva, en la cual cada una de las microcapas tiene un espesor inferior al de la capa masiva;

y

c. unir dicha capa masiva con dicha sección de microcapas para formar un film multicapa;

caracterizado porque

i) la segunda barrera al oxígeno comprende una barrera activa al oxígeno formada por un mezcla de una resina termoplástica (a) que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, una sal de metal de transición (b) y un polímero de barrera al oxígeno (c), donde la resina termoplástica (a) lleva al menos una de las unidades representadas por la fórmula (I) y la fórmula (II):



en las cuales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, -COOR<sub>5</sub>, -OCOR<sub>6</sub>, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden formar conjuntamente un anillo por medio de un grupo metileno o un grupo oximetileno, donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido o un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, la sal de metal de transición (b) se elige del grupo constituido por una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso, una sal de cobalto y combinaciones de las mismas, y el polímero de barrera al oxígeno (c) se selecciona del grupo constituido por poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliamida, poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, poli(dicloruro de vinilideno) y sus copolímeros, poli(acrilonitrilo) y sus copolímeros, poli(etileno naftenato) y sus copolímeros, poli(etileno tereftalato) y sus copolímeros, y combinaciones de los mismos.

ii) la capa masiva se extruye dirigiendo un primer polímero a través de una placa distribuidora y sobre un vástago principal conformador; dicha placa distribuidora tiene una entrada y una salida de fluido, la salida de fluido de dicha placa tiene una conexión de flujo con dicho vástago principal conformador y está estructurada de modo que dicho primer polímero se deposite sobre dicho vástago principal conformador constituyendo una capa masiva;

iii) la serie de microcapas se coextruye para formar una sección de microcapas, dirigiendo al menos un segundo polímero a través de un dispositivo montador de microcapas que comprende una serie de placas distribuidoras de microcapas y un vástago conformador de microcapas; cada una de dichas placas de microcapas tiene una entrada y una salida de fluido, la salida de fluido de cada una de dichas placas de microcapas tiene una conexión de flujo con dicho vástago conformador de microcapas y está estructurada para depositar una microcapa de polímero sobre dicho vástago conformador de microcapas; dichas placas de microcapas están dispuestas para establecer un orden prefijado de deposición de las microcapas sobre dicho vástago conformador de microcapas, formando así una masa fluida microlaminada y sustancialmente unificada;

iv) la capa masiva y la sección de microcapas se unen para formar un film multicapa dirigiendo dicha masa fluida microlaminada desde dicho vástago conformador de microcapas hacia dicho vástago principal conformador a fin de fusionar dicha masa fluida microlaminada con dicha capa masiva, formando un film multicapa; y

v) el segundo polímero constituye la segunda barrera al oxígeno.

Opcionalmente, según varias formas de ejecución del segundo aspecto de la presente invención:

1. el film multicapa tiene un espesor comprendido entre 25,4 μm (1 milésima de pulgada) y 508 μm (20 milésimas de pulgada).

2. la sección de microcapas comprende al menos una microcapa formada por una mezcla de una barrera activa al oxígeno y una barrera pasiva al oxígeno, y al menos una microcapa formada por una barrera pasiva al oxígeno.

3. la sección de microcapas comprende una serie repetida de capas representada por la estructura "A/ B", donde "A" representa una microcapa formada por una barrera activa al oxígeno y "B" representa una microcapa formada por una barrera pasiva al oxígeno.

4. la sección de microcapas comprende entre 10 y 3.000 microcapas dispuestas según la secuencia repetida de la anterior forma de ejecución 3.

5. el film multicapa comprende una segunda capa masiva y dicha sección de microcapas está situada entre dicha capa masiva y dicha segunda capa masiva.

6. el film multicapa tiene una contracción libre (ASTM D 2732) a 93°C (200°F) menor del 8% tanto en la dirección longitudinal como en la transversal.

7. el film multicapa tiene una contracción libre (ASTM D 2732) a 93°C (200°F) de al menos un 8% tanto en la dirección longitudinal como en la transversal.

8. la relación del espesor de cualquiera de las microcapas al espesor de la capa masiva está comprendida entre 1:2 y 1:30.000.

9. en su sección de microcapas el film lleva entre 10 y 1.000 microcapas y al menos el 20% de las microcapas comprende una barrera activa al oxígeno.

10. en su sección de microcapas el film lleva entre 10 y 1.000 microcapas y al menos el 50% de las microcapas comprende una barrera activa al oxígeno.

11. la sección de microcapas comprende al menos una microcapa que lleva una barrera activa al oxígeno dentro de una serie de microcapas parcial o totalmente aleatoria.

Estos y otros aspectos y características de la presente invención pueden entenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y a las figuras anexas.

#### Descripción breve de las figuras

FIG. 1: vista esquemática de un sistema 10, según la presente invención, para coextruir un film multicapa;

FIG. 2: vista en sección de la matriz 12 representada en la FIG. 1;

FIG. 3: vista en planta de las placas de microcapas 48 en la matriz 12;

FIG. 4: vista en sección de la placa de microcapas 48 a lo largo de la línea 4-4 de la FIG. 3;

FIG. 5: vista en sección ampliada de la matriz 12, que muestra los flujos combinados a partir de las placas de microcapas 48 y de las placas distribuidoras 32;

FIG. 6: vista en sección de un film multicapa de barrera activa al oxígeno que puede producirse mediante la matriz 12 representada en la FIG. 2; y

FIG. 7: vista en sección de un film multicapa alternativo de barrera activa al oxígeno que puede producirse mediante la matriz 12 representada en la FIG. 2.

#### Definiciones

"Barrera activa al oxígeno" ("BAO") se refiere aquí a una composición constituida por una mezcla de una resina termoplástica (a) que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, una sal de metal de transición (b) y un polímero de barrera al oxígeno (c). En algunas formas de ejecución la composición de barrera activa al oxígeno también puede incluir un compatibilizador (d). El polímero de barrera al oxígeno puede constituir aproximadamente el 70 hasta 99% en peso de la composición y la resina termoplástica que tiene dobles enlaces carbono-carbono constituye normalmente un 1 hasta un 30% en peso de la parte polimérica de la composición. Si hay un compatibilizador, su contenido es normalmente de un 0,1 hasta un 29% en peso de toda la parte polimérica de la composición. Las composiciones que llevan una microcapa de barrera activa al oxígeno se tratan más adelante con mayor detalle.

"Aséptico" se refiere aquí a un proceso en el cual un recipiente o material de envasado esterilizado - como p.ej. una bolsa prefabricada o una bolsa formada en un proceso de moldeo-llenado-sellado vertical - se llena en un entorno higiénico con un producto alimenticio esterilizado. Así el producto alimenticio se hace estable al almacenamiento en condiciones normales, sin necesidad de refrigeración. "Aséptico" también se emplea aquí para referirse al envase lleno y cerrado resultante. El envase o el material de envasado y el producto alimenticio se esterilizan normalmente por separado antes del llenado.

"Copolímero de etileno/alfa-olefina" (EAO) se refiere aquí a los copolímeros de etileno con uno o más monómeros escogidos entre alfa-olefinas C<sub>3</sub> hasta C<sub>10</sub> tales como propeno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., de modo que las moléculas de los copolímeros llevan cadenas poliméricas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadenas laterales surgiendo de la alfa-olefina reaccionada con etileno. Esta estructura molecular debe compararse con la de los polietilenos convencionales de alta presión y baja o media densidad, los cuales son muy ramificados respecto a los EAO, pues contienen cadenas laterales largas y cortas. Los EAO incluyen materiales heterogéneos tales como polietileno lineal de media densidad (LMDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE), por ejemplo las resinas DOWLEX® y ATTANE® suministradas por Dow, y las resinas SCORENE® suministradas por Exxon, así como los copolímeros lineales homogéneos de etileno/alfa-olefina (HEAO), por ejemplo las resinas TAFMER® suministradas por Mitsui Petrochemical Corporation, las resinas EXACT® y EXCEED® suministradas por Exxon, las resinas ramificadas con cadenas largas (HEAO) AFFINITY® y

ELITE® suministradas por la firma Dow Chemical Company, las resinas ENGAGE® suministradas por DuPont Dow Elastomers y las resinas SURPASS® suministradas por Nova Chemicals.

5 “Homopolímero o copolímero de etileno” se refiere aquí a homopolímeros de etileno tales como los de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno/alfa-olefina como los definidos aquí, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/ácido (met)acrílico o resinas ionoméricas.

10 “Copolímero de etileno/alcohol vinílico” (EVOH) se refiere aquí a un copolímero de etileno compuesto por unidades repetidas de etileno y alcohol vinílico, que suele obtenerse hidrolizando un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Tal como se usa aquí “EVOH” no incluye, y excluye concretamente, un fragmento captador de oxígeno o una resina termoplástica que tenga dobles enlaces carbono-carbono.

“Polietileno de alta densidad” es un homopolímero o copolímero de etileno con una densidad de 0,940 g/cc o mayor.

15 “Interna” se refiere aquí a una capa unida por sus dos superficies principales con otra capa.

“Olefínico” y similar se refiere aquí a un polímero o copolímero derivado, al menos parcialmente, de un monómero olefínico.

20 “OTR” se refiere al índice de transmisión de oxígeno, tal como se define aquí.

25 “Polímero de barrera al oxígeno” se refiere aquí a un material polimérico cuya permeabilidad al oxígeno es inferior a 500 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> • día • atmósfera (determinada a 25,4 mm (1 milésima de pulgada) de espesor y a 25°C según la norma ASTM D3985), tal como inferior a 100, inferior a 50 e inferior a 25 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> • día • atmósfera, como por ejemplo inferior a 10, inferior a 5 e inferior a 1 cm<sup>3</sup> de O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> • día • atmósfera. Como ejemplos de estos materiales poliméricos cabe citar los copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), el poli(dicloruro de vinilideno) (PVDC), los copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, la poliamida, la poliamida amorfa y el poliéster.

30 “Barrera pasiva al oxígeno” se refiere aquí a un polímero de barrera al oxígeno como el definido anteriormente y a uno que no incluye, y excluye específicamente, un fragmento captador de oxígeno o una resina termoplástica que tenga dobles enlaces carbono-carbono.

35 “Poliamida” se refiere aquí a polímeros que tienen enlaces amido a lo largo de la cadena molecular y preferiblemente a poliamidas sintéticas tales como los nylons.

“Polímero” y similar significa un homopolímero, pero también los copolímeros del mismo, incluyendo bispolímeros, terpolímeros, etc.

40 “Polipropileno” (PP) es un homopolímero o copolímero de propileno que contiene más del 50 por ciento en moles de propileno y se prepara por medio de iniciadores heterogéneos convencionales del tipo Ziegler-Natta o por catálisis de sitio único. Los copolímeros de propileno suelen prepararse con etileno o buteno como comonómeros.

Todos los porcentajes citados aquí para las composiciones están basados “en peso”, a no ser que se indique otra cosa; exceptuando los porcentajes de las composiciones de EVOH, cuyo contenido de etileno se indica en % molar.

45 Descripción detallada de la presente invención

50 La fig. 1 ilustra esquemáticamente un sistema 10 conforme a la presente invención para coextruir una serie de capas fluidas. Dichas capas fluidas se componen normalmente de capas poliméricas fluidificadas que se encuentran en un estado fluido por el hecho estar fundidas, es decir mantenidas a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero o polímeros utilizados en cada capa. La solicitud de patente conexas pendiente US n° 12/284510, registrada el 23 de septiembre de 2008, titulada “Die, System, and Method for Coextruding a Plurality of Fluid Layers” [*Matriz, sistema y método para coextruir múltiples capas fluidas*] y asignada a un cesionario común con la presente solicitud, revela un sistema que produce un film con microcapas.

55 El sistema 10 incluye en general una matriz 12 y una o más extrusoras 14a y 14b en conexión fluida con la matriz 12 para suministrar uno o más polímeros fluidificados a la matriz. Como es usual, los materiales poliméricos se pueden suministrar en estado sólido a las extrusoras 14a, b, p.ej. en forma de gránulos o escamas, desde las respectivas tolvas 16a, b. Las extrusoras 14a, b se mantienen a una temperatura suficiente para fundir el polímero sólido y los husillos dentro de las extrusoras (no representados) mueven el polímero fundido hacia la matriz 12, a través de las respectivas tuberías 18a, b. Como se explicará más adelante con mayor detalle, dentro de la matriz 12 el polímero fundido se convierte en capas delgadas de film y cada una de ellas se superpone y combina con las demás, y todas juntas son expelidas de la matriz por el extremo de descarga 20, es decir “coextruidas”, formando un film multicapa tubular 22. Al salir de la matriz 12 por el extremo de descarga 20, el film multicapa tubular 22 queda expuesto al aire ambiental o a un entorno similar que tiene una temperatura suficientemente baja para que el polímero fundido con el cual se forma el film pase de un estado líquido a un estado sólido. El film se puede enfriar/templar adicionalmente

instalando un baño líquido de enfriamiento rápido (no representado) y haciendo pasar luego el film a través de dicho baño. El film tubular 22 solidificado se pliega mediante un dispositivo de confluencia 24, p.ej. una guía en forma de V como la representada, que puede contener una serie de rodillos para facilitar el paso del film 22 a su través. Puede emplearse un par de rodillos motrices contrarrotativos 25a, b como los representados para estirar el film 22 a través del dispositivo de confluencia 24. Luego el film tubular 22 plegado resultante se puede arrollar sobre un cilindro 26 usando un dispositivo devanador de films 28 como el representado. Después el film 22 arrollado sobre el cilindro 26 se puede desenrollar para utilizarlo, p.ej. como film de envasado, o para seguir procesándolo, p.ej. orientándolo por alargamiento, irradiándolo o tratándolo mediante otras técnicas convencionales de procesamiento de films que se usan para impartir las propiedades deseadas que requieren aquellas aplicaciones finales a las cuales se destina el film.

La matriz 12 se describe a continuación con mayor detalle, haciendo referencia a la fig. 2. Tal como se ha indicado arriba, la matriz 12 está adaptada para coextruir una serie de capas fluidas y en general incluye un vástago principal conformador 30, una o más placas distribuidoras 32 y un dispositivo montador de microcapas 34. En la matriz aquí ilustrada se incluyen cinco placas distribuidoras 32 señaladas respectivamente con los números 32a-e. Si se desea, puede incluirse un número mayor o menor de placas distribuidoras 32. El número de placas distribuidoras 32 en la matriz 12 puede variar p.ej. de una hasta veinte o incluso más de veinte, si se desea.

Cada una de las placas distribuidoras 32 tiene una entrada de fluido 36 y una salida de fluido 38 (la entrada de fluido solo está representada en la placa 32a). La salida de fluido 38 de cada placa distribuidora 32 tiene conexión fluida con el vástago principal conformador 30 y está estructurada para depositar una capa de fluido sobre el vástago principal conformador. Las placas distribuidoras 32 pueden estar construidas del modo descrito en la patente U.S. nº 5,076,776. Tal como se describe en dicha patente, las placas distribuidoras 32 pueden tener uno o más canales 40 en forma espiral para dirigir el fluido desde la entrada 36 hacia el vástago principal conformador 30, a través de la salida de fluido 38. A medida que el fluido avanza por el canal 40, éste se vuelve progresivamente menos profundo y por tanto el fluido es forzado a adquirir un perfil cada vez más delgado. La salida de fluido 38 presenta en general un paso bastante estrecho, por lo cual el fluido procedente de la placa tiene un espesor final deseado que corresponde al espesor de la salida de fluido 38. También se pueden emplear canales con otra configuración, p.ej. en forma de toroide, de toroide asimétrico, como se revela p.ej. en la patente U.S. nº 4,832,589; en forma de corazón; en forma helicoidal, p.ej. sobre una placa de forma cónica como la revelada en la patente U.S. nº 6,409,953, etc. El canal o los canales pueden tener una sección transversal semicircular o semioval, como la representada, o bien una forma más completa, por ejemplo una sección transversal oval o circular.

Las placas distribuidoras 32 pueden tener en general una configuración anular, de manera que la salida de fluido 38 forme una estructura globalmente parecida a un anillo, que obligue al fluido a adquirir dicha forma al pasar a través de la placa. Esta estructura de tipo anular de la salida de fluido 38, combinada con su proximidad al vástago principal conformador 30, hace que el fluido procedente de la placa 32 adquiera una forma cilíndrica al depositarse sobre el vástago 30. Por tanto cada flujo de fluido procedente de la respectiva placa distribuidora 32 forma una capa "masiva" cilíndrica distinta sobre el vástago principal conformador 30, es decir, unas capas que tienen mayor volumen - p.ej. espesor - que las formadas a partir del dispositivo montador de microcapas 34 (descrito más adelante).

Las salidas de fluido 38 de las placas distribuidoras 32 están distanciadas del vástago principal conformador 30 para formar un conducto anular 42. Esta distancia es suficiente para alojar el volumen de las capas concéntricas de fluido que fluyen a lo largo del vástago conformador 30.

El orden en que las placas distribuidoras 32 están dispuestas en la matriz 12 determina el orden en el cual las capas masivas fluidificadas se depositan sobre el vástago principal conformador 30. Por ejemplo, si todas las cinco placas distribuidoras 32a-e se abastecen con fluido, el fluido procedente de la placa 32a será el primero en ser depositado sobre el vástago principal conformador 30 y por lo tanto dicho fluido estará en contacto directo con el vástago 30. La siguiente capa masiva depositada sobre el vástago conformador vendría de la placa distribuidora 32b. Esta capa se depositará sobre la capa de fluido procedente de la placa 32a. A continuación el fluido procedente de la placa 32c se depositará encima de la capa masiva procedente de la placa 32b. Si en la matriz no hubiera el dispositivo montador de microcapas 34, la siguiente capa masiva en depositarse vendría de la placa distribuidora 32d y se extendería por encima de la capa masiva procedente de la placa 32c. Al final la última, y por lo tanto la capa masiva más externa en depositarse, vendría de la placa 32e. En este ejemplo (ignorando de nuevo el dispositivo montador de microcapas 34) el film tubular resultante 22 que saldría de la matriz tendría cinco capas masivas distintas dispuestas como cinco cilindros concéntricos unidos entre sí.

Por consiguiente puede apreciarse que las capas de fluido procedentes de las placas distribuidoras 32 se depositan sobre el vástago principal conformador 30 directa (primera capa en ser depositada, p.ej. desde la placa distribuidora 32a) o indirectamente (segunda y subsiguientes capas, p.ej. desde las placas distribuidoras 32b-e).

Como se ha indicado arriba, el film multicapa 22 sale de la matriz 12 por el extremo de descarga 20. Por lo tanto el extremo de descarga 20 puede incluir una abertura anular de descarga 44 para permitir el paso del film tubular 22 hacia fuera de la matriz. La estructura de la matriz en el extremo de descarga 20 que forma dicha abertura anular se puede designar como "labio de la matriz". Tal como está representado, el diámetro de la abertura anular de descarga 44 puede ser mayor que el del conducto anular 42, p.ej. para incrementar el diámetro del film tubular 22 hasta una

medida deseada. Esto tiene el efecto de disminuir el espesor de cada una de las capas concéntricas que constituyen el film tubular 22, es decir, el espesor de dichas capas durante su tiempo de permanencia en el conducto anular 42. Como alternativa, el diámetro de la abertura anular de descarga 44 puede ser menor que el del conducto anular 42.

5 El dispositivo montador de microcapas 34 comprende en general un vástago conformador de microcapas 46 y una serie de placas distribuidoras de microcapas 48. En la forma de ejecución aquí ilustrada se muestran quince placas distribuidoras de microcapas 48a-o. Si se desea puede incluirse un número mayor o menor de placas distribuidoras de microcapas 48. El número de placas distribuidoras de microcapas 48 en el dispositivo montador de microcapas 34 puede variar, p.ej. desde una hasta 3.000, desde 10 hasta 1.000 o desde 15 hasta 500 capas. En muchas formas de ejecución de la presente invención, sobre todo para las que pueden realizarse usando la tecnología revelada en la solicitud de patente conexa pendiente US nº 12/284510, el número de placas distribuidoras de microcapas 48 en el dispositivo montador de microcapas 34 puede ser al menos de 5, p.ej. 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 hasta 200, etc., o cualquier número de placas comprendido entre dichos números. En otras formas de ejecución de la presente invención, en particular para las que pueden realizarse usando la tecnología multiplicadora disponible en Extrusion Dies Industries LLC (EDI) y revelada aquí para algunos de los ejemplos de film, el número de placas distribuidoras de microcapas 48 en el dispositivo montador de microcapas 34 puede ser al menos de 10, p.ej. 100, 500, 1.000, 1.500, 2.000 o cualquier número de placas comprendido entre dichos números.

20 Cada una de las placas de microcapas 48 tiene una entrada de fluido 50 y una salida de fluido 52. La salida de fluido 52 de cada placa de microcapas 48 tiene conexión fluida con el vástago conformador de microcapas 46 y está estructurada para depositar una microcapa de fluido sobre el vástago conformador de microcapas. Análogamente a las placas distribuidoras 32, las placas de microcapas 48 también se pueden construir tal como está descrito en la patente U.S. nº 5,076,776 anteriormente incorporada.

25 Por ejemplo, tal como se representan en la fig.3, las placas de microcapas 48 pueden tener un canal de flujo 54 en forma de espiral alimentado con fluido por la entrada 50. Como alternativa pueden usarse dos o más canales de flujo en la placa 48, los cuales se pueden alimentar desde entradas de fluido separadas o desde una sola. También se pueden usar canales con otra configuración, p.ej. en forma de toroide, de toroide asimétrico, como se revela p.ej. en la patente U.S. nº 4,832,589; en forma de corazón; en forma helicoidal, p.ej. sobre una placa de forma cónica como la revelada en la patente U.S. nº 6,409,953, etc. El canal o los canales pueden tener una sección transversal semicircular o semioval, como la representada, o bien una forma más completa, por ejemplo una sección transversal oval o circular.

35 Independientemente de la configuración o modelo particular elegido para el canal o canales de flujo 54, su función es la de conectar la(s) entrada(s) de fluido 50 con la salida de fluido 52 de manera que el flujo de fluido a través del dispositivo montador de microcapas 34 pase de ser un flujo axial, parecido a una corriente general, a un flujo radial convergente en forma de film, hacia el vástago conformador de microcapas 46. La placa de microcapas 48 ilustrada en la fig.3 puede cumplir esta función de dos maneras. En primer lugar las espirales del canal 54, dirigidas hacia el interior y el centro de la placa, conducen el fluido desde la entrada 50 situada cerca de la periferia de la placa hacia la salida de fluido 52 situada cerca del centro de la placa. En segundo lugar el canal 54 se puede moldear de forma que tenga una profundidad decreciente hacia la salida de fluido 52. Esto produce el efecto de que parte del fluido que pasa a través del canal 54 rebosa y siga fluyendo en dirección radial hacia dentro, hasta la salida de fluido 52, en forma de un flujo relativamente plano de tipo laminar. Este flujo radial hacia dentro puede tener lugar en zonas de rebose 53 situadas entre las secciones de la espiral del canal 54 separadas entre sí. Tal como se representan en la fig.4, las zonas de rebose 53 pueden estar formadas como secciones ahuecadas en la placa 48, es decir deprimidas respecto al espesor de la zona no ahuecada 55 en la periferia de la placa. Tal como se representan en la fig.3, las zonas de rebose 53 pueden empezar en el rebaje 57 y p.ej. hacia dentro de la espiral, hasta la salida de fluido 52, entre las espirales del canal 54. La zona periférica no ahuecada 55 se apoya contra la placa o contra otra estructura por encima de la placa, como se muestra p.ej. en las figs. 2 y 5, evitando que el fluido sobresalga de la periferia de la placa. De esta manera la zona periférica no ahuecada 55 obliga al fluido a entrar en la placa fluyendo radialmente hacia dentro y hasta la salida de fluido 52. Por tanto el rebaje 57 representa una línea o zona de demarcación entre la zona periférica 55 "sin flujo" y las zonas de "flujo" 53 y 54. El fluido que queda en el canal 54 y alcanza el extremo 56 del canal fluye directamente hacia la salida de fluido 52.

55 La salida de fluido 52 ofrece en general un paso relativamente estrecho al flujo y en general determina el espesor de la microcapa que fluye fuera de la placa de microcapas 48. El espesor a la salida del fluido 52 y por tanto el espesor de la microcapa que fluye a través de ella se puede determinar, p.ej., mediante el espaciado entre la superficie de la placa a la salida 52 y la base de la placa u otra estructura (p.ej. el colector 76 o 78) inmediatamente por encima de la superficie de la placa a la salida 52.

60 Siguiendo con la referencia a las figs. 2-3, cada una de las placas distribuidoras de microcapas 48 puede tener un orificio 58 que atraviese la placa. El orificio 58 puede estar situado sustancialmente en el centro de cada placa de microcapas 48, siendo la salida de fluido 52 de cada placa adyacente a dicho orificio 58. De esta manera el vástago conformador de microcapas 46 puede prolongarse a través del orificio 58 de cada una de las placas distribuidoras de microcapas 48. Gracias a esta configuración, las placas distribuidoras de microcapas 48 pueden tener en general una forma anular, con lo cual la salida de fluido 52 forma una estructura global similar a un anillo que obliga al fluido

a atravesar la placa para salir de ella siguiendo un patrón de flujo radialmente convergente, de tipo anular. Este tipo de estructura anular de la salida de fluido 52, junto con su proximidad al vástago conformador de microcapas 46, hace que el fluido saliente de las placas de microcapas 48 adquiera una forma cilíndrica cuando se deposita sobre el vástago de microcapas 46. Por tanto cada flujo de fluido procedente de las placas distribuidoras de microcapas 48 deposita una microcapa cilíndrica distinta sobre el vástago conformador de microcapas 46.

Las placas de microcapas 48 se pueden disponer de manera que las microcapas se depositen siguiendo un orden prefijado sobre el vástago conformador de microcapas 46. Por ejemplo, si todas las quince placas distribuidoras de microcapas 48a-o se abastecen con fluido, primero se depositará sobre el vástago conformador de microcapas 46 una microcapa de fluido procedente de la placa 48a y por lo tanto dicha microcapa estará en contacto directo con el vástago 46. La siguiente microcapa depositada sobre el vástago conformador vendría de la placa de microcapas 48b. Esta microcapa se depositará sobre la microcapa procedente de la placa 48a. Luego el fluido procedente de la placa de microcapas 48c se depositará encima de la microcapa procedente de la placa 48b, etc. Al final la última, y por lo tanto la microcapa más externa en depositarse, procede de la placa 48o. De esta manera las microcapas se depositan sobre el vástago conformador de microcapas 46 formando una masa fluida 60 sustancialmente unificada y microlaminada (véase fig. 5). Según este ejemplo, dicha masa fluida microlaminada 60 comprendería hasta quince microcapas distintas de forma cilíndrica (en el extremo distal del vástago 46) unidas concéntricamente y fluyendo juntas en un orden predeterminado (basado en la ordenación de las placas de microcapas 48a-o) sobre el vástago conformador de microcapas 46.

Por tanto puede apreciarse que las capas de fluido procedentes de las placas distribuidoras de microcapas 48 se depositan sobre el vástago conformador de microcapas 46 directa (primera capa en ser depositada, p.ej. desde la placa de microcapas 48a) o indirectamente (segunda y subsiguientes capas, p.ej. desde las placas de microcapas 48b-o). Los orificios 58 de cada una de las placas de microcapas 48 tienen un diámetro bastante amplio con el fin de distanciar las salidas de fluido 52 de las placas de microcapas 48 respecto al vástago conformador de microcapas 46 en medida suficiente para permitir la formación de un conducto anular 62 por el que pasen las microcapas (fig. 2). Es preferible que dicha distancia sea suficiente para alojar el volumen de las microcapas concéntricas que fluyen a lo largo del vástago de microcapas 46.

El vástago conformador de microcapas 46 tiene enlace fluido con el vástago principal conformador 30, de modo que la masa fluida microlaminada 60 fluye desde el vástago conformador de microcapas 46 sobre el vástago principal conformador 30. Esto puede verse en la fig. 5, en la cual se muestra la masa fluida microlaminada 60 procedente del dispositivo montador de microcapas 34 fluyendo desde el vástago conformador de microcapas 46 sobre el vástago principal conformador 30. La conexión fluida entre el vástago de microcapas 46 y el vástago principal 30 se puede obtener incluyendo en la matriz 12 una brecha de transferencia 64 entre el conducto anular 62 para el vástago de microcapas 46 y el conducto anular 42 para el vástago principal 30 (véase asimismo la fig. 7). Esta brecha de transferencia 64 permite que la masa fluida microlaminada 60 fluya fuera del conducto anular 62 hacia el conducto anular 42 para el vástago principal 30. De esta manera las microcapas procedentes de las placas de microcapas 48 se introducen como una masa unificada en el flujo volumétrico generalmente más amplio de las capas de fluido más gruesas procedentes de las placas distribuidoras 32.

El vástago conformador de microcapas 46 permite que las microcapas procedentes de las placas 48 se junten en la masa fluida microlaminada 60 con bastante suavidad, es decir, sin estar sometidas a las fuerzas de cizalladura más potentes de las capas masivas más gruesas que proceden de las placas distribuidoras 32. Cuando las microcapas se juntan en la masa fluida unificada 60 sobre el vástago 46, las inestabilidades de flujo interfacial debidas a la unión de cada capa sobre la masa fluida 60 se minimizan porque todas las microcapas tienen un nivel de espesor similar, es decir en comparación con el mayor espesor de las capas masivas fluidas procedentes de las placas distribuidoras 32. Cuando está completamente formada, la masa fluida 60 se incorpora al flujo de las capas masivas más gruesas procedentes de las placas distribuidoras 32 sobre el vástago principal 30 a un caudal másico que se aproxima más al de dichas capas más gruesas, aumentando así la capacidad de las microcapas de la masa fluida 60 para retener su integridad física y sus propiedades físicas independientes.

Tal como muestra la fig. 2, el vástago principal conformador 30 y el vástago conformador de microcapas 46 pueden estar alineados entre sí de manera sustancialmente coaxial en la matriz 12, siendo p.ej. el vástago conformador de microcapas 46 externo respecto al vástago principal conformador 30. Esta construcción confiere una configuración relativamente compacta a la matriz 12, que puede ser muy ventajosa teniendo en cuenta las estrictas restricciones de espacio que existen en el entorno operativo de muchos sistemas comerciales de coextrusión.

Esta construcción también permite montar la matriz 12 con varias configuraciones diferentes, para producir un film coextruido que tenga una combinación deseada de capas masivas y microcapas. Así, por ejemplo, una o más placas distribuidoras 32 pueden encontrarse antes del dispositivo montador de microcapas 34. En esta forma de ejecución las capas masivas fluidificadas procedentes de dichas placas distribuidoras ubicadas antes del dispositivo montador se depositan sobre el vástago principal conformador 30 antes que la masa fluida microlaminada 60 se deposite sobre el mismo vástago. En la fig. 2 puede verse que las placas distribuidoras 32a-c se encuentran en la matriz 12 antes del dispositivo montador de microcapas 34. Por lo tanto, las capas masivas de fluido 65 procedentes de dichas placas distribuidoras 32a-c anteriores al dispositivo montador se interponen entre la masa fluida microlaminada 60 y

el vástago principal conformador 30 (véase fig. 5).

Como alternativa el dispositivo montador de microcapas 34 puede encontrarse antes de las placas distribuidoras 32, es decir, en esta otra forma de ejecución las placas distribuidoras pueden hallarse después del dispositivo montador de microcapas 34. Por lo tanto, las microcapas procedentes del dispositivo montador de microcapas 34, es decir la masa fluida microlaminada 60, puede depositarse sobre el vástago principal conformador 30 antes que las capas masivas de fluido procedentes de las placas distribuidoras 32 situadas más abajo. En la fig. 2 puede verse que el dispositivo montador de microcapas 34 se encuentra en la matriz 12 antes de las placas distribuidoras 32d-e. Así, tal como muestra la fig. 5, la masa fluida microlaminada 60 se interpone entre la(s) capa(s) masiva(s) de fluido (70) procedente(s) de dichas placas distribuidoras 32d-e y el vástago principal conformador 30.

Tal como está representado en la fig. 2, el dispositivo montador de microcapas 34 también se puede situar entre una o más placas distribuidoras anteriores, p.ej. las placas 32a-c, y una o más placas distribuidoras posteriores, p.ej. las placas 32d-e. En esta forma de ejecución el o los fluidos procedentes de las placas anteriores 32a-c se depositan antes sobre el vástago principal conformador 30, luego se deposita la masa fluida microlaminada 60 procedente del dispositivo montador de microcapas 34 y después el o los fluidos procedentes de las placas posteriores 32d-e. En el film multicapa resultante las microcapas procedentes del dispositivo montador de microcapas 34 están emparedadas entre las capas masivas más gruesas procedentes de las placas distribuidoras anteriores 32a-c y posteriores 32d-e.

Todas las placas de microcapas 48 tienen individualmente un espesor inferior al de las placas distribuidoras 32. Así, por ejemplo, las placas distribuidoras 32 pueden tener un espesor  $T_1$  (véase fig. 5) comprendido aproximadamente entre 1,27 cm (0,5 pulgadas) y 5,08 cm (2 pulgadas). Las placas distribuidoras de microcapas 48 pueden tener un espesor  $T_2$  comprendido aproximadamente entre 0,25 cm (0,1 pulgadas) y 1,27 cm (0,5 pulgadas). Estos intervalos de espesor no pretenden en absoluto ser limitativos, sino solo ilustrativos de ejemplos típicos. Ni todas las placas distribuidoras 32 ni todas las placas de microcapas 48 tendrán necesariamente igual espesor. Por ejemplo, la placa de microcapas 48o, la más posterior de las placas de microcapas en el dispositivo montador de microcapas 34, puede ser más gruesa que las demás placas de microcapas, a fin de prever una superficie de contacto oblicua 66 que puede utilizarse para facilitar la transferencia de la masa fluida microlaminada 60 a través de la brecha anular 64 hacia el vástago principal conformador 30.

Como también muestra la fig. 5, cada una de las microcapas que fluyen fuera de las placas 48 tiene un espesor "M" que corresponde al espesor de la salida de fluido 52, de la cual sale cada microcapa. Las microcapas que fluyen desde las placas de microcapas 48 están representadas esquemáticamente en la fig. 5 por las flechas fantasma 68.

De manera similar, cada una de las capas masivas relativamente gruesas que fluyen fuera de las placas 32 tiene un espesor "D" que corresponde al espesor de la salida de fluido 38, de la cual sale cada una de dichas capas (véase fig. 5). Las capas más gruesas/masivas que fluyen desde las placas distribuidoras 32 están representadas esquemáticamente en la fig. 5 por las flechas fantasma 70.

En general el espesor M de las microcapas será inferior al espesor D de las capas masivas procedentes de las placas distribuidoras 32. Cuanto más delgadas son dichas microcapas respecto a las capas masivas procedentes de las placas distribuidoras 32, más microcapas de este tipo se pueden incluir en un film multicapa para un determinado espesor global de film. Cada placa de microcapas 48 puede tener cualquier espesor M adecuado. Como ejemplo, sin pretensión de exclusividad, M puede estar comprendido aproximadamente entre 0,025 y 254  $\mu\text{m}$  (0,0001 hasta 10 milésimas de pulgada). El espesor D puede tener cualquier valor idóneo. Como ejemplo no limitativo, el espesor D resultante de cada placa distribuidora 32 puede estar comprendido aproximadamente entre 381  $\mu\text{m}$  (15 milésimas de pulgada) y 508  $\mu\text{m}$  (20 milésimas de pulgada).

En general la relación M:D puede estar comprendida aproximadamente entre 1:1,1 y 1:30.000, p.ej. entre 1:5 y 1:20.000, 1:10 y 1:10.000, 1:20 y 1:5.000, 1:30 y 1:1.000, 1:50 y 1:500 o cualquier otro intervalo de relaciones dentro los anteriormente citados. El espesor M de las microcapas 68 que fluyen desde las placas de microcapas 48 puede ser igual o distinto, para obtener la distribución deseada de espesores de capa en la sección de microcapas del film resultante. De manera análoga, el espesor D de las capas masivas más gruesas 70 que fluyen desde las placas distribuidoras 32 puede ser igual o distinto, para obtener la distribución deseada de espesores de capa en la sección o secciones de capas masivas del film resultante.

Los espesores de capa M y D cambian típicamente a medida que el fluido atraviesa la matriz, p.ej. si el tubo de fusión se expande en la abertura anular de descarga 44, tal como está representado en la fig. 2, y/o al continuar más abajo el proceso del film tubular, p.ej. estirando, orientando o expandiendo de otra manera el tubo para conseguir un espesor final de film deseado y/o para impartir propiedades deseadas al film. El caudal de los fluidos a través de las placas también tendrá un efecto sobre el espesor final de las correspondientes capas del film.

Tal como se ha descrito arriba, las placas distribuidoras 32 y las placas de microcapas 48 tienen preferiblemente una configuración anular, de manera que el vástago principal conformador 30 y el vástago de microcapas 46 atraviesan el centro de las placas para recibir el fluido conducido hacia ellas. El fluido puede ser suministrado por extrusoras tales como las extrusoras 14a, b. El fluido se puede dirigir hacia la matriz 12 a través de los conductos verticales 72,

que lo reciben de las tuberías de alimentación 18 y lo llevan hacia las placas 32 y 48. Para ello las placas pueden tener uno o más agujeros pasantes 74, p.ej. cerca de la periferia de la placa, tal como se ve en la fig. 3, los cuales pueden estar alineados para constituir conductos verticales 72 por donde el fluido se dirija hacia abajo a una o más placas.

5 Aunque en la fig. 3 se muestran tres agujeros pasantes 74, si es preciso se pueden usar un mayor o menor número de ellos, p.ej. dependiendo del número de extrusoras utilizadas. En general se puede utilizar un conducto vertical 72 para cada extrusora 14 que suministra fluido a la matriz 12. Las extrusoras 14 se pueden disponer alrededor de la circunferencia de la matriz, p.ej. como los radios de una rueda que convergen en el cubo, en la posición de cual está situada la matriz.

10 Haciendo referencia a la fig. 2, la matriz 12 puede incluir un colector principal 76 para recibir el fluido procedente de las extrusoras 14 a través de las tuberías de alimentación 18 y dirigirlo luego hacia un determinado conducto vertical 72 con el fin de abastecer de fluido la(s) placa(s) distribuidora(s) 32 y/o la(s) placa(s) de microcapas 48 indicadas. El dispositivo montador de microcapas 34 puede incluir opcionalmente un colector de microcapas 78 para recibir fluido directamente de una o más extrusoras adicionales 80 a través de la tubería de alimentación 82 (representada en la fig. 1 por una línea fantasma).

15 En el ejemplo representado en las figs. 1-2, la extrusora 14b suministra un fluido, p.ej. un primer polímero fundido, directamente a la entrada de fluido 36 de la placa distribuidora 32a, a través de la tubería 18b y del colector principal 76. Según esta forma de ejecución representada, la placa distribuidora 32a recibe todo el producto procedente de la extrusora 14b, es decir que las placas restantes y las placas de microcapas en la matriz 12 son abastecidas, si cabe, desde otras extrusoras. Como alternativa, la entrada de fluido 36 de la placa distribuidora 32a se puede configurar de modo que incluya una abertura de salida para que una parte del fluido recibido pueda atravesar una o más placas adicionales, p.ej. placas distribuidoras 32 y/o placas de microcapas 48 situadas tras la placa distribuidora 32a.

20 Por ejemplo, tal como se ve en las figs. 3-4 respecto a la placa de microcapas 48 representada, se puede formar una abertura de salida 84 en la base de la entrada de fluido 50 de la placa. Esta abertura de salida 84 permite dividir el flujo de fluido aportado a la placa 48: una parte del fluido va hacia el canal 54 y el fluido restante atraviesa la placa para llegar a una o más placas adicionales 48 y/o 32 situadas más abajo. En la base de la entrada de fluido 36 de una placa distribuidora 32 se puede incluir una abertura de salida similar. El paso de fluido a través de la abertura de salida 84 (o a través de una abertura de salida similar en una placa distribuidora 32) puede realizarse por un agujero pasante 74 en una placa adyacente (véase fig. 5) o por otros medios, p.ej. una placa suministradora de flujo lateral, a fin de dirigir el fluido en dirección axial, radial y/o tangencial a través de la matriz 12, según sea necesario para alcanzar su destinación prevista.

25 Las placas distribuidoras 32b-c son abastecidas de fluido por la(s) extrusora(s) y la(s) tubería(s) de alimentación y/o agujeros pasantes no representadas en la fig. 2. En la fig. 5 se representa el flujo del fluido masivo procedente de las placas distribuidoras 32a-c a lo largo del vástago principal conformador 30, tal como está señalado por el número de referencia 65.

30 Tal como se representa en las figs. 1-2, el dispositivo montador de microcapas 34 es abastecido de fluido por las extrusoras 14a y 80. En concreto las placas de microcapas 48a, c, e, g, i, k, m y o son alimentadas a través de la tubería 18a y del tubo y/o conducto vertical 72. Las placas de microcapas 48b, d, f, h, j, l y n reciben el fluido desde la extrusora 80 a través de la tubería de alimentación 82 y un conducto vertical 86. En la forma de ejecución ilustrada el conducto vertical 86 parte del colector de microcapas 78 y distribuye fluido solo dentro del dispositivo montador de microcapas 34. En cambio el conducto vertical 72 parte del colector 76, atraviesa las placas distribuidoras 32a-c (por los agujeros pasantes 74 en dichas placas), después se prolonga a través del colector 78 por el paso 79 del mismo, antes de llegar finalmente a la placa de microcapas 48a.

35 El fluido procedente de la extrusora 14a y del conducto vertical 72 penetra en la placa de microcapas 48a por la entrada de fluido 50. Parte del fluido pasa de la entrada 50 al canal 54 (para depositarse al final sobre el vástago de microcapas 46, como primera microcapa que debe asentarse sobre él), mientras que el fluido restante atraviesa la placa 48a por la abertura de salida 84. La placa de microcapas 48b se puede orientar, es decir girar, de manera que un agujero pasante 74 se sitúe debajo de la abertura de salida 84 de la placa de microcapas 48a, a fin de que el fluido procedente de la abertura de salida 84 fluya a través de la placa de microcapas 48b y no hacia el canal 54 de la misma. La placa de microcapas 48c puede estar situada de modo que su entrada de fluido 50 quede en la misma posición que la de la placa de microcapas 48a, a fin de que el fluido saliente del agujero pasante 74 de la placa de microcapas 48b fluya hacia la entrada 50 de la placa 48c. Parte de este fluido fluye hacia el canal 54 de la placa 48c y otra parte del fluido atraviesa la placa por la abertura de salida 84, pasa por un agujero pasante 74 a la siguiente placa 48d y llega a la entrada de fluido 50 de la siguiente placa de microcapas 48e, donde una parte del fluido fluye hacia el canal 54 y otra atraviesa la placa por la abertura de salida 84. El fluido procedente de la extrusora 14a sigue distribuyéndose de este modo a las restantes placas 48g, i, k y m, exceptuando la placa de microcapas 48o, que no tiene ninguna abertura de salida 84 y por tanto el fluido no atraviesa la placa 48o, sino que solo pasa por el canal 54 y la salida de fluido 52.

De manera similar el fluido procedente de la extrusora 80 y del conducto vertical 86 atraviesa la placa de microcapas 48a por un agujero pasante 74 y entra en placa de microcapas 48b por la entrada de fluido 50 de la misma. Parte de este fluido fluye a través del canal 54 y abandona la placa por la salida 52 para ser la segunda microcapa depositada sobre el vástago de microcapas 46 (por encima de la microcapa procedente de la placa 48a), mientras que el fluido restante atraviesa la placa por una abertura de salida 84. Dicho fluido atraviesa la placa de microcapas 48c por un agujero pasante 74 y pasa hacia la placa 48d gracias a una alineación adecuada de su entrada 50 con el agujero pasante 74 de la placa 48c. Esta distribución del fluido puede continuar hacia las placas 48f, h, j y l, hasta que llega a la placa 48n, que no tiene ninguna abertura de salida 84 y por tanto el fluido no atraviesa esta placa, excepto por su salida de fluido 52.

Así, sobre el vástago de microcapas 46 se puede depositar una serie de microcapas formada alternativamente por fluidos procedentes de las extrusoras 14a y 80. Por ejemplo, si la extrusora 14a suministrase BAO y la extrusora 80 EVOH como barrera pasiva al oxígeno, la masa fluida microlaminada 60 resultante tendría la estructura:

BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO/EVOH/BAO

Los fluidos procedentes de las extrusoras 14a y 80 puede ser iguales o diferentes, y por consiguiente las microcapas resultantes en la masa fluida microlaminada 60 pueden tener la misma o distinta composición. En caso de que todas las microcapas resultantes deban estar compuestas por BAO solo se podrá utilizar una extrusora para suministrar el fluido a todo el dispositivo montador de microcapas 34. Como alternativa se pueden usar dos o más extrusoras para suministrar el fluido al dispositivo montador de microcapas 34, p.ej. aportando cada una un fluido distinto, como p.ej. polímero "a" (BAO), polímero "b" (barrera pasiva al oxígeno) y opcionalmente polímero "c" (p.ej. una mezcla de BAO y barrera pasiva al oxígeno) respectivamente, de modo que en la masa fluida microlaminada 60 se formen dos o tres composiciones distintas de microcapa en cualquier orden deseado, a fin de obtener cualquier combinación deseada de capas, (p.ej. a/b/a/b/a/b, a/b/c/a/b/c; a/b/b/c/a/b/b/c; a/b/a/c/a/b/a/c; etc.

Como alternativa se puede disponer una serie de microcapas, conforme a la presente invención, de manera parcial o totalmente aleatoria.

De manera similar el o los fluidos conducidos a través de la(s) placa(s) distribuidora(s) 32 pueden ser básicamente el o los mismos que se hacen pasar a través del dispositivo montador de microcapas 34. Como alternativa, el o los fluidos conducidos a través de la(s) placa(s) distribuidora(s) 32 pueden ser distintos del o de los fluidos que se hacen pasar a través del dispositivo montador de microcapas. El film tubular resultante puede constar de capas masivas y microcapas que tengan fundamentalmente la misma o diferente composición. Como alternativa algunas de las capas masivas procedentes de las placas distribuidoras 32 pueden ser iguales que algunas o todas las microcapas de las placas 48, mientras que otras capas masivas pueden ser diferentes de algunas o todas las microcapas.

En el ejemplo ilustrado no se representan las extrusoras ni los conductos de alimentación a las placas 32d-e. Una o ambas placas se pueden alimentar desde la extrusora 14a, 14b y/o 80 disponiendo adecuadamente los conductos verticales 72, 86, los agujeros pasantes 74 y/o las aberturas de salida 84 de las anteriores placas distribuidoras 32 y/o placas de microcapas 48. Como alternativa, una o ambas placas distribuidoras 32d-e pueden no ser abastecidas en absoluto o pueden ser alimentadas desde una extrusora separada, por ejemplo una extrusora en conexión fluida con el colector principal 76 y un conducto vertical 72 que se extienda a través de las placas distribuidoras 32a-c y de un dispositivo montador de microcapas 34, p.ej. mediante una alineación apropiada de los agujeros pasantes 74 de las placas 32a-c y del dispositivo montador de microcapas 34, a fin de crear un paso de transporte del fluido a través de la matriz 12 que lleve hacia la entrada de fluido 50 de la placa distribuidora 32d y/o 32e.

Si se desea, una o más placas distribuidoras 32 y/o placas de microcapas 48 se pueden alimentar directamente con fluido procedente de una o más extrusoras, es decir, dirigiéndolo inmediatamente a la entrada de fluido de la placa, p.ej. desde el lado de la placa, sin enviar primero el fluido a través de uno de los colectores 76 o 78 y/o sin utilizar un conducto de alimentación vertical 72, 86. Esta alimentación directa de una o más placas 32 y/o 48 se puede emplear como alternativa al uso de colectores y conductos de alimentación vertical, tal como se representa en la fig. 2.

Los presentes inventores han encontrado que el sistema 10 es ventajoso cuando se emplea para producir un film multicapa BAO, es decir films que incluyen una serie de microcapas que contienen una barrera activa al oxígeno.

Por ejemplo, los films 94 tienen al menos una sección de microcapas 60 y una o más capas masivas, p.ej. 90, 96, 98 y/o 100 (véanse las figs. 6 y 7).

Estos films se pueden formar mediante el sistema 10, llevando un primer polímero 88, p.ej. un polímero o copolímero de etileno, a través de la extrusora 14b y de la placa distribuidora 32a de la matriz 12, y sobre el vástago principal conformador 30, con lo cual el primer polímero 88 se deposita sobre el vástago principal conformador 30 como una primera capa masiva 90 (véanse las figs. 1, 2 y 5). Al menos un segundo polímero 92, como p.ej. una barrera activa al oxígeno, se puede dirigir a través de la extrusora 14a y un dispositivo montador de microcapas 34, p.ej. mediante un conducto vertical 72, para formar una masa fluida microlaminada 60 sobre el vástago conformador de microcapas 46. A continuación la masa fluida microlaminada 60 se dirige desde el vástago conformador de microcapas 46 hacia

el vástago principal conformador 30. De esta manera la masa fluida microlaminada 60 se une con la primera capa masiva 90 dentro de la matriz 12 (fig. 5), formando un film multicapa (fig. 1) como un "producto extruido" bastante grueso que incluye la capa masiva 90 y la sección de microcapas 60 como capas solidificadas de un film resultante de la capa de polímero fluido (fundido) 90 y de la masa fluida microlaminada 60 en la matriz 12.

Al salir del extremo de descarga 20 de la matriz 12, el "producto coextruido" tubular multicapa 22 se puede templar (p.ej. sumergiéndolo en agua) para producir un film moldeado y luego opcionalmente orientarlo por tracción en unas condiciones que impartan termorretractibilidad al film o expandirlo fuera de la matriz para producir un film soplado. El producto extruido 22 se convierte así en un film 94, del cual puede verse una sección en la fig. 6. Tal como muestra la fig. 5, la primera capa masiva 90 se puede depositar sobre el vástago principal conformador 30 antes que la masa fluida microlaminada 60 sobre este vástago, de modo que la primera capa 90 quede interpuesta entre la masa fluida microlaminada 60 y el vástago principal conformador 30. Si se desea puede dirigirse un tercer polímero directamente a través de una segunda placa distribuidora, p.ej. la placa distribuidora 32e (véase fig. 2, fuente del tercer polímero no representada). Tal como muestra la fig. 5, el flujo relativamente espeso 70 de dicho tercer polímero procedente de la placa distribuidora 32e se puede unir a la masa fluida microlaminada 60 para formar una segunda capa masiva del film multicapa 94. De esta manera la sección de microcapas 60 puede formar un núcleo del film multicapa 94, del cual la primera capa masiva 90 constituye una primera capa externa y la segunda capa masiva 96 una segunda capa externa. Así, en la forma de ejecución ilustrada en la fig. 6, el film 94 comprende la sección de microcapas 60 situada entre las capas masivas externas primera y segunda 90, 96.

El segundo polímero 92 puede ser en principio el mismo que el primer polímero 88, de manera que la composición de la primera capa masiva 90 sea básicamente la misma que la de las microcapas 60. Como alternativa, el segundo polímero 92 puede ser distinto del primer polímero 88, con lo cual la composición de la primera capa masiva 90 sería diferente de la de las microcapas 60. Análogamente, la composición de la segunda capa masiva 96 puede ser igual o distinta de la de la primera capa masiva 90 y por lo tanto igual o distinta de la de las microcapas 60.

En otra variante se puede intercalar una primera capa masiva intermedia 98 entre la primera capa externa 90 y la sección de microcapas 60 en el film 94. Análogamente se puede intercalar una segunda capa masiva intermedia 100 entre la segunda capa externa 96 y la sección de microcapas 60. La composición de las capas 90 y 98 puede ser igual o diferente. De modo similar la composición de las capas 96 y 100 puede ser igual o diferente. La primera capa masiva intermedia 98 puede estar formada por polímero dirigido a través de la placa distribuidora 32b, mientras que la segunda capa masiva intermedia 100 puede estar formada por polímero dirigido a través de la placa distribuidora 32e (véanse las figs. 2 y 5). Si la composición de las capas 90 y 98 es igual puede usarse la misma extrusora 14b para alimentar ambas placas distribuidoras 32a y 32b. Si la composición de dichas capas es diferente se utilizan dos extrusoras distintas para alimentar las placas distribuidoras 32a y 32b. Lo antedicho también es aplicable para llevar el polímero a las placas distribuidoras 32d y 32e.

Para elaborar el film representado en la fig. 6 no se suministró ningún polímero a la placa distribuidora 32c. En caso de aportar polímero a la placa distribuidora 32c, el film resultante tendría otra capa masiva intermedia entre la capa 98 y la sección de microcapas 60.

El film 94 ilustrado en la fig. 6 es representativo de muchos de los films según la presente invención, descritos más adelante en los ejemplos, porque dichos films tienen un total de veinticinco (25) microcapas en su núcleo. La matriz utilizada para elaborar estos films fue básicamente como la ilustrada en la fig. 2, exceptuando que en el dispositivo montador de microcapas 34 se incluyeron veinticinco (25) placas de microcapas. Para simplificar la ilustración, en el dispositivo montador de microcapas 34 de la matriz 12 representada en la fig. 2 solo se muestran quince (15) placas de microcapas. En general la sección de microcapas 60 puede estar constituida por cualquier número deseado de microcapas, p.ej. entre 2 y 50 microcapas, entre 10 y 40, etc., hasta 200 microcapas

En una forma de ejecución, cada una de las microcapas 60 puede estar formada por una barrera activa al oxígeno. Esta forma de ejecución se puede realizar abasteciendo todas las placas de microcapas 48 con polímero procedente de la extrusora 14a.

En una segunda forma de ejecución, al menos una de las microcapas 60 puede tener una composición diferente de la composición de al menos otra de las microcapas, es decir, dos o más microcapas pueden tener composiciones diferentes entre sí. Esto se puede lograr, p.ej., usando la extrusora 80 para suministrar un polímero distinto (es decir, diferente del polímero suministrado por la extrusora 14a) a, como mínimo, una de las placas de microcapas 48. Así, tal como se representa en las figs. 1 y 2, la extrusora 14a puede abastecer las placas de microcapas impares (es decir las placas 48a, c, e, etc.) con la composición polimérica "A", p.ej. de barrera activa al oxígeno, mientras que la extrusora 80 suministra las placas de microcapas pares (es decir las placas 48b, d, f, etc.) con la composición polimérica "B", p.ej. de barrera pasiva al oxígeno, con lo cual la sección de microcapas 60 comprenderá microcapas alternantes de "A" y "B", es decir ABABAB....

En una tercera forma de ejecución, una tercera extrusora puede aportar una composición polimérica "C", p.ej. una mezcla de BAO y EVOH, para obtener un orden repetitivo "ABC" de microcapas, es decir ABCABC.... Naturalmente son posibles muchas otras variaciones.

En el film 94 cada una de las microcapas 60 puede tener prácticamente el mismo espesor. Como alternativa, al menos una de las microcapas puede tener un espesor distinto del de al menos otra de las microcapas. El espesor de las microcapas 60 en el film 94 vendrá determinado por varios factores, incluyendo la construcción de las placas de microcapas, p.ej. el espaciado "M" de la salida de fluido 52 (fig. 5), el caudal másico del polímero fluidificado que es conducido a través de cada placa, el grado de estiramiento al que se somete el producto extruido 22/ film 94 durante la conformación, orientación, etc.

Cada una de las microcapas 60 del film 94 tiene un espesor significativamente inferior al de cualquiera de las capas masivas en el film, es decir las producidas por las placas distribuidoras relativamente gruesas 32. Anteriormente se han mencionado ejemplos de la relación del espesor de cualquiera de las microcapas 60 respecto al espesor de la capa masiva 90 y el mismo margen de espesor es aplicable a cada una de las microcapas 60 respecto a cualquiera de las demás capas masivas en el film 94, p.ej. una segunda capa externa 96 o las capas intermedias 98 y/o 100. Así, por ejemplo, cada una de las microcapas 60 puede tener un espesor comprendido aproximadamente entre 0,0025  $\mu\text{m}$  (0,0001 milésimas de pulgada) y 2,5  $\mu\text{m}$  (0,1 milésimas de pulgada), mientras que cada una de las capas masivas 90, 96, 98 y/o 100 puede tener un espesor comprendido aproximadamente entre 3,8  $\mu\text{m}$  (0,15 milésimas de pulgada) y 495  $\mu\text{m}$  (19,5 milésimas de pulgada).

Lo antedicho se demuestra más adelante con mayor detalle en los ejemplos.

Tal como se indica en muchos de los ejemplos, puede ser que la secuencia repetitiva de capas "A/B" no tenga capas intermedias, es decir, que la sección de microcapas 60 solo contenga capas "A" y "B" como las descritas arriba (con la capa "B" siendo un polímero único o una mezcla de dos o más polímeros). Como alternativa puede haber una o más capas intermedias entre las capas "A" y "B", p.ej. una microcapa "C" compuesta por un polímero o una mezcla polimérica diferente en comparación con las microcapas "A" y "B", con lo cual la secuencia repetitiva de capas tiene la estructura "A/B/C/A/B/C...", "A/C/B/A/C/B...", etc. Naturalmente también son posibles otras secuencias, tales como "A/A/B/A/A/B...", "A/B/B/A/B/B..." etc. La secuencia "A/B" (o A/B/C, A/A/B, A/B/B, etc.) se puede repetir tantas veces como sea necesario para obtener un número deseado de microcapas en la sección 60.

En otra forma de ejecución en que la barrera activa sea "A" y la barrera pasiva "B", las secuencias de microcapas pueden tomar la forma "B/A/B/A/B/A" etc., o "B/B/A/B/B/A", etc., o "B/B/B/A/B/B/B/A", etc.

Como alternativa, una serie de microcapas conforme a la presente invención se puede ordenar de manera parcial o totalmente aleatoria.

En la producción de films según la presente invención, las capas fluidas coextruidas por la matriz 12 que forman las capas masivas pueden estar compuestas por uno o más polímeros termoplásticos. Los ejemplos de tales polímeros incluyen poliolefina, poliéster (p.ej. PET y PETG), poliestireno (p.ej. polímeros estirénicos modificados, como SEBS, SBS, etc.), homopolímero y copolímero de poliamida (p.ej. PA6, PA12, PA6/12, etc.), policarbonato, copolímero de olefina cíclico (COC), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), etc. Dentro de la familia de las poliolefinas se pueden emplear varios homopolímeros y copolímeros de polietileno, así como homopolímeros y copolímeros de polipropileno (p.ej. copolímero de propileno/etileno). Los homopolímeros de polietileno pueden incluir polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). Los copolímeros de polietileno pueden incluir una gran variedad de polímeros, p.ej. ionómero, copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVOH) y copolímero de etileno/alfa-olefina.

La fig. 7 ilustra una forma de ejecución alternativa de la presente invención, en la cual la sección de microcapas 60 está situada en una superficie exterior del film, de manera que una de las microcapas constituye una capa externa 102 del film multicapa resultante 104. Así, al contrario que en el film 94, donde la sección de microcapas 60 está en su interior, en el film 104 la sección de microcapas 60 se halla en el lado exterior del film y por tanto esta microcapa 102 constituye una capa externa del film. El film 104 se puede formar en la matriz 12 tal como se ha descrito arriba en relación con el film 94, pero sin dirigir ningún polímero fluidificado a través de las placas distribuidoras 32d o 32e y por tanto las capas masivas 96 y 100 se omiten en la estructura del film. Así, en el tubo resultante 22 que sale de la matriz 12 la capa masiva 90 sería la capa más interna del tubo, mientras que la microcapa 102 constituiría la capa más externa. Luego este tubo 22 se orienta por tracción tal como se ha descrito arriba, p.ej. mediante el proceso de burbuja soplada o marco tensor, para obtener el film 104.

Como alternativa el film 104 se puede convertir en un film que tenga un par de microcapas 102 sobre ambas capas externas opuestas del mismo. Para producir tal film, la matriz 12 se puede configurar del modo recién descrito arriba, con el tubo resultante 22 orientado por tracción mediante el proceso de burbuja soplada para obtener el film 104 en forma de un tubo termorretráctil expandido. Luego este tubo expandido se puede plegar y soldar consigo de manera que la capa masiva interna 90 se adhiera a ella misma. El film resultante tiene una sección de microcapas 60 sobre ambas superficies externas del film, con un par de capas masivas internas 90 en el centro del film y un par de capas masivas intermedias 98 distanciadas una de otra por el par de capas masivas 90. En esta configuración un par de microcapas 102 forma ambas capas externas opuestas del film. Por consiguiente este tipo de film tiene unas "pieles" microlaminadas, con una o más capas masivas en el centro. Si se desea, en la capa más interna del tubo se puede

incluir un material que facilite la soldadura del tubo consigo mismo, p.ej. una capa de mPE, ionómero, EAA, EMA, EMAA, EBA, EPC, EVA o un adhesivo, p.ej. polímero injertado de anhídrido, que puede dirigirse a través de la placa 32a de la matriz 12, formando las capas masivas 90 y 98 a partir de las placas 32b y 32c, respectivamente. Los films descritos más abajo en los ejemplos 72 y 74-76 se prepararon de este modo.

Si se desea, puede agregarse a la matriz 12 un segundo dispositivo montador de microcapas 34 que forme una segunda sección de microcapas en el film resultante. Así, otra manera de formar un film que tenga una sección de microcapas en ambas superficies del film consiste en configurar la matriz 12 de modo que las placas distribuidoras 32 estén intercaladas entre ambos dispositivos montadores de microcapas 34. Esta configuración producirá un film con pieles microlaminadas y una o más capas masivas en el centro, sin necesidad de plegar y soldar el tubo inflado tal como se ha descrito arriba.

Una configuración alternativa de la matriz 12 también dará como resultado un film 104 como el representado en la fig. 8. En esta configuración el suministro de polímero fluidificado a la matriz 12 se puede organizar de manera que la masa fluida microlaminada 60 se deposite sobre el vástago principal conformador 30 antes que la capa masiva 90 sobre el vástago principal conformador 30. De este modo la masa fluida microlaminada 60 se interpone entre la capa masiva 90 y el vástago principal conformador 30. En este caso, haciendo referencia a la fig. 2, no se suministraría ningún polímero fluidificado a las placas distribuidoras 32a-c. En cambio, la capa masiva 90 se formaría enviando polímero fluidificado hacia la placa distribuidora 32e y la capa masiva intermedia 98 se formaría enviando polímero fluidificado hacia la placa distribuidora 32d. Por consiguiente en el tubo resultante 22 que sale de la matriz 12 la capa masiva 90 sería la capa más externa del tubo, mientras que la microcapa 102 sería la capa más interna. Después este tubo 22 se orienta por tracción del modo arriba descrito, p.ej. mediante el proceso de burbuja soplada o marco tensor, para obtener el film 104.

La presente invención se describe a continuación en los ejemplos siguientes.

Formas de ejecución del film según la presente invención

Una estructura representativa del film en algunas formas de ejecución de la presente invención es la siguiente:

primera capa externa	capa de unión	microcapas	capa de unión	segunda capa externa
A	B	C	D	E

La capa central C de la anterior estructura del film es una sección de microcapas que incluye, consta básicamente o se compone de una serie de microcapas. En algunas formas de ejecución cada una de las microcapas de la capa central C puede incluir, constar esencialmente o estar compuesta de BAO. La BAO puede ser de un solo tipo o se pueden usar diferentes barreras activas al oxígeno en distintas microcapas. Por ejemplo, la sección de microcapas se puede formar con capas alternantes de BAO1 y BAO2, siendo ambas BAO1 y BAO2 de barrera activa al oxígeno, pero de composición diferente.

En otras formas de ejecución algunas de las microcapas pueden incluir, constar esencialmente o estar compuestas de BAO y otras pueden incluir, constar básicamente o estar compuestas de barrera pasiva al oxígeno. Por ejemplo, la sección de microcapas se puede formar con capas alternantes de BAO y de barrera pasiva al oxígeno.

Pero en otras formas de ejecución algunas de las microcapas pueden comprender, constar esencialmente o estar compuestas de BAO y otras pueden incluir, constar básicamente o estar compuestas de una mezcla de BAO1 con BAO2 o con EVOH. Por ejemplo, la sección de microcapas se puede formar con capas alternantes de BAO y BAO + EVOH.

En las formas de ejecución donde hay mezclas en una o más de las microcapas, los componentes de la mezcla se encuentran en cualquier proporción adecuada, como porcentaje de la mezcla total. Por ejemplo, donde la BAO está mezclada con EVOH, la BAO puede ser el 20% de la mezcla, tal como 30%, 40%, 50%, 60%, 70% o 80% y todos los porcentajes intermedios de estos valores. Las capas intermedias C y E pueden comprender o constar esencialmente de barrera pasiva al oxígeno.

Las capas de unión B y D pueden estar compuestas de cualquier adhesivo polimérico que sirva para unir dos capas entre sí. Los materiales utilizables en las formas de ejecución de la presente invención comprenden p.ej. copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo injertado con anhídrido, copolímero de etileno/alfa olefina injertado con anhídrido, polipropileno injertado con anhídrido, polietileno de baja densidad injertado con anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, polietileno de alta densidad injertado con anhídrido, resina ionómera, copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/ácido metacrílico y copolímero de etileno/acrilato de metilo injertado con anhídrido. Un anhídrido adecuado puede ser el maleico. Las capas de unión B y D pueden ser iguales o diferentes. La elección de las capas de unión depende, al menos en parte, de la selección del polímero para las capas externas A y E respectivamente, así como para la microcapa de la sección de microcapas adyacente a la respectiva capa de unión.

La capa A, la primera capa externa, funcionará típicamente como una capa sellante del film. Esta capa puede estar compuesta por uno o más polímeros olefinicos semicristalinos. Los polímeros utilizables para la capa A comprenden polímero o copolímero de etileno, copolímero de etileno/alfa olefina, copolímero de etileno/acetato de vinilo, resina ionómera, copolímero de etileno/ácido acrílico o metacrílico, copolímero de etileno/acrilato o metacrilato, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno homopolimérico, copolímero de propileno/etileno o mezclas de cualquiera de estos materiales.

La capa E puede estar compuesta por cualquiera de los materiales útiles para la capa A. Las composiciones de las capas A y E pueden ser iguales o distintas. Según una forma de ejecución, la capa E puede constituir la capa más externa del film, de modo que al moldearlo en forma de bolsa la capa E sea la más alejada del producto envasado, y un polímero o copolímero olefínico como el copolímero de etileno/alfa olefina (EAO) puede constituir la capa interna A del film, de manera que al moldearlo en forma de bolsa la capa de EAO sea la más próxima al producto envasado. En esta forma de ejecución el film puede estar sellado por solapamiento, por ejemplo con un sellado longitudinal por solapamiento a lo largo de toda la bolsa, de manera que dicha capa E quede pegada sobre la capa interna de EAO. Esta forma de ejecución proporciona una bolsa sellada longitudinalmente por solapamiento.

Las bolsas preparadas a partir del film de la presente invención se pueden sellar mediante una rebaba o un solape. A una o ambas capas externas del film y a otras capas del mismo se les pueden incorporar materiales adicionales, siempre que sea oportuno, incluyendo agentes antibloqueo, agentes antifricción, agentes antivaho, etc.

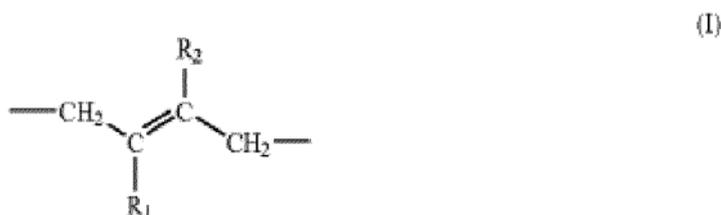
En la composición también se pueden incluir otros aditivos, con el fin de conferir características deseadas al artículo concreto elaborado. Estos aditivos comprenden, sin limitarse necesariamente a ellos, cargas, pigmentos, colorantes, antioxidantes, estabilizantes, coadyuvantes de proceso, plastificantes, retardantes de llama, absorbentes de UV, etc.

Si es preciso pueden añadirse otros materiales a las capas A y E, incluyendo materiales poliméricos u otros aditivos orgánicos o inorgánicos.

En general el film puede tener el espesor total que se desee y cada capa o microcapa del mismo también, siempre dentro de los parámetros revelados en esta solicitud de patente y de modo que el film proporcione las propiedades deseadas para la operación concreta de envasado a la cual se destina el film. Los espesores totales del film son por ejemplo, sin limitarse a ellos, de 12,7 μm (0,5 milésimas de pulgada) hasta 508 μm (20 milésimas de pulgada), tal como 12,7 hasta 381 μm (0,5 hasta 15 milésimas de pulgada), 25,4 μm (1 milésima de pulgada) hasta 305 μm (12 milésimas de pulgada), 50,8 μm (2 milésimas de pulgada) hasta 254 μm (10 milésimas de pulgada), 76,2 μm (3 milésimas de pulgada) hasta 203 μm (8 milésimas de pulgada) y 102 μm (4 milésimas de pulgada) hasta 152 μm (6 milésimas de pulgada), y todos los intervalos intermedios.

Una, como mínimo, microcapa de barrera activa al oxígeno tiene una composición que es una mezcla formada por una resina termoplástica (A) con dobles enlaces carbono-carbono, sustancialmente en su cadena principal, una sal de metal de transición (B) y una barrera pasiva al oxígeno (C). En algunas formas de ejecución la mezcla también puede incluir un compatibilizador (D). El polímero de barrera al oxígeno constituirá normalmente el 70 hasta 99% en peso de la composición y la resina termoplástica con dobles enlaces carbono-carbono constituirá normalmente el 1 hasta 30% en peso aproximadamente de la parte polimérica de la composición. Cuando se usa un compatibilizador, éste constituye aproximadamente el 0,1 hasta el 29% en peso de toda la parte polimérica de la composición. En las publicaciones de patente U.S. nº 2006/0281882 y 2005/0153087 se describen con mayor detalle composiciones adecuadas de barreras activas al oxígeno.

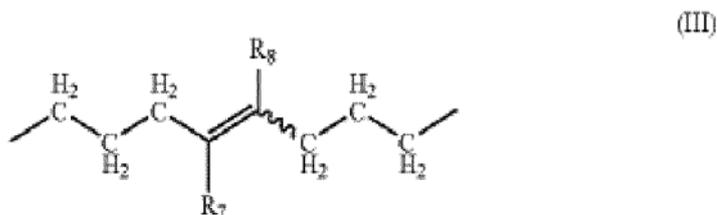
La resina termoplástica (A) lleva al menos una de las unidades representadas por la fórmula (I) y la fórmula (II):



en las cuales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede

estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{OCOR}_6$ , un grupo ciano o un átomo de halógeno, y  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  pueden formar conjuntamente un anillo por medio de un grupo metileno o un grupo oximetileno, donde  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  son un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido o un grupo alquilarilo que puede estar sustituido. En una forma de ejecución  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$ , son átomos de hidrógeno en la fórmula (I) y en la fórmula (II). En algunas formas de ejecución los dobles enlaces carbono-carbono en la resina termoplástica (A) están separados por al menos tres metilenos.

En una forma de ejecución la resina termoplástica (A) tiene una unidad representada por una fórmula



donde  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$  son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido,  $-\text{COOR}_9$ ,  $-\text{OCOR}_{10}$ , un grupo ciano o un átomo de halógeno, y  $\text{R}_9$  y  $\text{R}_{10}$  son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 hasta 10 átomos de carbono.

En una forma de ejecución la resina termoplástica (A) se compone al menos de una resina seleccionada del grupo formado por polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, polioctenámico y polioctenileno, y sus combinaciones. En una forma de ejecución particular la resina termoplástica (A) es al menos una resina seleccionada del grupo formado por polibutadieno y polioctenileno, y sus combinaciones, por ejemplo polioctenileno.

La sal de metal de transición (B) incluye al menos una sal metálica elegida del grupo formado por una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso y una sal de cobalto, y combinaciones de las mismas. Los contraiones de la sal del metal de transición pueden incluir caproato, 2-etilhexanoato, neodecanoato, oleato, palmitato y estearato, y combinaciones de los mismos. Normalmente la sal de metal de transición (B) está contenida en la composición en una proporción aproximada de 1 hasta 50.000 ppm del elemento metálico respecto al peso de la resina termoplástica (A). Según una forma de ejecución, la sal de metal de transición (B) está contenida en una proporción aproximada de 5 hasta 10.000 ppm y en particular en una proporción aproximada de 10 hasta 5.000 ppm.

En general la proporción de oxígeno absorbido por la resina termoplástica (A) es al menos de 1,6 moles por 1 mol, aproximadamente, de dobles enlaces carbono-carbono de la resina termoplástica (A). Según una forma de ejecución el índice de absorción de oxígeno de las capas de barrera activa al oxígeno es aproximadamente, como mínimo, de 0,01 ml/ (g·día).

En una forma de ejecución las partículas de la resina termoplástica (A) se dispersan en una matriz del polímero de barrera al oxígeno (C) en la composición. Tal como se ha dicho anteriormente, el polímero de barrera al oxígeno (C) tiene en general un índice de transmisión de oxígeno de 500 ml·20  $\mu\text{m}$ / (m<sup>2</sup>·día·atm) o inferior a 65% de HR y 20°C. El polímero de barrera al oxígeno se selecciona del grupo constituido por poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliamida, poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, poli(dicloruro de vinilideno) y sus copolímeros, poli(acrilonitrilo) y sus copolímeros, poli(etilen naftenato) y sus copolímeros, poli(etilen tereftalato) y sus copolímeros, y combinaciones de las mismas.

El polímero de barrera al oxígeno tienen en general una permeabilidad al oxígeno de 500 cc·20  $\mu\text{m}$ / (m<sup>2</sup>·día·atm.) o inferior a 65% de HR y 20°C. En una forma de ejecución el polímero de barrera al oxígeno (C) se escoge del grupo constituido por poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliamida, poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, poli(dicloruro de vinilideno) y sus copolímeros, poli(acrilonitrilo) y sus copolímeros, y sus combinaciones.

, el polímero de barrera al oxígeno (C) es un copolímero de etileno/alcohol vinílico con un contenido del 5 al 60% molar de etileno y un grado de saponificación del 90% o superior. Con mayor preferencia el copolímero de etileno/alcohol vinílico tiene un contenido de etileno comprendido entre el 27 y el 60 por ciento molar y en particular entre 30 y 44 por ciento molar aproximadamente, por ejemplo un 32 por ciento molar. En general el polímero de barrera al oxígeno (C) se encuentra en una proporción del 70 hasta el 99% en peso y la resina termoplástica (A) en una proporción del 1 hasta el 30% en peso, cuando se define que el peso total de la resina termoplástica (A) más el polímero de barrera al oxígeno (C) sea igual al 100% en peso.

En algunas formas de ejecución la composición que constituye la capa de barrera activa al oxígeno también puede incluir un compatibilizador (D). Así, por ejemplo, en la publicación de la patente japonesa n° 2002-146217 abierta a la inspección pública se revela en detalle un ejemplo adecuado de un compatibilizador (D), que posee un grupo polar. Entre los compatibilizadores revelados en la publicación es particularmente útil un copolímero en bloque de estireno-dieno hidrogenado que tiene un grupo de éster borónico. El compatibilizador (D) arriba descrito se puede usar solo o en combinación con otros dos o más.

Según una forma de ejecución particular, el polímero de barrera al oxígeno (C) está contenido en una proporción del 70 hasta el 98,9% en peso, la resina termoplástica (A) está contenida en una proporción del 1 hasta el 29,9% en peso y el compatibilizador (D) está contenido en una proporción del 0,1 hasta el 29% en peso, cuando se define que el peso total de la resina termoplástica (A) más el polímero de barrera al oxígeno (C) y el compatibilizador (D) sea igual al 100% en peso.

Como compatibilizador (D) también se pueden emplear copolímeros de etileno-alcohol vinílico. En particular, cuando el polímero de barrera al oxígeno (C) es EVOH, su efecto como compatibilizador resulta suficiente. Entre ellos, para mejorar la compatibilidad se prefiere un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tenga un contenido de etileno del 70 al 99% molar y un grado de saponificación del 40% o más. El contenido de etileno es con mayor preferencia del 72 al 96% molar y sobre todo del 72 al 94% molar. Si el contenido de etileno es inferior al 70% molar, la afinidad con la resina termoplástica (A) puede empeorar. Si el contenido de etileno es superior al 99%, la afinidad con EVOH puede empeorar. Además el grado de saponificación es preferiblemente del 45% o más. No hay ninguna restricción respecto al límite superior del grado de saponificación; se puede utilizar un copolímero de etileno-alcohol vinílico que tenga prácticamente un grado de saponificación del 100%. Si el grado de saponificación es menor del 40% puede empeorar la afinidad con el EVOH.

Cuando la composición de la resina absorbente de oxígeno conforme a la presente invención contiene el polímero de barrera al oxígeno (C) y el compatibilizador (D) como componentes resínicos además de la resina termoplástica (A), es preferible que la resina termoplástica (A) esté contenida en una proporción del 1 hasta el 29,9% en peso, que el polímero de barrera al oxígeno (C) esté contenido en una proporción del 70 hasta el 98,9% en peso y que el compatibilizador (D) esté contenido en una proporción del 0,1 hasta el 29% en peso, si el peso total de la resina termoplástica (A) más el polímero de barrera al oxígeno (C) y el compatibilizador (D) es igual al 100% en peso. Si el contenido de polímero de barrera al oxígeno (C) es inferior al 70% en peso, las características de barrera a los gases de la composición resínica respecto al oxígeno o al dióxido de carbono gaseoso pueden empeorar. Por otra parte, si el contenido de polímero de barrera al oxígeno (C) supera el 98,9% en peso, el contenido de resina termoplástica (A) y compatibilizador (D) será pequeño y por tanto puede disminuir la función captadora de oxígeno y la estabilidad de la morfología de toda la composición resínica pueden empeorar. En una forma de ejecución, el contenido de resina termoplástica (A) es aproximadamente mayor de 2 hasta el 19,5% en peso y en particular de aproximadamente el 3 hasta el 14% en peso. El contenido de polímero de barrera al oxígeno (C) es en general de aproximadamente el 80 hasta el 97,5% en peso y en particular de aproximadamente el 85 hasta el 96% en peso. El contenido típico del compatibilizador (D) es de aproximadamente el 18 hasta el 0,5% en peso y en particular de aproximadamente el 1 hasta el 12% en peso.

En algunas formas de ejecución la capa de barrera activa al oxígeno puede contener un antioxidante. Se pueden incluir como antioxidantes adecuados: 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 4,4'-tiobis(6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), octadecil-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato, 4,4'-tiobis(6-terc-butilfenol), 2-terc-butil-6-(3-terc-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilacrilato, pentaeritritoltetrakis(3-lauriltiopropionato), 2,6-di-(terc-butil)-4-metilfenol (BHT), 2,2-metilenbis(6-terc-butil-p-cresol), trifenil fosfito, tris(nonilfenil) fosfito, dilauril tiodipropionato o similares.

La proporción de antioxidante que debe incluirse en la composición de la barrera activa al oxígeno es fácilmente determinable por medio de ensayos adecuados, teniendo en cuenta el tipo y el contenido de los componentes de la composición resínica y el uso y las condiciones de almacenamiento de la misma, etc. En general la proporción de antioxidante suele variar aproximadamente del 0,01 hasta el 1% en peso y en particular desde aproximadamente el 0,02 hasta el 0,5% en peso respecto al peso total de la composición de la barrera activa al oxígeno. Si la proporción de antioxidante es demasiado pequeña, la reacción con oxígeno puede producirse extensamente durante el almacenamiento o amasado por fusión de la composición de la barrera activa al oxígeno y como resultado la función captadora de oxígeno puede disminuir antes de poner efectivamente en uso la composición resínica de la presente invención. Si la proporción de antioxidante es elevada se puede inhibir la reacción con oxígeno de la composición de la barrera activa y entonces la función captadora de oxígeno de la composición resínica de la presente invención no se activará inmediatamente después de la producción. En estos casos puede ser conveniente incorporar además un fotoiniciador a la composición y activarla más tarde por radiación actínica con suficiente antelación. En las patentes U.S. nº 5,211,875; 6,139,770; 6,254,802; y 7,153,891 se revelan fotoiniciadores adecuados y métodos de activación por radiación actínica.

En la capa de barrera activa al oxígeno se pueden emplear otras composiciones poliméricas que incluyan polímeros de barrera con un fragmento orgánico insaturado en su mezcla, por ejemplo nylons de tipo amorfo o semicristalino.

La capa central también puede incluir uno o más ingredientes adicionales como, por ejemplo, un compatibilizador, antioxidantes, estabilizantes y similares.

Tal como se ha dicho arriba, la composición de barrera activa al oxígeno se compone de un polímero etilénicamente insaturado capaz de unirse a las moléculas de oxígeno que atraviesan el film. La composición de barrera activa al oxígeno de la presente invención puede reaccionar con oxígeno una vez recién producida o un poco después. Como

tal debe protegerse de una excesiva exposición al oxígeno hasta que el film multicapa de la presente invención se haya elaborado. El film multicapa de la presente invención también debe protegerse de una excesiva exposición al oxígeno hasta el momento de usarlo.

5 Ejemplos

A continuación se identifican varias estructuras de film conforme a la presente invención y otras comparativas. En la tabla 1 se indican los materiales empleados.

10

Tabla 1

Identificación de la resina		
Código del material	Marca comercial o denominación	Fuente(s)
AB1	10853 <sup>®</sup>	Ampacet
AB2	(ver descripción)	-----
AB3	EASTAR <sup>®</sup> 6763 CO235	Eastman Chemical
AD1	PLEXAR <sup>®</sup> PX 1007 <sup>®</sup>	LyondellBasell
AD2	SPS-70 <sup>®</sup>	MSI Technology
AD3	PLEXAR <sup>®</sup> PX3227 <sup>®</sup>	LyondellBasell
AD4	ADMER <sup>®</sup> AT 2146E <sup>®</sup>	Mitsui Chemical
OB1	EVAL <sup>®</sup> F171B	EVALCA/Kuraray
OB2	EVAL <sup>®</sup> L171B	EVALCA/Kuraray
OB3	EVAL <sup>®</sup> E171B	EVALCA/Kuraray
BAO1	EVAL <sup>®</sup> XEP-1070B	EVALCA/Kuraray
BAO2	EVAL <sup>®</sup> XEP-1185	EVALCA/Kuraray
PE1	AFFINITY PL 1850G <sup>®</sup>	Dow
PE2	PE1042CS15 <sup>®</sup>	Flint Hills Resources
PE4	SURPASS <sup>®</sup> FPs317-A	Nova Chemical
PL1	EASTAPAK <sup>®</sup> 9921	Eastman Chemical
SX1	MB50-313 <sup>®</sup>	Dow Corning

AB1 es un concentrado que lleva aproximadamente 80% de polietileno lineal de baja densidad y aproximadamente 20% de un agente antibloqueo (tierra de diatomeas).  
 AB2 es un concentrado que lleva aproximadamente 95,5% de EVA (3,3% de acetato de vinilo) (PE1335<sup>®</sup> de Flint Hills), aproximadamente 3% de cera amídica (KEMAMIDE E ULTRABEAD<sup>®</sup> de PMC-Biogenics) y aproximadamente 1,5% de un agente antibloqueo (tierra de diatomeas calcinada) (SUPERFINE SUPERFLOSS<sup>®</sup> de Celite).  
 AB3 es un concentrado que lleva sílice cristalina en PETG (EASTAR<sup>®</sup> 6763 de Eastman Chemical) como resina vehicular.  
 AD1 es una poliolefina injertada con anhídrido maleico en EVA del 9% al 11% de acetato de vinilo monómero, y un índice de fluidez de 3,2, utilizada como adhesivo o capa de unión.  
 AD2 es una mezcla polimérica compuesta por aproximadamente 75% de EVA y aproximadamente 25% de PP, utilizada como capa pelable.  
 AD3 es una poliolefina injertada con anhídrido maleico en polietileno lineal de baja densidad, utilizada como adhesivo o capa de unión.  
 AD4 es un copolímero de etileno/octeno modificado con anhídrido maleico, utilizado como adhesivo o capa de unión.  
 OB1 es un copolímero de etileno/alcohol vinílico con 32 por ciento molar de etileno.  
 OB2 es un copolímero de etileno/alcohol vinílico con 27 por ciento molar de etileno.  
 OB3 es un copolímero de etileno/alcohol vinílico con 44 por ciento molar de etileno.  
 BAO1 es un EVOH captador de oxígeno. Incluye un EVOH (EVAL<sup>®</sup> F171 B) mezclado con una resina captadora de oxígeno que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, y una sal de metal de transición (cobalto) como catalizador.  
 BAO2 es un EVOH captador de oxígeno. Incluye un EVOH (EVAL<sup>®</sup> F171 B) mezclado con una resina captadora de oxígeno que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, y una sal de metal de transición (cobalto) como catalizador.  
 PE1 es un copolímero de etileno/1-octeno obtenido por catálisis de sitio único, con una densidad de 0,902 gramos/cc, un índice de fluidez de 3,0 y un contenido del comonómero octeno-1 del 12%.  
 PE2 es una resina de polietileno de baja densidad, con una densidad de 0,922 gramos/cc.  
 PE4 es un copolímero de etileno/octeno obtenido por catálisis de sitio único, con una densidad de 0,916 gramos/cc.  
 PL1 es un copoliéster.  
 SX1 es un concentrado de polisiloxano en una resina vehicular de LLDPE con una densidad de 0,94 gramos/cc.

Todos los porcentajes de composición aquí señalados se refieren a peso, a no ser que se indique lo contrario; con la excepción del contenido de etileno en las resinas de EVOH, el cual está expresado en % molar:

Estructuras del film

Ejemplo 1 (comparativo)

5 Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de cinco capas y un espesor total de film de 89,4 µm (3,52 milésimas de pulgada):

- 10 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (33% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)
- 10 Capa 3: 100% de BAO1 (11% del espesor total del film)
- Capa 4: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)
- Capa 5: 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

15 El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, empleando una matriz anular, y luego se expandió en estado fundido para producir un film soplado.

Ejemplo 2 (comparativo)

20 Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de cinco capas y un espesor total de film de 89,2 µm (3,51 milésimas de pulgada):

- 25 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,2% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD2 (13% del espesor total del film)
- Capa 3: 100% de BAO2 (11,5% del espesor total del film)
- Capa 4: 100% de AD2 (13% del espesor total del film)
- 25 Capa 5: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,3% del espesor total del film)

El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, empleando una matriz anular, y luego se expandió en estado fundido para producir un film soplado.

30 Ejemplo 3 (comparativo)

Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de cinco capas y un espesor total de film de 89,2 µm (3,51 milésimas de pulgada):

- 35 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,2% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD3 (13% del espesor total del film)
- Capa 3: 100% de BAO1 (11,5% del espesor total del film)
- Capa 4: 100% de AD3 (13% del espesor total del film)
- Capa 5: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,3% del espesor total del film)

40 El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, empleando una matriz anular, y luego se expandió en estado fundido para producir un film soplado.

Ejemplo 4 (comparativo)

45 Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de cinco capas y un espesor total de film de 89,2 µm (3,51 milésimas de pulgada):

- 50 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,2% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD3 (13% del espesor total del film)
- Capa 3: 100% de BAO2 (11,5% del espesor total del film)
- 50 Capa 4: 100% de AD3 (13% del espesor total del film)
- Capa 5: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (31,3% del espesor total del film)

55 El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, empleando una matriz anular, y luego se expandió en estado fundido para producir un film soplado.

Los ejemplos comparativos 1 a 4 se realizaron con el uso de una matriz de placa anular como la descrita p.ej. en la patente U.S. nº 5,076,776.

Ejemplo 5 (comparativo)

60 Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de siete capas y un espesor total de film de 152 µm (6,0 milésimas de pulgada):

- 65 Capa 1: 90% de PE4 + 10% de AB2 (33% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)
- Capa 3: 100% de OB1 (5% del espesor total del film)
- Capa 4: 100% de BAO2 (10% del espesor total del film)

- Capa 5: 100% de OB1 (5% del espesor total del film)
- Capa 6: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)
- Capa 7: 98% de PL1 + 2% de AB3 (37% del espesor total del film)

5 El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, utilizando una matriz de moldeo plana, y luego se enfrió con agua o un rodillo refrigerado a la salida de la matriz para producir un film moldeado.

Ejemplo 6 (comparativo)

10 Se preparó un film multicapa comparativo que tenía la siguiente estructura de siete capas y un espesor total de film de 152 µm (6,0 milésimas de pulgada):

- Capa 1: 90% de PE4 + 10% de AB2 (33% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)
- Capa 3: 100% de BAO2 (5% del espesor total del film)
- 15 Capa 4: 100% de BAO2 (10% del espesor total del film)
- Capa 5: 100% de BAO2 (5% del espesor total del film)
- Capa 6: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)
- Capa 7: 98% de PL1 + 2% de AB3 (37% del espesor total del film)

20 El film se coextruyó completamente mediante un proceso de extrusión convencional, utilizando una matriz de moldeo plana, y luego se enfrió con agua o un rodillo refrigerado a la salida de la matriz para producir un film moldeado.

Ejemplo 7

25 Se preparó un film multicapa según la presente invención que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

- Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (32% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)
- 30 Capas 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27: 100% de OB1 (3% del espesor total del film)
- Capas 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26: 100% de BAO1 (9% del espesor total del film)
- Capa 28: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)
- Capa 29: 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

35 El film se coextruyó completamente y se produjo mediante un proceso de burbuja soplada tal como en el anterior ejemplo 1. Sin embargo el film se coextruyó primero con una matriz multicapa de 29 capas. La matriz fue como la que está descrita arriba y representada en la fig. 2, con la excepción de que el dispositivo montador de microcapas incluía 25 placas distribuidoras de microcapas. Cada una de las placas distribuidoras de microcapas se alimentó con polímero fluidificado (fundido). Solo se suministró polímero fluidificado a las placas distribuidoras 32a, b, d y e; no se envió ningún polímero a la placa 32c. La estructura resultante de 29 capas estaba compuesta por un núcleo de 25 microcapas (capas 3-27) y 4 capas más gruesas (capas 1-2 y 28-29). Las capas gruesas 1-2 estaban situadas a un lado del núcleo y las capas gruesas 28-29 al otro lado del mismo, con la capa 1 formando una de las capas externas y la capa 29 formando la otra capa externa.

45 Las microcapas se extruyeron de manera que las capas de OB1 se alternaran con capas de BAO1, con lo cual la sección de microcapas del film presentaba la estructura: OB1/BAO1/OB1/BAO1/OB1/BAO1 ... OB1/BAO1/OB1

Las microcapas formadas por BAO1 fueron unas tres veces tan gruesas como las microcapas formadas por OB1.

50 Ejemplo 8

Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

- 55 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (32% del espesor total del film)
- Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)
- Capas 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27: 100% de OB1 (6% del espesor total del film)
- Capas 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26: 100% de BAO1 (6% del espesor total del film)
- 60 Capa 28: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)
- Capa 29: 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

Las microcapas se extruyeron de manera que las capas de OB1 se alternaran con capas de BAO1, con lo cual la sección de microcapas del film presentaba la estructura: OB1/BAO1/OB1/BAO1/OB1/BAO1 ... OB1/BAO1/OB1

65 Las microcapas formadas por BAO1 fueron aproximadamente del mismo espesor que las microcapas formadas por

OB1.

Ejemplo 9

5 Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (32% del espesor total del film)  
 Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)  
 10 Capas 3-27: 100% de BAO1 (12% del espesor total del film)  
 Capa 28: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)  
 Capa 29 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

15 Ejemplo 10

Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

20 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (32% del espesor total del film)  
 Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)  
 Capas 3-27: 50% de BAO1 + 50% de OB1 (12% del espesor total del film)  
 Capa 28: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)  
 Capa 29 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

25 Cada una de las microcapas 3 a 27 fue una mezcla de 50% de BAO1 + 50% de OB1.

Ejemplo 11

30 Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

35 Capa 1: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (32% del espesor total del film)  
 Capa 2: 100% de AD1 (4% del espesor total del film)  
 Capas 3-27: 30% de BAO1 + 70% de OB1 (12% del espesor total del film)  
 Capa 28: 100% de AD1 (11% del espesor total del film)  
 Capa 29 100% de PE2 (41 % del espesor total del film)

40 Cada una de las microcapas 3 a 27 fue una mezcla de 30% de BAO1 + 70% de OB1.

Ejemplo 12

45 Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

Capas 1, 29: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (cada capa = 31% del espesor total del film)  
 Capas 2, 28: 100% de AD2 (cada capa = 13% del espesor total del film)  
 Capas 3-27: 100% de BAO2 (12% del espesor total del film)

50 Ejemplo 13

Se preparó un film multicapa según la presente invención mediante el proceso descrito arriba para el ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención, que tenía la siguiente estructura de veintinueve capas y un espesor total de film de 89 µm (3,5 milésimas de pulgada):

55 Capas 1, 29: 88% de PE1 + 8% de AB1 + 4% de SX1 (cada capa = 31% del espesor total del film)  
 Capas 2, 28: 100% de AD3 (cada capa = 13% del espesor total del film)  
 Capas 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27: 100% de OB1 (9% del espesor total del film)  
 Capas 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26: 100% de BAO1 (3% del espesor total del film)

60 Las microcapas se extruyeron de manera que las capas de OB1 se alternaran con capas de BAO1, con lo cual la sección de microcapas del film presentaba la estructura: OB1/BAO1/OB1/BAO1/OB1/BAO1 ... OB1/BAO1/OB1

Las microcapas formadas por OB1 fueron unas tres veces tan gruesas como las microcapas formadas por BAO1.

65 Ejemplo 14



Capa 1: 90% de PE4 + 10% de AB2 (33% del espesor total del film)  
 Capa 2: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)  
 Capas 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45, 47, y 49 = 100% de OB1 (10% del espesor total del film)  
 Capas 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, y 50 = 100% de BAO2 (10% del espesor total del film)  
 Capa 51: 100% de AD4 (5% del espesor total del film)  
 Capa 52: 98% de PL1 + 2% de AB3 (37% del espesor total del film)

Por lo tanto la sección de microcapas del film, es decir las capas 3 hasta 50, se formó con microcapas alternantes de OB1 y BAO2.

De algunos de los ejemplos de los films según la presente invención y de algunos de los ejemplos comparativos se evaluaron sus puntos de fusión y de segunda fusión térmica, con el fin de reflejar los puntos de fusión relativos de los distintos ejemplos de film como representativos del grado de cristalinidad del EVOH en la estructura del film. Es sabido que una mayor de cristalinidad del EVOH indica un incremento de las propiedades de barrera al oxígeno (menor índice de transmisión de oxígeno u OTR).

TABLA 2

Picos DSC <sup>1</sup> de EVOH para los ejemplos				
	Ej. 1	Ej. 9	Ej. 3	Ej. 14
1 <sup>er</sup> punto de fusión térmica (°C)	171,9	180,1	176,5	180,2
Temperatura de recristalización por enfriamiento (°C)	N/A	154,3	146,8	154,7
2 <sup>o</sup> punto de fusión térmica (°C)	N/A	178,5	174,8	180,7

<sup>1</sup> "DSC" se refiere a calorimetría de barrido diferencial

Los datos de la tabla 2 indican que las dos muestras de film soplado producido con microcapas anulares tuvieron significativamente mayores temperaturas de fusión y de recristalización en comparación con muestras equivalentes de film producido con una matriz estándar, lo cual demuestra que los films microlaminados tenían un mayor grado de cristalinidad respecto a los ejemplos comparativos y por tanto consiguiente esperar que sus propiedades de barrera al oxígeno fueran mejores.

TABLA 3

Picos DSC de EVOH para los ejemplos/films envejecidos		
	Ej. 3	Ej.14
1 <sup>er</sup> punto de fusión térmica (°C)	171,5	176,1
Temperatura de recristalización por enfriamiento (°C)	136,7	144-151
2 <sup>o</sup> punto de fusión térmica (°C)	162,6	174-179

Los films de los ejemplos 3 y14 se envejecieron en condiciones ambientales estándar durante varios meses y se repitieron los ensayos por DSC. Los datos de la tabla 3 indican que la muestra de film soplado producido con la matriz de microcapas anulares siguió teniendo mayores temperaturas de fusión y de recristalización en comparación con el film producido con una matriz estándar, lo cual demuestra que el film microlaminado tiene mayor cristalinidad que el ejemplo comparativo y por lo tanto mejores propiedades de barrera al oxígeno. Al comparar los resultados de DSC de los mismos films en las tablas 2 y 3 se observan disminuciones significativas de las temperaturas de fusión y de recristalización en los films envejecidos. Se cree que el material de barrera activa al oxígeno se oxida durante el envejecimiento y por consiguiente tiene menos cristalinidad.

TABLA 4

Picos DSC de EVOH para los ejemplos <sup>1</sup>				
	Ej. 5	Ej. 17	Ej. 6	Ej. 16
1 <sup>er</sup> punto de fusión térmica (°C)	179,4	179,6	178,9	179,1
Temperatura de recristalización por enfriamiento (°C)	141,6	146,6	142,6	143,6
2 <sup>o</sup> punto de fusión térmica (°C)	172,3	176,4	172,9	174,3

<sup>1</sup> Estos films se produjeron por el proceso de multiplicación de capas según la tecnología EDI

Los datos de DSC en la tabla 4 ofrecen una comparación de las temperaturas de fusión y recristalización de los films moldeados en forma plana, producidos mediante tecnologías de matriz estándar y multiplicadora. Las muestras de los films multiplicados tienen unas temperaturas de fusión y recristalización algo más altas, lo cual indica una mayor cristalinidad, que incrementará las propiedades de barrera al oxígeno.

TABLA 5

Picos DSC de EVOH para los ejemplos <sup>1</sup> /films envejecidos				
	Ej. 5	Ej. 17	Ej. 6	Ej. 16
1 <sup>er</sup> punto de fusión térmica (°C)	179,9	179,6	178,9	179,4
Temperatura de recristalización por enfriamiento (°C)	147,5	149,1	147,3	147,3
2 <sup>o</sup> punto de fusión térmica (°C)	177,9	178,4	176,9	177,4

<sup>1</sup> Estos films se produjeron por el proceso de multiplicación de capas según la tecnología EDI

5 Los films de los ejemplos 5, 6, 16 y 17 se envejecieron en condiciones de temperatura ambiente estándar durante varios meses. Los datos de la tabla 5 describen los resultados de DSC de las muestras de los films envejecidos que figuran en la tabla 4. Los datos demuestran que las muestras de los films multiplicados tienen de modo consistente unas temperaturas de fusión más altas que los films equivalentes producidos con tecnología de matriz estándar. Los puntos de fusión más altos indican una mayor cristalinidad, que incrementa las propiedades de barrera al oxígeno. Al comparar los resultados de DSC de las mismas muestras de film entre las tablas 4 y 5 resulta evidente que los films envejecidos que contienen BAO2 tienen temperaturas de fusión más elevadas en comparación con los films recién elaborados. Estos resultados son contrarios a los obtenidos con las tecnologías de matriz anular.

TABLA 6

Picos DSC de EVOH para los ejemplos de films frescos (1 <sup>as</sup> dos columnas) y envejecidos (últimas dos columnas). Capas de EVOH retiradas por pelado				
	Ej. 2	Ej. 12	Ej. 2	Ej. 12
1 <sup>er</sup> punto de fusión térmica (°C)	180,4	181,8	179,0	179,9
Temperatura de recristalización por enfriamiento (°C)	153,8	155,5	148,7	150,6
2 <sup>o</sup> punto de fusión térmica (°C)	180,1	182,0	177,8	179,4

15 Los resultados de DSC que figuran en la tabla 6 solo representan las temperaturas de fusión y recristalización de las capas de BAO2 en los films de los ejemplos 2 y 12. Estos films se produjeron en matrices anulares de film soplado, se envejecieron también en condiciones de temperatura ambiente estándar y se repitieron las pruebas de DSC. Las muestras de films producidos con microcapas dieron temperaturas de fusión y recristalización más elevadas, lo cual indica mayor cristalinidad y por tanto es de esperar que tengan mejores propiedades de barrera en comparación con el film producido con la matriz estándar. En estas muestras de film se observa el efecto similar de disminución de las temperaturas de fusión ocasionado por el envejecimiento. Estos resultados de DSC son congruentes con los que figuran en las tablas 2 y 3.

TABLA 7

OTR <sup>1</sup> de ejemplos (cc/m <sup>2</sup> -day- atm)						
Condiciones de ensayo de OTR <sup>2</sup>	Ej. 1	Ej. 9	Ej. 3	Ej. 14	Ej. 13	Ej. 15
0% HR/entrada 0% HR/salida	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2		
100% HR/entrada 100% HR/salida	90	70	----	----	55	< 1,0
100% HR/entrada 50% HR/salida	1,8 & 3,49	< 0,2	< 0,2	< 0,2	56	< 0,2

<sup>1</sup> "OTR" se refiere al índice de transmisión de oxígeno medido según la norma ASTM D3985. Las mediciones de OTR se realizaron 15 días después de la producción con un analizador de oxígeno MOCON.

<sup>2</sup> "HR" = humedad relativa. Las pruebas de transmisión de oxígeno se efectúan a niveles de HR variables RH, utilizando soluciones salinas acuosas para generar la HR deseada. Las soluciones salinas se preparan según la norma ASTM E104. La solución se mantiene sobre un papel de filtro intercalado entre la muestra y un film polimérico de OTR elevado. La humedad se puede controlar aplicando la técnica a uno o ambos lados de la muestra.

TABLA 8

OTR <sup>1</sup> de ejemplos (cc/m <sup>2</sup> -day- atm)				
Condiciones de ensayo de OTR <sup>2</sup>	Ej. 5	Ej. 17	Ej. 6	Ej. 16
0% HR/entrada 0% HR/salida	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
100% HR/entrada 100% HR/salida	8,62	23,1	4,43	5,24
100% HR/entrada 50% HR/salida	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

30 Viendo los datos del OTR en las tablas 7 y 8 se aprecia que todas las muestras se comportaron de forma excelente como capas de barrera al 0% de HR. Es sabido sin embargo que la humedad tiene un efecto perjudicial sobre las prestaciones del EVOH. Cuando el EVOH absorbe agua en un ambiente de mayor humedad, la permeabilidad del film al oxígeno aumenta. Por encima del 60% de HR el OTR empieza a subir rápidamente en estas resinas de EVOH y por encima del 80% el efecto es intenso.

El ensayo del OTR es una prueba breve durante la cual las muestras se someten a la temperatura y a la humedad relativa del ensayo, se dejan equilibrar y se mide la permeación de oxígeno. Como los films de la presente invención contienen resinas captadoras de oxígeno, el componente que lo absorbe en la barrera activa puede estar totalmente oxidado o no al final de la prueba. Por lo tanto los resultados del OTR pueden variar debido a diferencias en el grado de oxidación de las resinas de la barrera activa de los films.

Entrada de oxígeno

Algunos ejemplos comparativos y de la presente invención se transformaron en bolsas, que se llenaron, sellaron y ensayaron para determinar la velocidad a la cual el oxígeno penetraba en la bolsa llena.

Protocolo de ensayo de entrada de oxígeno

Se prepararon del modo siguiente muestras de bolsas, utilizando films de la presente invención (elaborados con la matriz de microcapas aquí descrita), y muestras comparativas de bolsas, usando films elaborados con la tecnología de matriz convencional.

De cada muestra de film se hicieron seis (6) bolsas. Cada bolsa se elaboró utilizando un sellador de impulsos para cerrar tres lados de una pieza de film plegada o tubular, a fin de obtener una bolsa con unas medidas aproximadas de 4" x 9". Se etiquetó cada bolsa y por la parte exterior de cada una de ellas se colocó un pequeño trozo de cinta para que sirviera de punto de muestreo. Luego se introdujeron 30 mililitros de agua desionizada en cada bolsa antes de sellar el cuarto lado en un sellador al vacío KOCH®, obteniéndose finalmente una bolsa llena y cerrada con un tamaño aproximado de 4" x 7".

A continuación se inyectaron 300 centímetros cúbicos de nitrógeno interno en cada bolsa, a través de un medidor de caudal, e inmediatamente se tomó una primera muestra del espacio de cabeza para medir la concentración inicial de oxígeno en un analizador de espacio de cabeza dual Mocon PAC CHECK® modelo 650. Las seis bolsas de cada muestra de film se envejecieron, tres (3) a la temperatura ambiente y tres (3) a temperaturas elevadas (a 40°C en un horno de migración) y periódicamente se midió la entrada de oxígeno en todas las bolsas, registrando los resultados en un cuaderno de laboratorio. La permanencia de las bolsas dentro de un horno caliente acelera el envejecimiento aumentando el OTR y la tasa de captación de oxígeno de las capas de EVOH, y por consiguiente reduce el tiempo necesario para que se manifiesten las tendencias. Los resultados de los ensayos de entrada de oxígeno figuran en las tablas 9 a 13.

TABLA 9

Horno (40°C) Entrada de oxígeno en las bolsas de los ejemplos de film soplado (datos expresados en % de oxígeno)					
Día	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
3	0,0274	0,0343	0,0070	0,0534	0,0048
8	0,0105	0,0569	0,0054	0,0045	0,0079
14	0,0198	0,0713	0,087	0,02	0,0373
20	0,0495	0,0916	0,0520	0,01	0,0293
28	0,2957	0,17	0,0284	0,0038	0,0489
35	0,5097	0,278	0,0589	0,0177	0,0805
49 <sup>1</sup>	1,1333	0,6643	0,1425	0,0708	0,1537

<sup>1</sup> entre 35 y 49 días las bolsas se resecaron. El ensayo se terminó después de 49 días.

Los datos de la tabla 9 indican que las propiedades de barrera de las bolsas hechas con film de los ejemplos 3 y 4 - producido en una matriz anular estándar de film soplado - disminuyeron al cabo de unos 20 días y empezó entrar oxígeno en ellas. Las tres muestras microlaminadas, ej. 13, ej. 14 y ej. 15, tuvieron mucho mejor comportamiento de barrera a pesar de llevar una proporción comparable o incluso menor de material captador de oxígeno respecto a los films comparativos. Los ejemplos 13 y 15, que contienen microcapas alternantes de EVOH (OB1 u OB2) y de barrera activa al oxígeno (BAO1), tienen un comportamiento prácticamente similar al del ej. 14, que contiene 100% de BAO1 microlaminada en las microcapas. Por lo tanto, en la estructura microlaminada se puede utilizar la mitad de material de barrera activa al oxígeno con resultados similares de entrada de oxígeno.

TABLA 10

Horno (40°C) Entrada de oxígeno en las bolsas de los ejemplos de film soplado (valores indicados en porcentaje de oxígeno)		
Día	Ej. 1	Ej. 9
0	0,1	0,1
1	0,13	0,12
7	0,97	0,13
14	2,23	0,15
21	4,1	0,4
35	7,18	0,93
42	8,47	1,32
56	10	2,74
70	11,4	4,67
99 <sup>1</sup>	12,6	6,42
176	13,9	7,66

<sup>1</sup> todas las muestras se resecaron entre 70 y 99 días. El ensayo se continuó el día 176.

- 5 Los datos de la tabla 10 demuestran que la estructura microlaminada, ej. 9, que lleva la BAO1 tiene una velocidad de entrada de oxígeno significativamente menor que el ejemplo comparativo 1 y confirman que la microlaminación de la BAO1 tiene la ventaja de reducir la entrada de oxígeno.

TABLA 11

Entrada a temperatura ambiente de oxígeno en las bolsas de los ejemplos de film soplado (valores indicados en porcentaje de oxígeno)		
Día	Ej. 1	Ej. 9
0	0,185	0,104
1	0,193	0,122
7	0,172	0,11
14	0,16	0,11
21	0,153	0,107
35	0,154	0,082
42	0,162	0,078
56	0,245	0,075
70	0,338	0,0635
99	0,784	0,0329
176	2,89	0,206

- 10 Los datos de la tabla 11 demuestran que la estructura microlaminada, ej. 9, tiene una entrada de oxígeno mucho menor que el ejemplo comparativo 1, el cual fue producido con tecnología de matriz estándar. En las condiciones del ensayo a temperatura ambiente la estructura estándar tuvo un buen comportamiento de barrera hasta el día 56 y a partir de este punto se inició el agotamiento de la barrera activa y empezó a entrar oxígeno en la bolsa. En cambio la estructura microlaminada, ej. 9, mantuvo una baja entrada de oxígeno a lo largo de todo el ensayo.
- 15

TABLA 12

Horno (40°C) Entrada de oxígeno en las bolsas de los ejemplos de film soplado (valores indicados en porcentaje de oxígeno)				
Día	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 16	Ej. 17
0	0,18	0,04	0,03	0,38
1	0,21	0,08	0,06	0,40
7	0,13	0,07	0,05	0,38
14	0,20	0,07	0,05	0,38
44	0,30	0,09	0,05	0,57
87	0,35	0,18	0,13	0,61

- 20 Los datos de la tabla 12 muestran muy poca diferencia de entrada de oxígeno durante el periodo del ensayo. Estos films contienen 1,2 milésimas de pulgada de BAO2 y/o OB1, lo cual limitará significativamente la entrada de oxígeno y por lo tanto hay que analizar las muestras durante periodos de tiempo más largos para poder apreciar diferencias de comportamiento.

25

TABLA 13

Entrada a temperatura ambiente de oxígeno en las bolsas de los ejemplos de film soplado (valores indicados en porcentaje de oxígeno)				
Día	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 16	Ej. 17
0	0,05	0,08	0,07	0,08
1	0,08	0,11	0,10	0,12
7	0,06	0,09	0,09	0,05
14	0,06	0,09	0,09	0,11
44	0,05	0,09	0,08	0,12
87	0,02	0,06	0,04	0,10

5 Los datos de la tabla 13 indican muy poca entrada en cualquiera de las muestras a temperatura ambiente respecto a lo visto en las condiciones de aceleración en el horno (tabla 12). Este ensayo debería prolongarse mucho más antes de poder apreciar tendencias definidas.

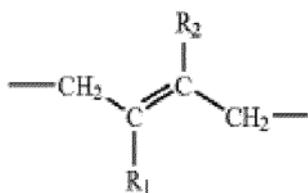
## REIVINDICACIONES

1. Film multicapa de barrera al oxígeno que consta de:

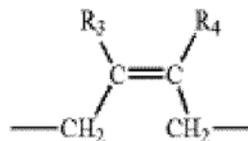
5 a) una sección compuesta por una serie de microcapas, donde al menos una de ellas incluye una barrera pasiva al oxígeno formada por copolímero de etileno/alcohol vinílico y al menos una de ellas incluye una segunda barrera al oxígeno, y

b) una capa masiva, en la cual cada microcapa tiene un espesor inferior al de la capa masiva;

10 **caracterizado porque** la segunda barrera al oxígeno lleva una barrera activa al oxígeno formada por un mezcla de una resina termoplástica (a) que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, una sal de metal de transición (b) y un polímero de barrera al oxígeno (c), donde la resina termoplástica (a) lleva al menos una de las unidades representadas por la fórmula (I) y la fórmula (II):



15



20 en las cuales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, -COOR<sub>5</sub>, -OCOR<sub>6</sub>, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden formar conjuntamente un anillo por medio de un grupo metileno o un grupo oximetileno, donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido o un grupo alquilarilo que puede estar sustituido;

la sal de metal de transición (b) se elige del grupo constituido por una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso, una sal de cobalto y combinaciones de las mismas, y

25 el polímero de barrera al oxígeno (c) se elige del grupo constituido por poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliamida, poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, poli(dicloruro de vinilideno) y sus copolímeros, poli(acrilonitrilo) y sus copolímeros, poli(etilen naftenato) y sus copolímeros, poli(etilen tereftalato) y sus copolímeros, y combinaciones de los mismos.

30 2. El film según la reivindicación 1, cuya sección de microcapas contiene al menos una microcapa formada por una mezcla de la barrera activa al oxígeno y la barrera pasiva al oxígeno, y al menos una microcapa formada por la barrera pasiva al oxígeno.

35 3. El film según la reivindicación 1, cuya sección de microcapas está formada por una secuencia repetitiva de capas representadas por la estructura "A/B", en la cual "A" representa una serie de microcapas constituidas por la barrera activa al oxígeno y "B" representa una serie de microcapas constituidas por la barrera pasiva al oxígeno.

40 4. El film según la reivindicación 3, cuya sección de microcapas está formada por 10 hasta 3.000 microcapas en la secuencia repetitiva de la reivindicación 3.

5. Método de elaboración de un film multicapa de barrera al oxígeno, que consiste en:

a. coextruir una serie de microcapas para formar una sección de microcapas, en la cual al menos una de dichas microcapas de la serie incluye una barrera pasiva al oxígeno compuesta por un copolímero de etileno/alcohol, vinílico y al menos otra de las microcapas de la serie incluye una segunda barrera al oxígeno;

45 b. extruir una capa masiva, en la cual cada una de las microcapas tiene un espesor inferior al de la capa masiva; y

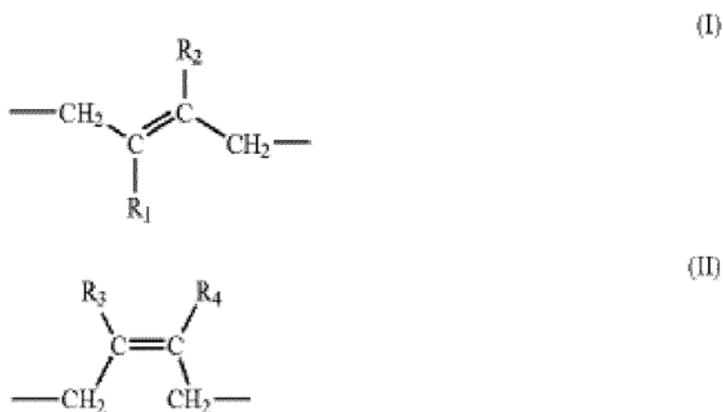
c. unir dicha capa masiva con dicha sección de microcapas para formar un film multicapa;

**caracterizado porque**

50 i) la segunda barrera al oxígeno comprende una barrera activa al oxígeno formada por un mezcla de una resina termoplástica (a) que tiene dobles enlaces carbono-carbono, sobre todo en su cadena principal, una sal de metal de transición (b) y un polímero de barrera al oxígeno (c),

donde la resina termoplástica (a) lleva al menos una de las unidades representadas por la fórmula (I) y la fórmula (II):

55



- 5 en las cuales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido, un grupo alquilarilo que puede estar sustituido, -COOR<sub>5</sub>, -OCOR<sub>6</sub>, un grupo ciano o un átomo de halógeno, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden formar conjuntamente un anillo por medio de un grupo metileno o un grupo oximetileno, donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son un grupo alquilo que puede estar sustituido, un grupo arilo que puede estar sustituido o un grupo alquilarilo que puede estar sustituido,
- 10 la sal de metal de transición (b) se elige del grupo constituido por una sal de hierro, una sal de níquel, una sal de cobre, una sal de manganeso, una sal de cobalto y combinaciones de las mismas, y el polímero de barrera al oxígeno (c) se selecciona del grupo constituido por poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliamida, poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, poli(dicloruro de vinilideno) y sus copolímeros, poli(acrilonitrilo) y sus copolímeros, poli(etilen naftenato) y sus copolímeros, poli(etilen tereftalato) y sus copolímeros, y combinaciones de los mismos.
- 15 ii) la capa masiva se extruye dirigiendo un primer polímero a través de una placa distribuidora y sobre un vástago principal conformador; dicha placa distribuidora tiene una entrada y una salida de fluido, la salida de fluido de dicha placa tiene una conexión de flujo con dicho vástago principal conformador y está estructurada de modo que dicho primer polímero se deposite sobre dicho vástago principal conformador constituyendo una capa masiva;
- 20 iii) la serie de microcapas se coextruye para formar una sección de microcapas, dirigiendo al menos un segundo polímero a través de un dispositivo montador de microcapas que comprende una serie de placas distribuidoras de microcapas y un vástago conformador de microcapas; cada una de dichas placas de microcapas tiene una entrada y una salida de fluido, la salida de fluido de cada una de dichas placas de microcapas tiene una conexión de flujo con dicho vástago conformador de microcapas y está estructurada para depositar una microcapa de polímero sobre dicho vástago conformador de microcapas; dichas placas de microcapas están dispuestas para establecer un orden prefijado de deposición de las microcapas sobre dicho vástago conformador de microcapas, formando así una masa fluida microlaminada y sustancialmente unificada;
- 25 iv) la capa masiva y la sección de microcapas se unen para formar un film multicapa dirigiendo dicha masa fluida microlaminada desde dicho vástago conformador de microcapas hacia dicho vástago principal conformador a fin de fusionar dicha masa fluida microlaminada con dicha capa masiva, formando un film multicapa; y
- 30 v) el segundo polímero constituye la segunda barrera al oxígeno.
6. El método según la reivindicación 5, en el cual la sección de microcapas contiene al menos una microcapa formada por una mezcla de la barrera activa al oxígeno y la barrera pasiva al oxígeno, y al menos una microcapa formada por la barrera pasiva al oxígeno.
- 35 7. El método según la reivindicación 5, en el cual la sección de microcapas está formada por una secuencia repetitiva de capas representadas por la estructura "A/B", donde "A" representa una serie de microcapas constituidas por la barrera activa al oxígeno y "B" representa una serie de microcapas constituidas por la barrera pasiva al oxígeno.
- 40 8. El método según la reivindicación 7, en el cual la sección de microcapas está formada por 10 hasta 3.000 microcapas en la secuencia repetitiva de la reivindicación 7.
- 45 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el cual dicha capa masiva se deposita sobre dicho vástago principal conformador antes de que dicha masa fluida microlaminada se deposite también sobre el mismo, con lo cual dicha capa masiva se interpone entre dicha masa fluida microlaminada y dicho vástago principal conformador.
- 50 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, que además incluye las etapas de dirigir un tercer polímero a través de una segunda placa distribuidora para formar una segunda capa masiva y de unir dicho tercer polímero con dicha masa fluida microlaminada de manera que dicha segunda capa masiva forme una segunda capa externa para dicho film multicapa.

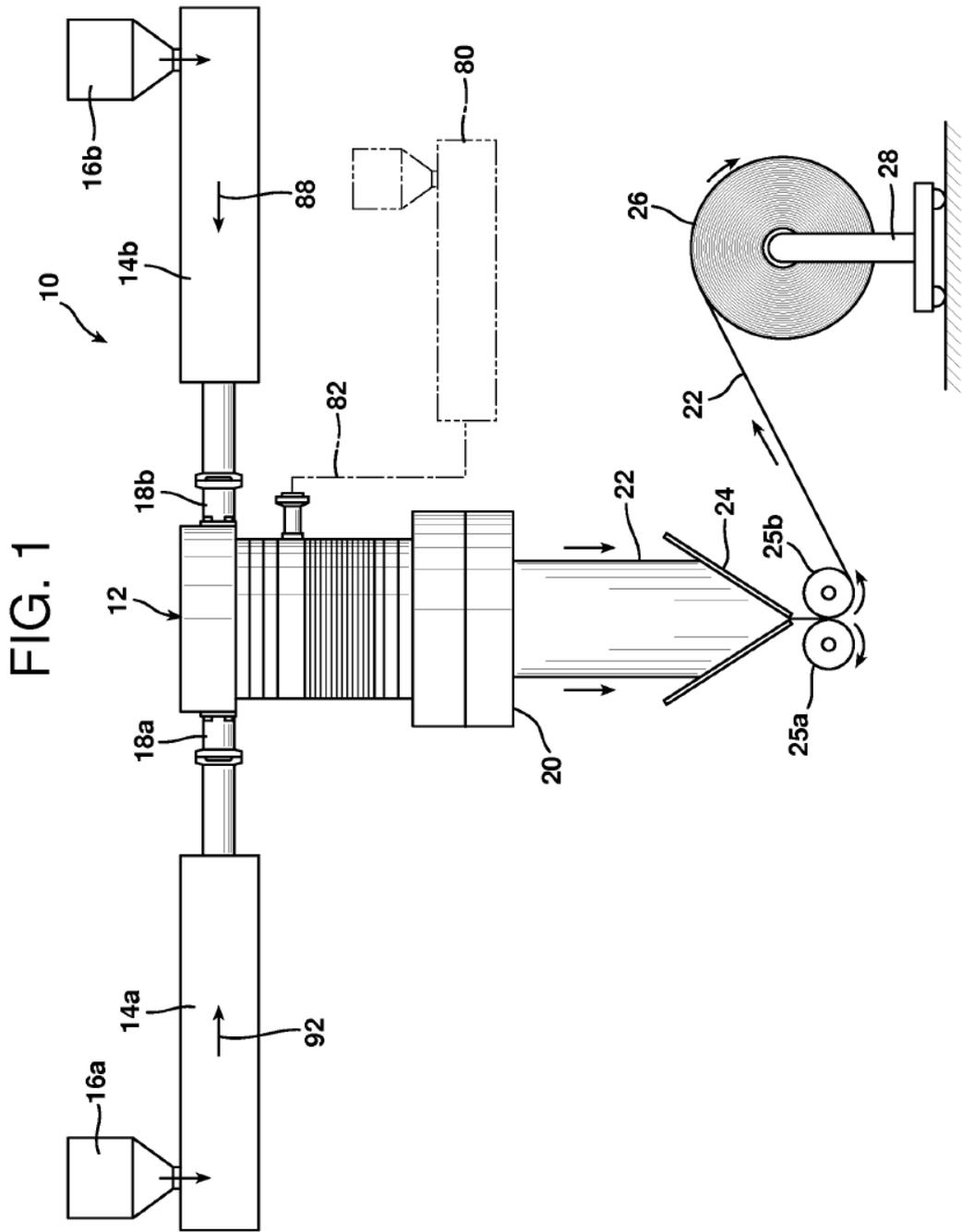
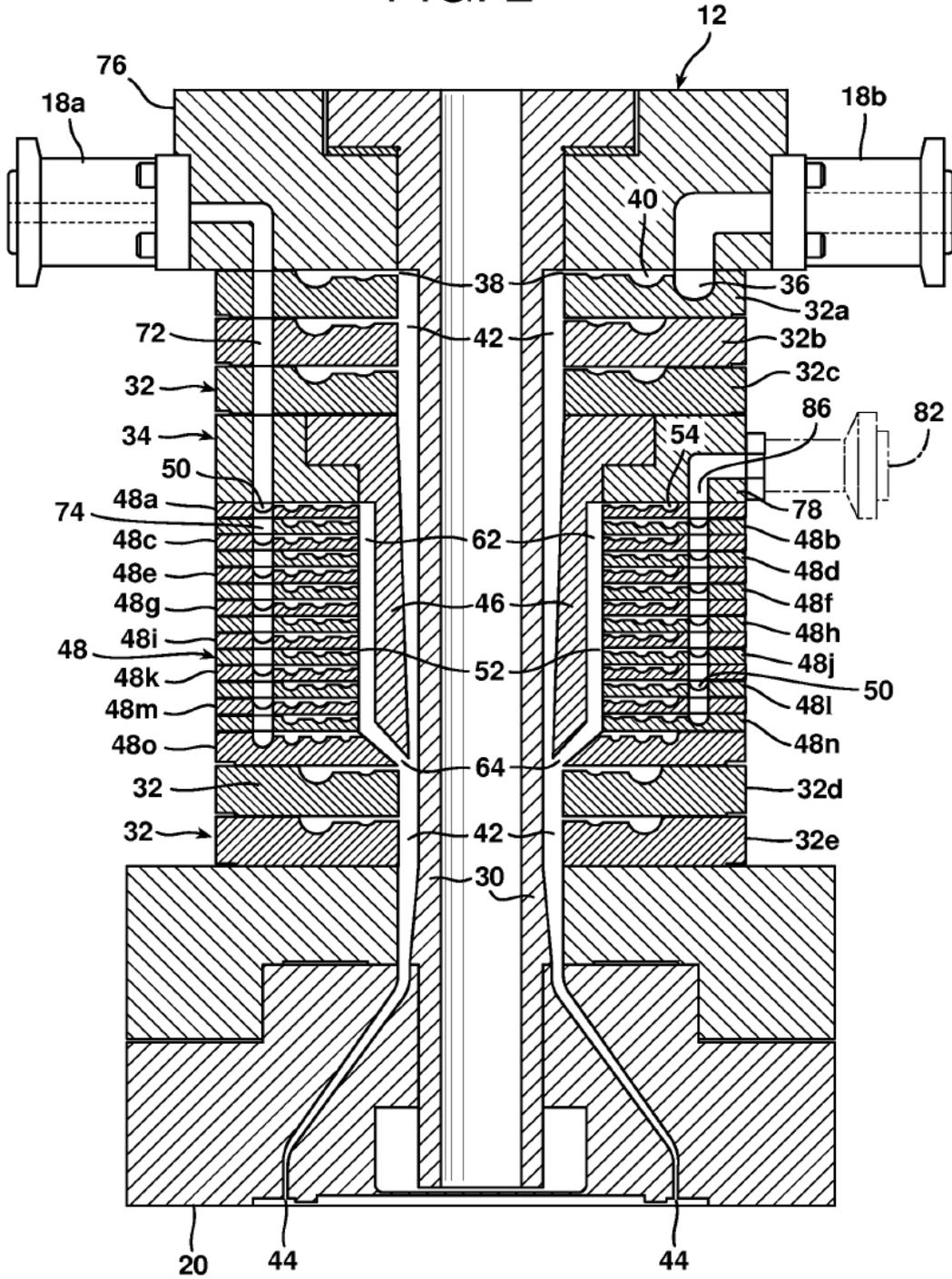


FIG. 2





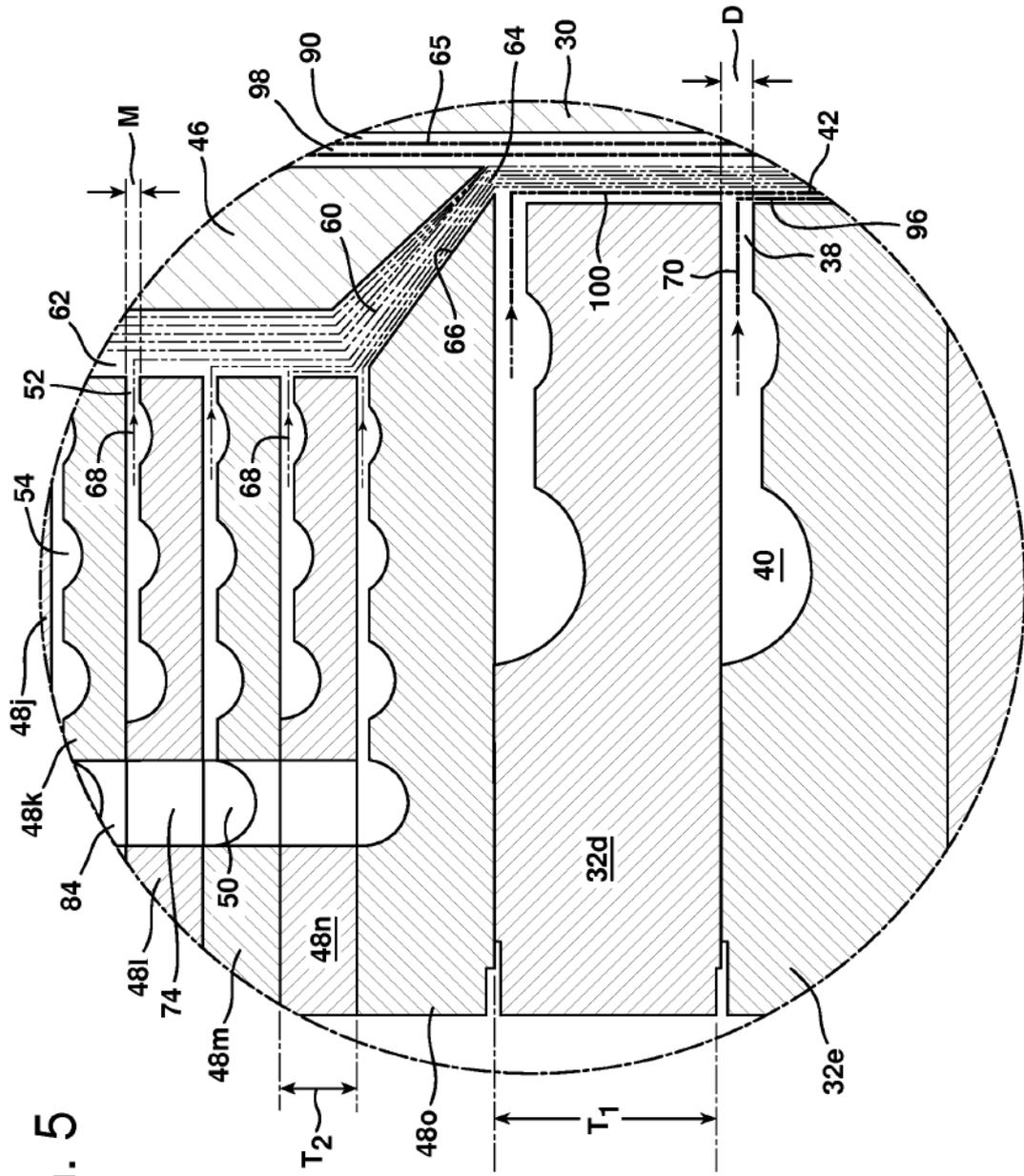


FIG. 5

FIG. 6

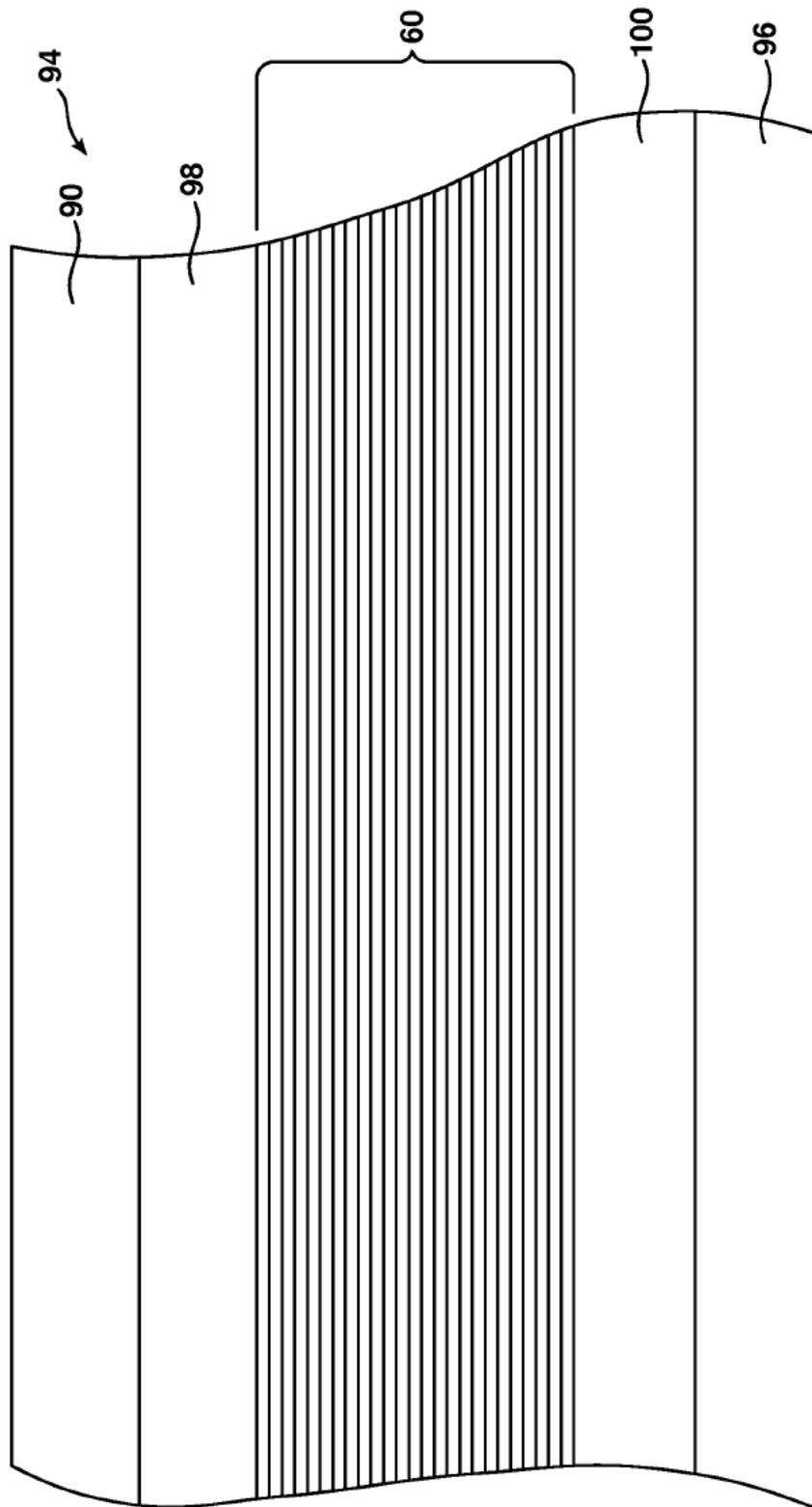


FIG. 7

