

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 156**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/12</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/35</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)
<b>B81B 1/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/00</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2012 PCT/US2012/020078**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12094317**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2012 E 12706720 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2661464**

54 Título: **Películas y espumas reforzadas con microcapilares**

30 Prioridad:

**03.01.2011 US 201161429407 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZALAMEA BUSTILLO, LUIS G.;  
BONGARTZ, HERBERT y  
KOOPMANS, RUDOLF J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 637 156 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Películas y espumas reforzadas con microcapilares

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a películas y espumas reforzadas con microcapilares.

**5 Antecedentes de la invención**

Es conocido de manera general el uso de materiales fibrosos para mejorar las propiedades mecánicas de películas y/o espumas poliméricas. Además se sabe que generalmente a medida que aumenta la longitud de estos materiales fibrosos incorporada en las películas y/o espumas, tales propiedades mecánicas mejoran. También es generalmente conocido el uso del proceso de pultrusión para incorporar fibras de vidrio o de carbono en materiales poliméricos, reforzando de este modo tales materiales poliméricos. Sin embargo, las tecnologías disponibles actualmente fallan a la hora de obtener todas las propiedades mecánicas requeridas en diversas aplicaciones finales.

De acuerdo con ello, a pesar de los esfuerzos de investigación para reforzar tales materiales poliméricos, todavía existe la necesidad de espumas y/o películas con microcapilares reforzadas con propiedades mecánicas mejoradas.

**Compendio de la invención**

15 La presente invención proporciona espumas y/o películas reforzadas con microcapilares. La película y/o espuma reforzada tiene un primer extremo y un segundo extremo, de modo que la película y/o la espuma comprende: (a) una matriz que comprende un primer material termoplástico; (b) al menos uno o más canales dispuestos en paralelo en dicha matriz desde el primer extremo hasta el segundo extremo de la película y/o espuma, de modo que dichos canales (uno o más) están separados entre sí al menos 1  $\mu\text{m}$  y de modo que cada uno de dichos canales (uno o más) tienen un diámetro en el intervalo de al menos 1  $\mu\text{m}$ ; y (c) un segundo material termoplástico dispuesto en dichos uno o más canales, de forma que dicho segundo material termoplástico es distinto del primer material termoplástico; de forma que dicha película tiene un espesor en el intervalo de 2  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona películas y/o espumas reforzadas con microcapilares, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto por el hecho de que el primer material termoplástico se escoge entre los del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), policarbonato, poliestireno, poli (alcohol vinílico) (PVOH), poli(cloruro de vinilo) (PVC), ácido poliláctico (PLA) y poli(tereftalato de etileno).

30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona películas y/o espumas reforzadas con microcapilares, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto por el hecho de que uno o más canales tienen una forma de sección transversal escogida en el grupo que consiste en formas circular, rectangular, oval, en estrella, rómbica, triangular, cuadrada, similares y combinaciones de ellas.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona películas y/o espumas reforzadas con microcapilares, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto por el hecho de que el segundo material termoplástico se escoge entre los del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), policarbonato, poliestireno, poli (alcohol vinílico) (PVOH), poli(cloruro de vinilo) (PVC), ácido poliláctico (PLA) y poli(tereftalato de etileno).

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una estructura multicapa que comprende las películas y/o espumas reforzadas con microcapilares, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo que comprende las películas y/o espumas reforzadas con microcapilares, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes.

**Breve descripción de los dibujos**

Con el objetivo de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma a título de ejemplo; sin embargo, debe entenderse que esta invención no se limita a las disposiciones y medios que se muestran.

La figura 1 es una vista desde arriba de una película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención.

45 La figura 2 es una vista de una sección longitudinal de una película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención.

Las figuras 3a-e son varias vistas transversales de una película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención.

La figura 4 es una vista desde arriba de una película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención.

La figura 5 representa un segmento de una vista de unasección longitudinal de la película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención, como se muestra en la figura 2.

La figura 6 es una vista desarrollada de una película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención.

Las figuras 7a-b son ilustraciones esquemáticas de una boquilla para microcapilares.

5 Las figuras 8a-b son fotografías de vistas de secciones transversales de la película reforzada con microcapilares 1 de la invención.

Las figuras 9a-c son fotografías de vistas de secciones transversales de la película reforzada con microcapilares 2 de la invención.

Las figuras 10a-b son fotografías de vistas de secciones transversales de la película de comparación A.

10 La figura 11 es una fotografía de una vista de una sección transversal de la película de comparación B.

Y las figuras 12a-b son fotografías de vistas de secciones transversales de la película de comparación C.

### Descripción detallada de la invención.

Tomando como referencia los dibujos, en los que numerales similares indican elementos similares, se muestra en las figuras 1-6 una primera realización de una película y/o espuma (10) reforzada con microcapilares.

15 La película y/o espuma reforzada con microcapilares de la invención (10), según la presente invención, tiene un primer extremo (14) y un segundo extremo (16) y comprende: (a) una matriz (18) que comprende un primer material termoplástico (11); (b) al menos uno o más canales (20) dispuestos paralelamente en la matriz (18) desde el primer extremo (14) hasta el segundo extremo (16) de la película o espuma (10) reforzada con microcapilares, de modo que dichos canales (uno o más) (20) están separados entre sí al menos 1  $\mu\text{m}$  y de modo que cada uno de dichos uno o más canales (20) tienen un diámetro en el intervalo de al menos 1  $\mu\text{m}$ ; y (c) un segundo material termoplástico (12) dispuesto en dichos canales (uno o más) (20), de forma que dicho segundo material termoplástico (12) es distinto del primer material termoplástico (11); y de forma que dicha película o espuma reforzada con microcapilares (10) tiene un espesor en el intervalo de 2  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

25 La película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede tener un espesor en el intervalo de 2  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ; por ejemplo, la película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede tener un espesor en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ ; o, de manera alternativa, de 100 a 1000  $\mu\text{m}$ ; o, alternativamente, de 200 a 800  $\mu\text{m}$ ; o, alternativamente, de 200 a 600  $\mu\text{m}$ ; o, alternativamente, de 300 a 1000  $\mu\text{m}$ ; o, alternativamente, de 300 a 900  $\mu\text{m}$ ; o, alternativamente, de 300 a 700  $\mu\text{m}$ . La proporción entre el espesor de la película y el diámetro de los microcapilares está en el intervalo de 2:1 a 400:1.

30 La película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender al menos 10 por ciento en volumen de la matriz (18), respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); por ejemplo, la película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender de 10 a 80 por ciento en volumen de la matriz (18) respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); o, de forma alternativa, de 20 a 80 por ciento en volumen de la matriz (18) respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); o, de forma alternativa, de 30 a 80 por ciento en volumen de la matriz (18) respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10).

40 La película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender de 20 a 90 por ciento en volumen de vacío, respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); por ejemplo, la película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender de 20 a 80 por ciento de volumen de vacío, respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); o, de manera alternativa, de 20 a 70 por ciento de volumen de vacío, respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10); o, de manera alternativa, de 30 a 60 por ciento de volumen de vacío, respecto del volumen total de la película o espuma reforzada con microcapilares (10).

45 La película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender de 50 a 100 por ciento en volumen del segundo material termoplástico (12), respecto del volumen vacío total, descrito previamente; por ejemplo, la película o espuma reforzada con microcapilares (10) puede comprender de 60 a 100 por ciento en volumen del segundo material termoplástico (12), respecto del volumen vacío total, descrito previamente; o, de forma alternativa, de 70 a 100 por ciento en volumen de segundo material termoplástico (12), respecto del volumen vacío total, descrito previamente; o, de forma alternativa, de 80 a 100 por ciento en volumen de segundo material termoplástico (12), respecto del volumen vacío total, descrito previamente;

50 La película o espuma reforzada con microcapilares (10) de la invención tiene un primer extremo (14) y un segundo extremo (16). Al menos uno o más canales (20) se disponen en paralelo en la matriz (18) desde el primer extremo (14) hasta el segundo extremo (16). El canal o más canales (20) están separados entre sí al menos 1  $\mu\text{m}$ . El canal o más canales (20) tienen un diámetro en el intervalo de al menos 1  $\mu\text{m}$ ; por ejemplo de 2  $\mu\text{m}$  a 1998  $\mu\text{m}$ ; o, de forma

alternativa, de 5 a 990 µm; o, de forma alternativa, de 5 a 890 µm; o, de forma alternativa, de 5 a 790 µm; o, de forma alternativa, de 5 a 690 µm o, de forma alternativa, de 5 a 590 µm. El canal o más canales (20) pueden tener una forma de sección transversal escogida en el grupo que consiste en formas circular, rectangular, oval, en estrella, rómbica, triangular, cuadrada, similares y combinaciones de ellas. El canal o más canales (20) pueden incluir además uno o más cierres en el primer extremo (14), en el segundo extremo (16), en el espacio entre el primer punto (14) y el segundo extremo (16) y/o combinaciones suyas.

La matriz (18) comprende un primer material termoplástico (o más) (11). Entre tales primeros materiales termoplásticos (11) se incluyen, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: poliolefinas, por ejemplo, polietileno y polipropileno; poliamidas, por ejemplo nylon 6; poli(cloruro de vinilideno); poli(fluoruro de vinilideno); policarbonato; poliestireno; poli(tereftalato de etileno); poliuretano y poliéster. La matriz (18) se puede reforzar mediante, por ejemplo, fibras de carbono o de vidrio y/o cualquier otra carga o relleno mineral, tales como talco o carbonato de calcio. Ejemplos de productos de relleno son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: carbonatos de calcio naturales, incluyendo cretas, calcitas y mármoles; carbonatos sintéticos; sales de magnesio y calcio, dolomitas, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, cal, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, barita, sulfato de calcio, sílice, silicatos de magnesio, talco, wollastonita, arcillas y silicatos de aluminio, caolines, mica, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de magnesio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fibra o polvo de carbono o de vidrio, fibra o polvo de madera o mezclas de estos compuestos.

Ejemplos del primer material termoplástico (11) son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: homopolímeros y copolímeros (incluyendo elastómeros) de una o más alfa-olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno, que están típicamente representados por polímeros como polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno; copolímero de etileno y propileno, copolímero de etileno y 1-buteno y copolímero de propileno y 1-buteno; copolímeros (incluyendo elastómeros) de una alfa-olefina con un dieno conjugado o no conjugado, como está representado típicamente por copolímeros de etileno y butadieno y copolímeros de etileno y etilideno norborneno; y poliolefinas (incluyendo elastómeros) tales como copolímeros de dos o más alfa-olefinas con un dieno conjugado o no conjugado, representados típicamente por copolímeros de etileno, propileno y butadieno, copolímeros de etileno, propileno y dicitropentadieno, copolímeros de etileno, propileno y 1,5-hexadieno y copolímeros de etileno, propileno y etilideno norborneno; copolímeros de etileno y un compuesto vinílico, tales como copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y cloruro de vinilo, copolímeros de etileno y ácido acrílico o de etileno y ácido (met)acrílico y copolímeros de etileno y (met)acrilato; copolímeros estirénicos (incluyendo elastómeros), tales como poliestireno, ABS, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de estireno y α-metilestireno, alcohol vinílico estireno, acrilatos de estireno como metacrilato de estireno, acrilato de butilo estireno, metacrilato de butilo estireno, y butadienos estireno y polímeros de estireno reticulados; y copolímeros de bloque de estireno (incluyendo elastómeros) tales como copolímeros de butadieno y estireno e hidratos suyos y copolímeros tribloque estireno-isopreno-estireno; compuestos polivinílicos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo); poliamidas como el nailon 6, el nailon 6,6 y el nailon 12; poliésteres termoplásticos como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poliuretano, policarbonato, poli(óxido de fenileno) y similares; y resinas de tipo vítreo de base hidrocarbonada, incluyendo polímeros de poli-dicitropentadieno y polímeros relacionados (copolímeros, terpolímeros); mono-olefinas saturadas como acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo y butirato de vinilo y similares; ésteres vinílicos tales como ésteres de ácidos monocarboxílicos, incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de n-octilo, acrilato de fenilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo y similares; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida; sus mezclas; resinas producidas mediante polimerización por metátesis por apertura del anillo y metátesis cruzada y similares. Estas resinas se pueden usar solas o bien en combinaciones de dos o más de ellas.

En realizaciones escogidas, los materiales que constituyen el primer material termoplástico (11) pueden comprender, por ejemplo, una o más poliolefinas escogidas entre las del grupo que consiste en copolímeros de etileno y alfa-olefinas, copolímeros de propileno y alfa-olefinas y copolímeros de bloques de olefinas. En particular, en realizaciones escogidas, los materiales que constituyen el primer material termoplástico (11) pueden comprender una o más poliolefinas no polares.

En realizaciones específicas, se pueden usar poliolefinas como polipropileno, polietileno, copolímeros suyos y mezclas suyas, así como terpolímeros etileno-propileno-dieno. En algunas realizaciones, los polímeros olefínicos de ejemplo incluyen polímeros homogéneos; polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad ramificado de manera heterogénea (LLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de densidad ultrabaja ramificado de manera heterogénea (ULDPE, por sus siglas en inglés); copolímeros lineales de etileno y alfa-olefinas homogéneamente ramificados; polímeros de etileno y alfa-olefinas sustancialmente lineales, ramificados de manera homogénea; y polímeros de etileno polimerizados mediante radicales libres, a alta presión y copolímeros tales como polietileno de baja densidad (LDPE) o polímeros de acetato de vinilo y etileno (EVA).

En una realización, el copolímero de etileno y alfa-olefina puede ser, por ejemplo, un copolímero o interpolímero de etileno y buteno, etileno y hexeno, o etileno y octeno. En otras realizaciones concretas, el copolímero de etileno y

alfa-olefina puede ser, por ejemplo, un copolímero o interpolímero de etileno y propileno o de buteno, etileno y propileno.

5 En otras determinadas realizaciones, el primer material termoplástico (11) puede ser, por ejemplo, un polímero semicristalino y puede tener un punto de fusión inferior a 110°C. En otra realización, el punto de fusión puede ser una temperatura comprendida entre 25 y 100°C. En otra realización, el punto de fusión puede estar comprendido entre 40 y 85°C.

10 En una realización particular, el primer material termoplástico (11) en una composición de un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina que comprende un copolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina y, opcionalmente, uno o más polímeros, por ejemplo, un copolímero de polipropileno al azar (RCP por sus siglas en inglés). En una realización concreta, el copolímero de propileno y alfa-olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" quiere decir que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  mayor de aproximadamente 0,85; de forma alternativa, mayor de 0,90; en otra alternativa, mayor de aproximadamente 0,92 y, en otra alternativa, mayor de aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.504.172 y en la Publicación Internacional número WO 00/01745, las cuales se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de triada en las cadenas moleculares de copolímeros determinadas mediante espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

20 El copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D-1238 (a 230°C / 2,26 kg). En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales de 0,1 a 500 g/10 min.; por ejemplo, el índice de fluidez puede tener un valor desde un límite inferior de 0,1 g/10 min, 0,2 g/10 min o 0,5 g/10 min hasta un valor superior de 500 g/10 min, 200 g/10 min 100 g/10 min o 25 g/10 min. Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos; o de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 100 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 50 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 a 50 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 40 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 30 g/10 minutos.

35 El copolímero de propileno y alfa-olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo). En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales desde 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo); por ejemplo, la cristalinidad puede tener un valor desde un límite inferior de 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo), 2,5 por ciento (un calor de fusión de al menos 4 Julios/gramo) o 3 por ciento (un calor de fusión de al menos 5 Julios/gramo) hasta un límite superior de 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo), 24 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 40 Julios/gramo), 15 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 24,8 Julios/gramo) o 7 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 11 Julios/gramo). Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 24 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 40 Julios/gramo); o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 15 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 24,8 Julios/gramo); o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 7 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 11 Julios/gramo); o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 5 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 8,3 Julios/gramo). La cristalinidad se mide mediante el método DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés). El copolímero de propileno y alfa-olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de uno o más comonomeros alfa-olefínicos. Ejemplos de comonomeros utilizados para producir el copolímero de propileno y alfa-olefina son alfa-olefinas de 2 y de 4 a 10 átomos de carbono; por ejemplo, alfa-olefinas de 2, 4, 6 y 8 átomos de carbono.

55 El copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 40 por ciento en peso de uno o más comonomeros alfa-olefínicos. En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales desde 1 a 40 por ciento en peso; por ejemplo, el contenido de comonomero puede ser un valor desde un límite inferior de 1 por ciento en peso, 3 por ciento en peso, 4 por ciento en peso, 5 por ciento en peso, 7 por ciento en peso o 9 por ciento en peso hasta un límite superior de 40 por ciento en peso, 35 por ciento en peso, 30 por ciento en peso, 27 por ciento en peso, 20 por ciento en peso, 15 por ciento en peso, 12 por ciento en peso o 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 35 por ciento en peso de uno o más comonomeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 30 por ciento en peso de uno o más comonomeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y

alfa-olefina comprende de 3 a 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 3 a 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 3 a 15 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos.

- 5 El copolímero de propileno y alfa-olefina tiene un valor de distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), definido como el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número ( $M_w/M_n$ ) de 3,5 o menos; alternativamente, de 3,0 o menos; o, en otra alternativa, de 1,8 a 3,0.

10 Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas se describen con más detalle en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 6.960.635 y 6.525.157. Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas están disponibles comercialmente y los suministra la empresa The Dow Chemical Company, con la marca registrada VERSIFY® o la empresa ExxonMobil Chemical Company, con la marca registrada VISTAMAXX®.

15 En una realización, los copolímeros de propileno y alfa-olefina se caracterizan además porque comprenden: (A) entre 60 y menos de 100, preferiblemente entre 80 y 99 y más preferiblemente entre 85 y 99 por ciento en peso de unidades derivadas de propileno y (B) entre más de 0 y 40, preferiblemente entre 1 y 20, más preferiblemente entre 4 y 16 e incluso más preferiblemente entre 4 y 15 por ciento en peso de unidades derivadas de al menos un compuesto entre etileno y/o y una  $\alpha$ -olefina que tiene entre 4 y 10 átomos de carbono; y porque contienen un promedio de al menos 0,001, preferiblemente un promedio de al menos 0,005 y más preferiblemente un promedio de al menos 0,01 ramificaciones de cadena larga / 1000 átomos de carbono totales. El número máximo de ramificaciones de cadena larga en el copolímero de propileno y alfa-olefina no es crítico, pero típicamente no supera 3 ramificaciones de cadena larga / 1000 átomos de carbono totales. La expresión ramificación de cadena larga, tal y como se usa en este documento en relación con los copolímeros de propileno y alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de al menos un (1) carbono más que una ramificación de cadena corta y la expresión rama de cadena corta tal y como se usa en este documento en relación con los copolímeros de propileno y alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de dos (2) átomos de carbono menos que el número de carbonos en el comonómero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno y 1-octeno tiene una columna vertebral con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) átomos de carbono de longitud, pero estos ejes principales tienen también ramificaciones de cadena corta de seis (6) átomos de carbono de longitud. Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas se describen con más detalle en el documento de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos número 60/988.999 y en el de la solicitud de patente internacional número PCT/US08/082599.

20 En otras realizaciones determinadas, el primer material termoplástico (11), por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina, puede ser, por ejemplo, un polímero semicristalino y tener un punto de fusión menor de 110°C. En realizaciones preferidas, el punto de fusión puede estar comprendido entre 25 y 100°C. En realizaciones más preferidas, el punto de fusión puede estar comprendido entre 40 y 85°C.

25 En otras realizaciones escogidas, se pueden usar como primer material termoplástico (11) copolímeros de bloques olefínicos, por ejemplo, copolímeros multi-bloque de etileno, como los descritos en la publicación internacional número WO2005/090427 y en el documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número US 2006/0199930, las cuales describen tales copolímeros de bloques olefínicos y los métodos de ensayo para medir las propiedades listadas más adelante para tales polímeros. Tales copolímeros de bloques olefínicos pueden ser un interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina:

30 (a) que tiene un valor  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_f$ , en grados Celsius y una densidad  $d$  en gramos/centímetro cúbico, de tal modo que los valores numéricos de  $T_f$  y  $d$  corresponden a la relación:

$$T_f > -2002,9 + 4538,5 (d) - 2422,2 (d)^2; \text{ o}$$

35 (b) que tiene un valor  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5 y que se caracteriza por un calor de fusión  $\Delta H$  en J/g y una cantidad  $\Delta T$  en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto tales que los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81, \text{ para valores de } \Delta H \text{ mayores de cero y hasta un máximo de } 130 \text{ J/g;}$$

$$\Delta T > 48 \text{ }^\circ \text{C para valores de } \Delta H \text{ mayores de } 130 \text{ J/g;}$$

40 donde el pico CRYSTAF se determina utilizando al menos 5 % del polímero acumulado y si es menos del 5 % del polímero que tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces se toma como valor de la temperatura CRYSTAF 30°C;

45 (c) que está caracterizado por un valor de recuperación elástica,  $Re$ , en porcentaje a una tensión de 300 por ciento y un ciclo, medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, y que tiene una densidad  $d$  en gramos/centímetro cúbico de tal forma que los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la relación siguiente cuando el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

55  $Re > 1481 - 1629 (d); \text{ o}$

(d) que tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona utilizando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido molar de comonomero al menos cinco por ciento más alto que el de la fracción de interpolímero al azar de etileno que eluye entre las mismas temperaturas, donde dicho interpolímero de etileno al azar comparable que tiene el mismo o los mismos comonomeros y que tiene índice de fluidez, densidad y contenido molar de comonomero (respecto de todo el polímero) dentro de 10 % del interpolímero etileno /  $\alpha$ -olefina; o

(e) que tiene un módulo de almacenamiento a 25°C,  $G'$  (25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C,  $G'$  (100°C), de tal forma que la relación de  $G'$  (25°C) a  $G'$  (100°C) está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

Tal copolímero de bloques de olefinas, por ejemplo un interpolímero etileno /  $\alpha$ -olefina, puede también:

(a) tener una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona utilizando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta un máximo de 1 y un valor de distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , mayor de 1,3; o

(b) tener un índice de bloques promedio mayor de cero y hasta un máximo de 1 y un valor de distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , mayor de 1,3.

En una realización, la matriz (18) puede comprender además un agente de soplado que facilita de ese modo la formación de un material en forma de espuma. En una realización, la matriz puede ser una espuma, por ejemplo una espuma de celda cerrada. En otra realización, la matriz (18) puede comprender además uno o más agentes de relleno que facilitan de este modo la formación de una matriz microporosa, por ejemplo mediante orientación, por ejemplo, orientación biaxial, o cavitación, por ejemplo orientación uni o biaxial, o lixiviado, es decir, disolviendo los agentes de relleno. Entre tales agentes de relleno se incluyen, si bien las posibilidades no se limitan a ellos, carbonatos de calcio naturales, incluyendo cretas, calcitas y mármoles; carbonatos sintéticos; sales de magnesio y calcio, dolomitas, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, cal, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, barita, sulfato de calcio, sílice, silicatos de magnesio, talco wollastonita, arcillas y silicatos de aluminio, caolines, mica, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de magnesio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fibra o polvo de carbono o de vidrio, fibra o polvo de madera o mezclas de estos compuestos.

El segundo material termoplástico (uno o más) (12) es uno de los siguientes materiales, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: poliolefinas, por ejemplo, polietileno y polipropileno; poliamidas, por ejemplo nailon 6; poli(cloruro de vinilideno); poli(fluoruro de vinilideno); policarbonato; poliestireno; poli(tereftalato de etileno); poliuretano y poliéster. La matriz (18) se puede reforzar mediante, por ejemplo, fibras de carbono o de vidrio y/o cualquier otra carga o relleno mineral, tales como talco o carbonato de calcio. Ejemplos de productos de relleno son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: carbonatos de calcio naturales, incluyendo cretas, calcitas y mármoles; carbonatos sintéticos; sales de magnesio y calcio, dolomitas, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, cal, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, barita, sulfato de calcio, sílice, silicatos de magnesio, talco wollastonita, arcillas y silicatos de aluminio, caolines, mica, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de magnesio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fibra o polvo de carbono o de vidrio, fibra o polvo de madera o mezclas de estos compuestos.

Ejemplos de segundos materiales termoplásticos (12) son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: homopolímeros y copolímeros (incluyendo elastómeros) de una o más alfa-olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno, que están típicamente representados por polímeros como polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-3-metil-1-buteno, poli-3-metil-1-penteno, poli-4-metil-1-penteno; copolímero de etileno y propileno, copolímero de etileno y 1-buteno y copolímero de propileno y 1-buteno; copolímeros (incluyendo elastómeros) de una alfa-olefina con un dieno conjugado o no conjugado, como está representado típicamente por copolímeros de etileno y butadieno y copolímeros de etileno y etilideno norborneno; y poliolefinas (incluyendo elastómeros) tales como copolímeros de dos o más alfa-olefinas con un dieno conjugado o no conjugado, representados típicamente por copolímeros de etileno, propileno y butadieno, copolímeros de etileno, propileno y dicitropentadieno, copolímeros de etileno, propileno y 1,5-hexadieno y copolímeros de etileno, propileno y etilideno norborneno; copolímeros de etileno y un compuesto vinílico, tales como copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y cloruro de vinilo, copolímeros de etileno y ácido acrílico o de etileno y ácido (met)acrílico y copolímeros de etileno y (met)acrilato; copolímeros estirénicos (incluyendo elastómeros), tales como poliestireno, ABS, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolímeros de estireno y  $\alpha$ -metilestireno, alcohol vinílico estireno, acrilatos de estireno como metacrilato de estireno, acrilato de butilo estireno, metacrilato de butilo estireno, y butadienos estireno y polímeros de estireno reticulados; y copolímeros de bloque de estireno (incluyendo elastómeros) tales como copolímeros de butadieno y estireno e hidratos suyos y copolímeros tribloque estireno-isopreno-estireno; compuestos polivinílicos tales como poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilato de metilo) y poli(metacrilato de metilo); poliamidas como el nailon 6, el nailon 6,6 y el nailon 12; poliésteres termoplásticos como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poliuretano, policarbonato, poli(óxido de fenileno) y similares; y resinas de tipo vítreo de base hidrocarbonada, incluyendo polímeros de poli-dicitropentadieno y polímeros relacionados (copolímeros, terpolímeros); mono-olefinas saturadas como acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo

5 y butirato de vinilo y similares; ésteres vinílicos tales como ésteres de ácidos monocarboxílicos, incluyendo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de n-octilo, acrilato de fenilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo y similares; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida; sus mezclas; resinas producidas mediante polimerización por metátesis por apertura del anillo y metátesis cruzada y similares. Estas resinas se pueden usar solas o bien en combinaciones de dos o más de ellas.

10 En realizaciones escogidas, los materiales que constituyen el segundo material termoplástico (12) pueden comprender, por ejemplo, una o más poliolefinas escogidas entre las del grupo que consiste en copolímeros de etileno y alfa-olefinas, copolímeros de propileno y alfa-olefinas y copolímeros de bloques de olefinas. En particular, en realizaciones escogidas, los materiales que constituyen el segundo material termoplástico (12) pueden comprender una o más poliolefinas no polares.

15 En realizaciones específicas, se pueden usar poliolefinas como polipropileno, polietileno, copolímeros suyos y mezclas suyas, así como terpolímeros etileno-propileno-dieno. En algunas realizaciones, los polímeros olefinicos de ejemplo incluyen polímeros homogéneos; polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de baja densidad ramificado de manera heterogénea (LLDPE, por sus siglas en inglés); polietileno lineal de densidad ultrabaja ramificado de manera heterogénea (ULDPE, por sus siglas en inglés); copolímeros lineales de etileno y alfa-olefinas homogéneamente ramificados; polímeros de etileno y alfa-olefinas sustancialmente lineales, ramificados de manera homogénea; y polímeros de etileno polimerizados mediante radicales libres, a alta presión y copolímeros tales como polietileno de baja densidad (LDPE) o polímeros de acetato de vinilo y etileno (EVA).

20 En una realización, el copolímero de etileno y alfa-olefina puede ser, por ejemplo, un copolímero o interpolímero de etileno y buteno, etileno y hexeno, o etileno y octeno. En otras realizaciones concretas, el copolímero de etileno y alfa-olefina puede ser, por ejemplo, un copolímero o interpolímero de etileno y propileno o de buteno, etileno y propileno.

25 En otras determinadas realizaciones, el segundo material termoplástico (12) puede ser, por ejemplo, un polímero semicristalino y puede tener un punto de fusión inferior a 110°C. En otra realización, el punto de fusión puede ser una temperatura comprendida entre 25 y 100°C. En otra realización, el punto de fusión puede estar comprendido entre 40 y 85°C.

30 En una realización particular, el segundo material termoplástico (12) en una composición de un interpolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina que comprende un copolímero de propileno y  $\alpha$ -olefina y, opcionalmente, uno o más polímeros, por ejemplo, un copolímero de polipropileno al azar (RCP por sus siglas en inglés). En una realización concreta, el copolímero de propileno y alfa-olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotácticas. "Secuencias de propileno sustancialmente isotácticas" quiere decir que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida mediante RMN de  $^{13}\text{C}$  mayor de aproximadamente 0,85; de forma alternativa, mayor de 0,90; en otra alternativa, mayor de aproximadamente 0,92 y, en otra alternativa, mayor de aproximadamente 0,93. Las triadas isotácticas son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.504.172 y en la Publicación Internacional número WO 00/01745, las cuales se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de tríada en las cadenas moleculares de copolímeros determinadas mediante espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

40 El copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 500 g/10 minutos, medido de acuerdo con el ensayo estándar ASTM D-1238 (a 230°C / 2,26 kg). En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales de 0,1 a 500 g/10 min.; por ejemplo, el índice de fluidez puede tener un valor desde un límite inferior de 0,1 g/10 min, 0,2 g/10 min o 0,5 g/10 min hasta un valor superior de 600 g/10 min, 200 g/10 min 100 g/10 min o 25 g/10 min. Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos; o de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 100 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,2 a 50 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 0,5 a 50 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 50 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 40 g/10 minutos; o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener un índice de fluidez en el intervalo de 1 a 30 g/10 minutos.

55 El copolímero de propileno y alfa-olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo). En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales desde 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo); por ejemplo, la cristalinidad puede tener un valor desde un límite inferior de 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo), 2,5 por ciento (un calor de fusión de al menos 4 Julios/gramo) o 3 por ciento (un calor de fusión de al menos 5 Julios/gramo) hasta un límite superior de 30 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 50 Julios/gramo), 24 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 40 Julios/gramo), 15 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 24,8 Julios/gramo) o 7 por ciento en peso (un

calor de fusión de menos de 11 Julios/gramo). Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 24 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 40 Julios/gramo); o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 15 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 24,8 Julios/gramo); o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 7 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 11 Julios/gramo); o, de manera alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina puede tener una cristalinidad en el intervalo de al menos 1 por ciento en peso (un calor de fusión de al menos 2 Julios/gramo) hasta 5 por ciento en peso (un calor de fusión de menos de 8,3 Julios/gramo). La cristalinidad se mide mediante el método DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés). El copolímero de propileno y alfa-olefina comprende unidades derivadas de propileno y unidades poliméricas derivadas de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. Ejemplos de comonómeros utilizados para producir el copolímero de propileno y alfa-olefina son alfa-olefinas de 2 y de 4 a 10 átomos de carbono; por ejemplo, alfa-olefinas de 2, 4, 6 y 8 átomos de carbono.

El copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos. En este documento se incluyen y se describen todos los subintervalos y valores individuales desde 1 a 40 por ciento en peso; por ejemplo, el contenido de comonómero puede ser un valor desde un límite inferior de 1 por ciento en peso, 3 por ciento en peso, 4 por ciento en peso, 5 por ciento en peso, 7 por ciento en peso o 9 por ciento en peso hasta un límite superior de 40 por ciento en peso, 35 por ciento en peso, 30 por ciento en peso, 27 por ciento en peso, 20 por ciento en peso, 15 por ciento en peso, 12 por ciento en peso o 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 35 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 1 a 30 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 3 a 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 3 a 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos; o, de forma alternativa, el copolímero de propileno y alfa-olefina comprende de 3 a 15 por ciento en peso de uno o más comonómeros alfa-olefínicos.

El copolímero de propileno y alfa-olefina tiene un valor de distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), definido como el peso molecular promedio en peso dividido por el peso molecular promedio en número ( $M_w/M_n$ ) de 3,5 o menos; alternativamente, de 3,0 o menos; o, en otra alternativa, de 1,8 a 3,0.

Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas se describen con más detalle en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 6.960.635 y 6.525.157. Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas están disponibles comercialmente y los suministra la empresa The Dow Chemical Company, con la marca registrada VERSIFY® o la empresa ExxonMobil Chemical Company, con la marca registrada VISTAMAXX®.

En una realización, los copolímeros de propileno y alfa-olefina se caracterizan además porque comprenden: (A) entre 60 y menos de 100, preferiblemente entre 80 y 99 y más preferiblemente entre 85 y 99 por ciento en peso de unidades de propileno y (B) entre más de 0 y 40, preferiblemente entre 1 y 20, más preferiblemente entre 4 y 16 e incluso más preferiblemente entre 4 y 15 por ciento en peso de unidades derivadas de al menos un compuesto entre etileno y/o una  $\alpha$ -olefina que tiene entre 4 y 10 átomos de carbono; y porque contienen un promedio de al menos 0,001, preferiblemente un promedio de al menos 0,005 y más preferiblemente un promedio de al menos 0,01 ramificaciones de cadena larga / 1000 átomos de carbono totales. El número máximo de ramificaciones de cadena larga en el copolímero de propileno y alfa-olefina no es crítico, pero típicamente no supera 3 ramificaciones de cadena larga / 1000 átomos de carbono totales. La expresión ramificación de cadena larga, tal y como se usa en este documento en relación con los copolímeros de propileno y alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de al menos un (1) carbono más que una ramificación de cadena corta y la expresión rama de cadena corta tal y como se usa en este documento en relación con los copolímeros de propileno y alfa-olefina, se refiere a una longitud de cadena de dos (2) átomos de carbono menos que el número de carbonos en el comonómero. Por ejemplo, un interpolímero de propileno y 1-octeno tiene una columna vertebral con ramificaciones de cadena larga de al menos siete (7) átomos de carbono de longitud, pero estos ejes principales tienen también ramificaciones de cadena corta de seis (6) átomos de carbono de longitud. Tales copolímeros de propileno y alfa-olefinas se describen con más detalle en el documento de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos número 60/988.999 y en el de la solicitud de patente internacional número PCT/US08/082599.

En otras realizaciones determinadas, el segundo material termoplástico (12), por ejemplo, el copolímero de propileno y alfa-olefina, puede ser, por ejemplo, un polímero semicristalino y tener un punto de fusión menor de 110°C. En realizaciones preferidas, el punto de fusión puede estar comprendido entre 25 y 100°C. En realizaciones más preferidas, el punto de fusión puede estar comprendido entre 40 y 85°C.

En otras realizaciones escogidas, se pueden usar como segundo material termoplástico (12) copolímeros de bloques olefínicos, por ejemplo, copolímeros multi-bloque de etileno, como los descritos en la publicación internacional número WO2005/090427 y en el documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número US 2006/0199930, las cuales describen tales copolímeros de bloques olefínicos y los métodos de ensayo para medir las

propiedades listadas más adelante para tales polímeros. Tales copolímeros de bloques olefínicos pueden ser un interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina:

(a) que tiene un valor  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión,  $T_f$ , en grados Celsius y una densidad  $d$  en gramos/centímetro cúbico, de tal modo que los valores numéricos de  $T_f$  y  $d$  corresponden a la relación:

5  $T_f > -2002,9 + 4538,5 (d) - 2422,2 (d)^2$ ; o

(b) que tiene un valor  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5 y que se caracteriza por un calor de fusión  $\Delta H$  en J/g y una cantidad  $\Delta T$  en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico CRYSTAF más alto tales que los valores numéricos de  $\Delta T$  y  $\Delta H$  tienen las siguientes relaciones:

$\Delta T > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ , para valores de  $\Delta H$  mayores de cero y hasta un máximo de 130 J/g;

10  $\Delta T > 48$  ° C para valores de  $\Delta H$  mayores de 130 J/g;

donde el pico CRYSTAF se determina utilizando al menos 5 % del polímero acumulado y si es menos del 5 % del polímero que tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces se toma como valor de la temperatura CRYSTAF 30°C; o

15 (c) que está caracterizado por un valor de recuperación elástica,  $Re$ , en porcentaje a una tensión de 300 por ciento y un ciclo, medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina, y que tiene una densidad  $d$  en gramos/centímetro cúbico de tal forma que los valores numéricos de  $Re$  y  $d$  satisfacen la relación siguiente cuando el interpolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina está sustancialmente libre de una fase reticulada:

$Re > 1481 - 1629 (d)$ ; o

20 (d) que tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona utilizando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido molar de comonómero al menos cinco por ciento más alto que el de la fracción de interpolímero al azar de etileno que eluye entre las mismas temperaturas, donde dicho interpolímero de etileno al azar comparable que tiene el mismo o los mismos comonómeros y que tiene índice de fluidez, densidad y contenido molar de comonómero (respecto de todo el polímero) dentro de 10 % del interpolímero etileno /  $\alpha$ -olefina; o

25 (e) que tiene un módulo de almacenamiento a 25°C,  $G'$  (25°C), y un módulo de almacenamiento a 100°C,  $G'$  (100°C), de tal forma que la relación de  $G'$  (25°C) a  $G'$  (100°C) está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

Tal copolímero de bloques de olefinas, por ejemplo un interpolímero etileno /  $\alpha$ -olefina, puede también:

30 (a) tener una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona utilizando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta un máximo de 1 y un valor de distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , mayor de 1,3; o

(b) tener un índice de bloques promedio mayor de cero y hasta un máximo de 1 y un valor de distribución de pesos moleculares,  $M_w/M_n$ , mayor de 1,3.

35 En una realización, el segundo material termoplástico (12) puede comprender además un agente de soplado que facilita de ese modo la formación de un material en forma de espuma. En una realización, el segundo material termoplástico (12) puede ser una espuma, por ejemplo una espuma de celda cerrada. En otra realización, el segundo material termoplástico (12) puede comprender además uno o más agentes de relleno que facilitan de este modo la formación de una matriz microporosa, por ejemplo mediante orientación, por ejemplo, orientación biaxial, o cavitación, por ejemplo orientación uni o biaxial, o lixiviado, es decir, disolviendo los agentes de relleno. Entre tales materiales de relleno se incluyen, si bien las posibilidades no se limitan a ellos, carbonatos de calcio naturales, incluyendo cretas, calcitas y mármoles; carbonatos sintéticos; sales de magnesio y calcio, dolomitas, carbonato de magnesio, carbonato de zinc, cal, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, barita, sulfato de calcio, sílice, silicatos de magnesio, talco wollastonita, arcillas y silicatos de aluminio, caolines, mica, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxido de magnesio, óxidos de hierro, óxido de zinc, fibra o polvo de carbono o de vidrio, fibra o polvo de madera o mezclas de estos compuestos.

45 En producción, el equipo de extrusión comprende un tornillo extrusor impulsado por un motor. El primer material termoplástico (11) se funde y se transporta a una boquilla (24), como se muestra en las figuras 7a y 7b. El material termoplástico fundido (11) pasa a través de la boquilla (24), como se muestra en las figuras 7a y 7b, y se conforma con la forma y sección transversal deseadas. En referencia a las figuras 7a y 7b, la boquilla (24) incluye una sección de entrada (26), una sección de convergencia (28) y un orificio (30), el cual tiene una forma predeterminada. El primer material termoplástico fundido entra por la sección de entrada (26) de la boquilla (24) y se le da forma de manera gradual en la sección de convergencia (28) hasta que el fundido sale por el orificio (30). La boquilla (24) incluye también inyectores (32). Cada inyector (32) tiene una sección de cuerpo (34) que tiene un conducto (36) que está en conexión de fluidos con una fuente (38) del segundo material termoplástico (12) por medio de un segundo conducto (40) que pasa a través de las paredes de la boquilla (24) alrededor del cual debe fluir el material

termoplástico fundido para atravesar el orificio (30). El inyector (30) incluye además una salida (42). El inyector (32) se dispone de tal forma que la salida (42) se sitúe dentro del orificio (30). A medida que primer material termoplástico (11) fundido sale por el orificio del molde (30), se inyecta y coextruye segundo material termoplástico fundido (12) dentro primer material termoplástico (11) fundido, formando de este modo microcapilares rellenos con el segundo material termoplástico (12). En una realización, el primer material termoplástico (11) fundido sale por el orificio de la boquilla (30), el segundo material termoplástico (12) fundido se coextruye y se inyecta continuamente en el primer material termoplástico (11) formando de este modo microcapilares rellenos con el segundo material termoplástico (12). En otra realización, el primer material termoplástico (11) fundido sale por el orificio de la boquilla (30), el segundo material termoplástico (12) fundido se coextruye y se inyecta intermitentemente en el primer material termoplástico (11) formando de este modo microcapilares con segmentos rellenos con el segundo material termoplástico (12) y segmentos vacíos, mostrando estructuras de tipo espuma.

Las películas o espumas reforzadas según la presente invención se pueden usar como materiales para envasado y empaquetado (por ejemplo, piezas termoformadas reforzadas para bandejas, cintas para envolver, cubos, recipientes, cajas); cascos de barcos termoformados, paneles para construcción, dispositivos de asientos, piezas de carrocería de automóviles, piezas de fuselaje, molduras y embellecedores interiores de vehículos y similares.

Una o más películas o espumas reforzadas de la invención pueden formar una o más capas en una estructura multicapa, por ejemplo, una estructura multicapa laminada o una estructura multicapa coextruida. Las películas o espumas reforzadas pueden comprender una o más filas paralelas de microcapilares (canales como se muestran en la figura 3b). Los canales 20 (microcapilares) se pueden disponer en cualquier lugar de la matriz (10), como muestran las figuras 3a-e.

### Ejemplos

**La película reforzada de la invención 1** se preparó según el siguiente procedimiento.

El material de la matriz comprendía polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), disponible con la marca registrada DOWLEX™ NG 5056 G, comercializado por la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm<sup>3</sup>, según ASTM-D792 y un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de aproximadamente 1,1 g/10 minutos, según ISO 1133 a 190°C y 2,16 kg. El segundo material termoplástico dispuesto en microcapilares era polipropileno homopolímero (hPP) disponible con la marca registrada DOW™ Polypropylene H502-25RG, de la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, según ISO 1183 y un índice de fluidez en masa de 25 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg.

Los extrusores primario y secundario eran ambos extrusores de un solo husillo. El extrusor primario era un Betol 1820J que tenía un husillo de aproximadamente 20 mm de diámetro, que estaba conectado a la bomba de engranajes, proporcionando un flujo de polímero no pulsátil. Corriente abajo de la boquilla de la película con microcapilares había un conjunto de rodillos presores con un espacio entre rodillos ajustable (Dr. Collin GmbH "Techline" CR72T). El extrusor secundario era un Betol 1420J que tenía un husillo de aproximadamente 12 mm de diámetro, conectado a la entrada de la boquilla para película con microcapilares a través de una tubería Swagelok de 0,635 cm (un cuarto de pulgada), calentada. La tubería era una tubería corta cuidadosamente conformada de 0,635 cm (un cuarto de pulgada), (SS-T4-S-049-6ME) que estaba envuelta con 0,61 m (2 pies) de cintas de calentamiento (Omega HTWC102-002), que a su vez estaba envuelta en un aislamiento de lana mineral Superwool encapsulada con cinta adhesiva. La tubería incluía termopares de alambre de tipo k (3M 70-0062-8328-0). Para ayudar a la transferencia térmica se untó una pequeña cantidad de grasa de cobre (Coppaslip) en las puntas de los termopares.

La boquilla para película de microcapilares se diseñó para asegurar que las caras abiertas de los inyectores fueran coincidentes con la salida de la boquilla. El material de la matriz se extruyó a través de una boquilla para película de microcapilares que contenía 14 cabezales inyectores de microcapilares, con un diámetro de aproximadamente 900 µm.

La película de microcapilares reforzada de la invención (10) (LLDPE/hPP) se muestra en las figuras 8a y b. Se ensayaron las propiedades de la película de microcapilares reforzada de la invención (10) (LLDPE/hPP) y esas propiedades se reportan en la tabla 1. La película de microcapilares reforzada de la invención (10) (LLDPE/hPP) tenía 14 microcapilares rellenos con el segundo hPP, un espesor de aproximadamente 608 µm y cada microcapilar tenía un diámetro de aproximadamente 360 µm.

**La película reforzada de la invención 2** se preparó según el siguiente procedimiento.

El material de la matriz comprendía polipropileno homopolímero (hPP) disponible con la marca registrada DOW™ Polypropylene H502-25RG, de la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, según ISO 1183 y un índice de fluidez en masa de 25 g/10 minutos, medido de acuerdo con ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg. El segundo material termoplástico dispuesto en microcapilares era polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), disponible con la marca registrada DOWLEX™ NG 5056 G, comercializado por la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm<sup>3</sup>, según ASTM-D792 y un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de aproximadamente 1,1 g/10 minutos, según ISO 1133 a 190°C y 2,16 kg.

Los extrusores primario y secundario eran ambos extrusores de un solo husillo. El extrusor primario era un Betol 1820J que tenía un husillo de aproximadamente 20 mm de diámetro, que estaba conectado a la bomba de engranajes, proporcionando un flujo de polímero no pulsátil. Corriente abajo de la boquilla para la película de microcapilares había un conjunto de rodillos presores con un espacio entre rodillos ajustable (Dr. Collin GmbH "Techline" CR72T). El extrusor secundario era un Betol 1420J que tenía un husillo de aproximadamente 12 mm de diámetro, conectado a la entrada de la boquilla de la película con microcapilares a través de una tubería Swagelok de 0,635 cm (un cuarto de pulgada), calentada. La tubería era una tubería corta cuidadosamente conformada de 0,635 cm (un cuarto de pulgada), (SS-T4-S-049-6ME) que estaba envuelta con 0,61 m (2 pies) de cintas de calentamiento (Omega HTWC102-002), que a su vez estaba envuelta en un aislamiento de lana mineral Superwool encapsulada con cinta adhesiva. La tubería incluía termopares de alambre de tipo k (3M 70-0062-8328-0). Para ayudar a la transferencia térmica se untó una pequeña cantidad de grasa de cobre (Coppaslip) en las puntas de los termopares.

La boquilla para la película de microcapilares se diseñó para asegurar que las caras abiertas de los inyectores fueran coincidentes con la salida de la boquilla. El material de la matriz se extrudió a través de una boquilla de película de microcapilares que contenía 14 cabezales inyectores de microcapilares, con un diámetro de aproximadamente 900  $\mu\text{m}$ .

La película de microcapilares reforzada de la invención (10) (hPP/LLDPE) se muestra en las figuras 9a-c. La película de microcapilares reforzada de la invención (10) (hPP/LLDPE) tenía 14 microcapilares rellenos con el segundo LLDPE, un espesor de aproximadamente 624  $\mu\text{m}$  y cada microcapilar tenía un diámetro de aproximadamente 210  $\mu\text{m}$ .

Se preparó **la película para comparación A** según el siguiente procedimiento.

La película de comparación A comprendía polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), disponible con la marca registrada DOWLEX™ NG 5056 G, comercializado por la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de aproximadamente 0,919  $\text{g}/\text{cm}^3$ , según ASTM-D792 y un índice de fluidez ( $I_2$ ) de aproximadamente 1,1 g/10 minutos, según ISO 1133 a 190°C y 2,16 kg. La película de comparación A se formó mediante un extrusor Betol 1820J que tenía un husillo de aproximadamente 20 mm de diámetro, que estaba conectado a la bomba de engranajes, proporcionando un flujo de polímero no pulsátil. Corriente abajo de la boquilla de la película de microcapilares había un conjunto de rodillos presores con un espacio entre rodillos ajustable (Dr. Collin GmbH "Techline" CR72T). La boquilla no incluía un inserto o pieza con inyectores.

Se ensayaron las propiedades de la película de comparación A (LLDPE), mostrada en las figuras 10 a-b, y estas propiedades se reportan en la tabla 1. La película de comparación A (LLDPE) no tiene microcapilares y tiene un espesor de aproximadamente 457  $\mu\text{m}$ .

Se preparó **la película para comparación B** según el siguiente procedimiento.

El material de la matriz comprendía polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), disponible con la marca registrada DOWLEX™ NG 5056 G, comercializado por la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de aproximadamente 0,919  $\text{g}/\text{cm}^3$ , según ASTM-D792 y un índice de fluidez ( $I_2$ ) de aproximadamente 1,1 g/10 minutos, según ISO 1133 a 190°C y 2,16 kg.

La película de comparación B se formó mediante un extrusor Betol 1820J que tenía un husillo de aproximadamente 20 mm de diámetro, que estaba conectado a la bomba de engranajes, proporcionando un flujo de polímero no pulsátil. Corriente abajo de la boquilla de la película de microcapilares había un conjunto de rodillos presores con un espacio entre rodillos ajustable (Dr. Collin GmbH "Techline" CR72T).

La boquilla para película de microcapilares, que incluía el inserto con inyectores, se diseñó para asegurar que las caras abiertas de los inyectores fueran coincidentes con la salida de la boquilla. El material de la matriz se extrudió a través de una boquilla de película de microcapilares que contenía 19 cabezales inyectores de microcapilares, con un diámetro de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ .

En la figura 11 se muestra la película para comparación B (LLDPE / aire). Se ensayaron las propiedades de la película de comparación B (LLDPE / aire) y esas propiedades se reportan en la tabla 1. La película de comparación B (LLDPE / aire) tenía 19 microcapilares rellenos con aire, un espesor de aproximadamente 519  $\mu\text{m}$  y cada microcapilar tenía un diámetro de aproximadamente 145  $\mu\text{m}$ .

Se preparó **la película para comparación C** según el siguiente procedimiento.

El material de la matriz comprendía: (1) 97,5 por ciento en peso de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), disponible con la marca registrada DOWLEX™ NG 5056 G, comercializado por la empresa The Dow Chemical Company, con una densidad de aproximadamente 0,919  $\text{g}/\text{cm}^3$ , según ASTM-D792 y un índice de fluidez ( $I_2$ ) de aproximadamente 1,1 g/10 minutos, según ISO 1133 a 190°C y 2,16 kg; y (2) 2,5 % en peso de una mezcla madre ("masterbatch") de LDPE/TiO<sub>2</sub> (que comprendía 60 por ciento en peso de TiO<sub>2</sub>).

## ES 2 637 156 T3

La película de comparación C se formó mediante un extrusor Betol 1820J que tenía un husillo de aproximadamente 20 mm de diámetro, que estaba conectado a la bomba de engranajes, proporcionando un flujo de polímero no pulsátil. Corriente abajo de la boquilla para película de microcapilares había un conjunto de rodillos presores con un espacio entre rodillos ajustable (Dr. Collin GmbH "Techline" CR72T).

- 5 La boquilla de película de microcapilares, que incluía el inserto con inyectores, se diseñó para asegurar que las caras abiertas de los inyectores fueran coincidentes con la salida de la boquilla. El material de la matriz se extruyó a través de una boquilla de película de microcapilares que contenía 19 cabezales inyectores de microcapilares, con un diámetro de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ .

- 10 En las figuras 12 a-c se muestra la película para comparación C (LLDPE + mezcla madre LDPE/TiO<sub>2</sub> / aire). Se ensayaron las propiedades de la película de comparación C (LLDPE + mezcla madre LDPE/TiO<sub>2</sub> / aire) y esas propiedades se reportan en la tabla 1. La película de comparación C (LLDPE + mezcla madre LDPE/TiO<sub>2</sub> / aire) tenía 19 microcapilares rellenos con aire, un espesor de aproximadamente 602  $\mu\text{m}$  y cada microcapilar tenía un diámetro de aproximadamente 105  $\mu\text{m}$ .

Tabla 1

	Método de ensayo	Película reforzada de la invención 1	Película de comparación A	Película de comparación B	Película de comparación C
Alargamiento en porcentaje (%)	ISO 527-3	789	714	716	684
Límite de elasticidad (MPa)	ISO 527-3	11,3	6,5	6,9	8,5
Resistencia (MJ/m <sup>3</sup> )	ISO 527-3	132	93	95	95
Muestra de ensayo (anchura en mm)		Cinta / película (6,52 mm)	Cinta / película (6,32 mm)	Cinta / película (6,50 mm)	Cinta / película (7,30 mm)

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una película o espuma reforzada que tiene un primer extremo y un segundo extremo, que comprende:
- (a) una matriz que comprende un primer material termoplástico;
- 5 (b) al menos uno o más canales dispuestos paralelamente en dicha matriz desde el primer extremo hasta el segundo extremo de dicha película, de modo que dichos canales (uno o más) están separados entre sí al menos 1  $\mu\text{m}$  y de modo que cada uno de dichos canales (uno o más) tienen un diámetro en el intervalo de al menos 1  $\mu\text{m}$ ; y
- (c) dichos canales (uno o más) están rellenos de un segundo material termoplástico, de forma que dicho segundo material termoplástico es distinto del primer material termoplástico; de forma que dicha película tiene un espesor en el intervalo de 2  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .
- 10 2. La película o espuma de la reivindicación 1, en la que dicho primer material termoplástico se escoge entre los del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), policarbonato, poliestireno, poli (etileno alcohol vinílico) (PVOH), poli(cloruro de vinilo) (PVC), ácido poliláctico (PLA) y poli(tereftalato de etileno).
3. La película o espuma de la reivindicación 2, en la que dicha poliolefina es polietileno o polipropileno.
- 15 4. La película o espuma de la reivindicación 2, en la que dicha poliamida es nailon 6.
5. La película o espuma de la reivindicación 1, en la que dichos canales (uno o más) tienen una forma de sección transversal escogida en el grupo que consiste en formas circular, rectangular, oval, en estrella, rómbica, triangular, cuadrada, similares y combinaciones de ellas.
- 20 6. La película o espuma de la reivindicación 1, en la que dicho segundo material termoplástico se escoge entre los del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), policarbonato, poliestireno, poli (etileno alcohol vinílico) (PVOH), poli(cloruro de vinilo) (PVC), ácido poliláctico (PLA) y poli(tereftalato de etileno).
7. Una estructura multicapas que comprende la película o espuma de la reivindicación 1.
8. Un artículo que comprende la película o espuma de la reivindicación 1.

25

FIG. 1

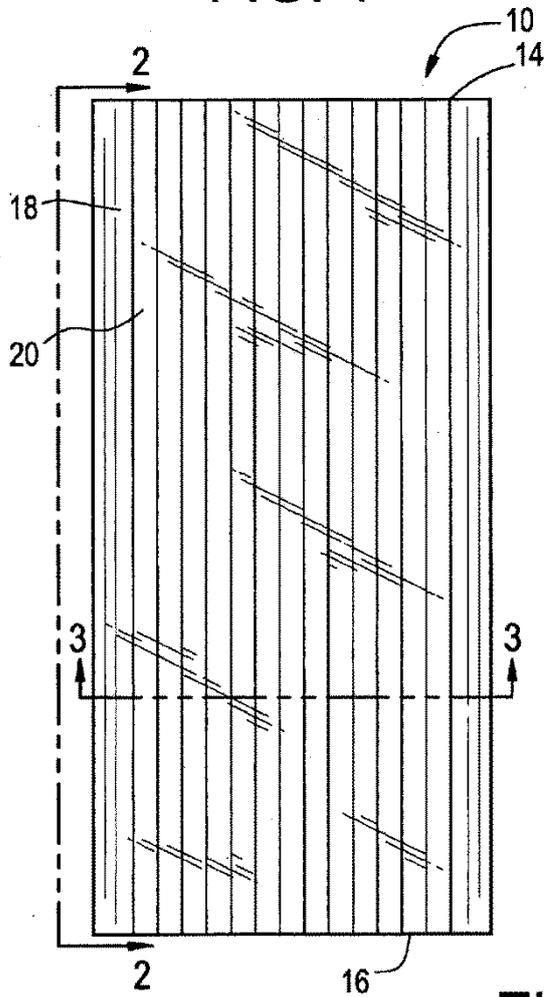


FIG. 2

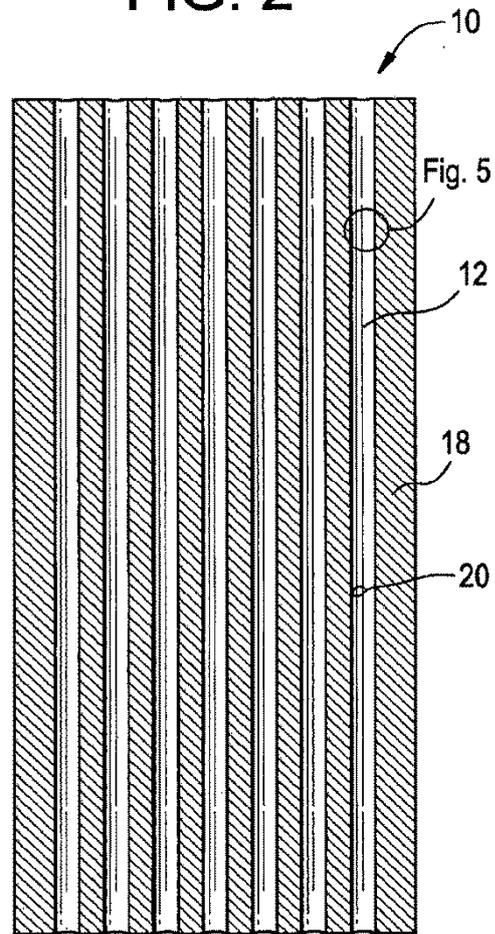


FIG. 3

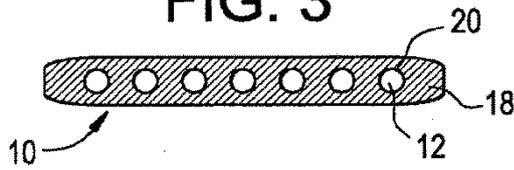


FIG. 4

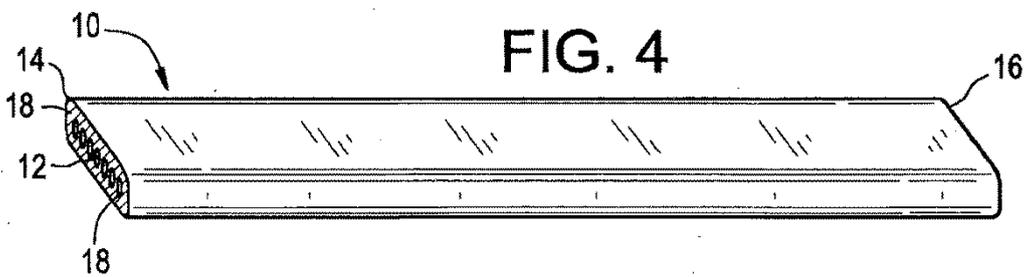


FIG. 5

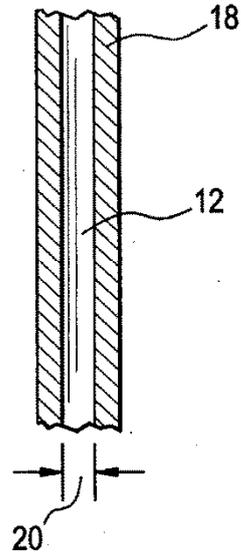


FIG. 6

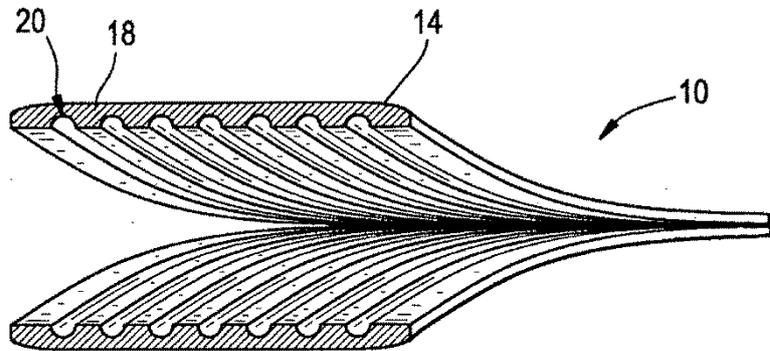


FIG. 7A

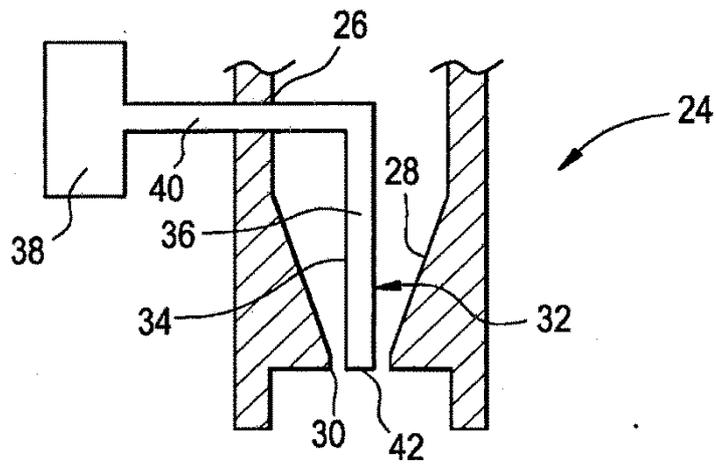
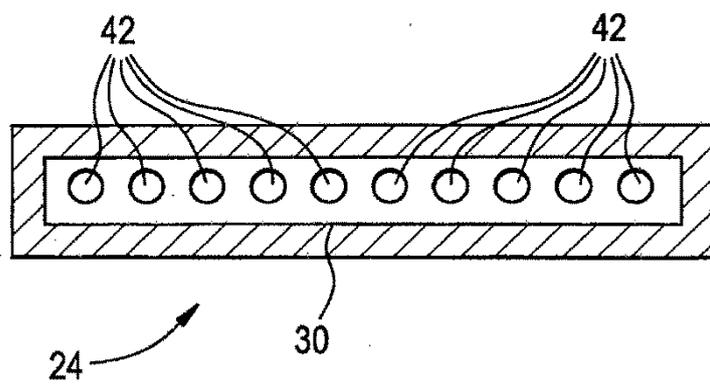


FIG. 7B



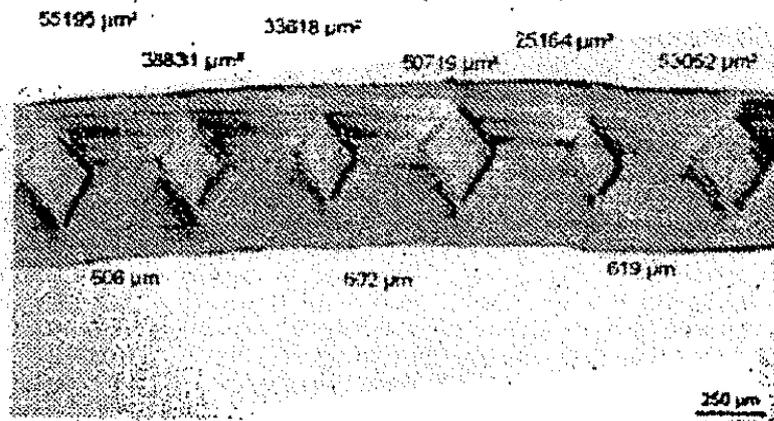


Fig. 8a

Película reforzada de la invención 1 (extremo inicial)

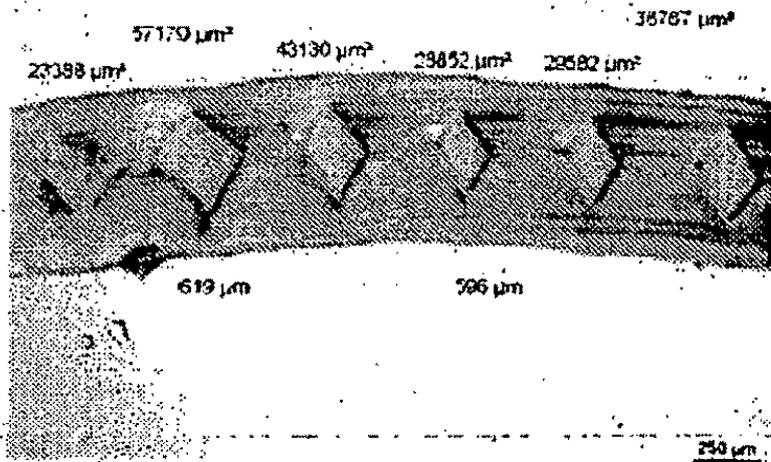


Fig. 8b

Película reforzada de la invención 1 (extremo terminal)

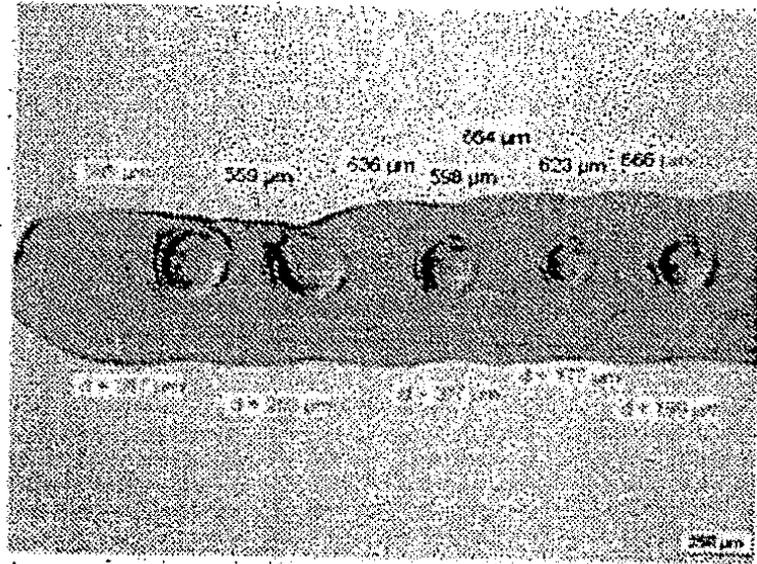


Fig. 9a

Película reforzada de la invención 2 (extremo inicial)

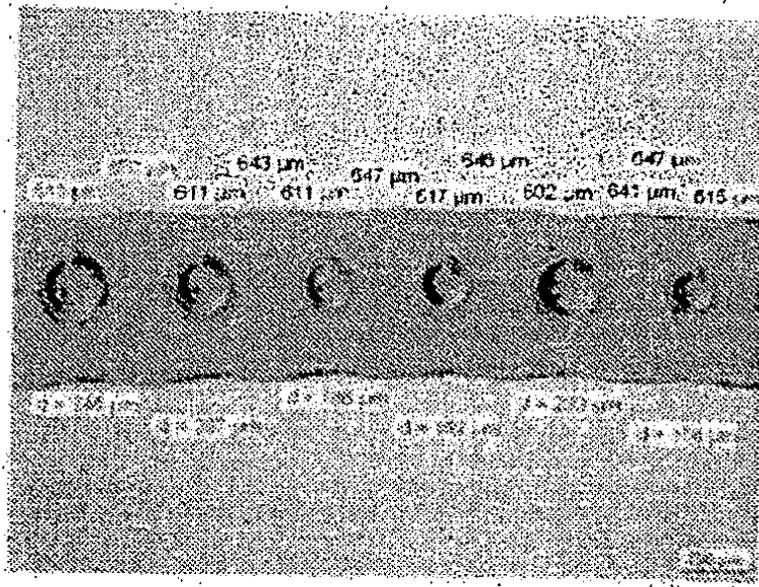


Fig. 9b

Película reforzada de la invención 2 (zona media)

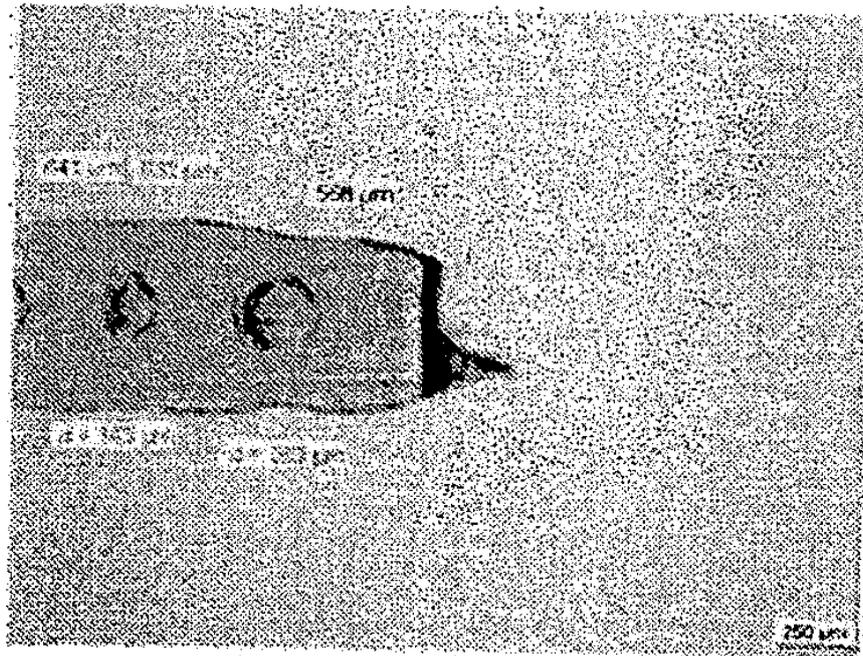


Fig. 9c

Película reforzada de la invención 2 (extremo teminal)

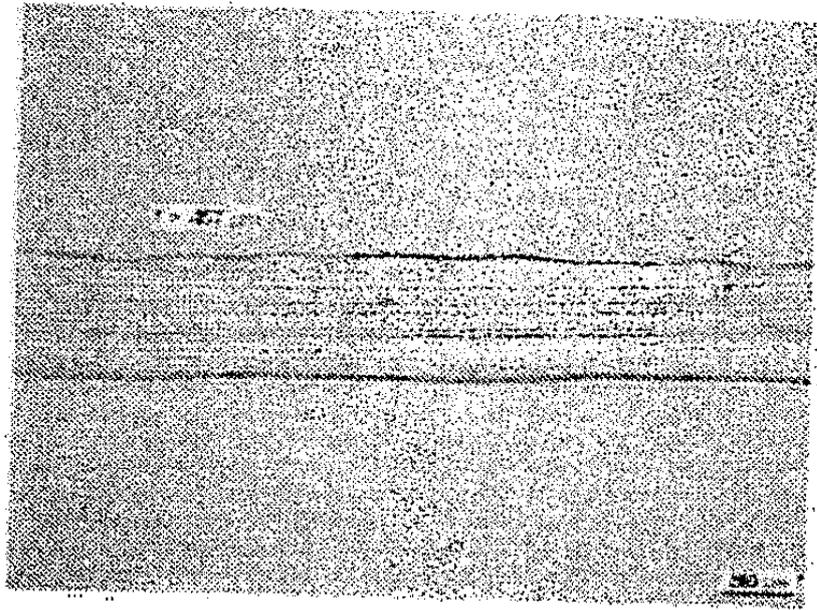


Fig. 10a

Película de comparación A (extremo inicial)

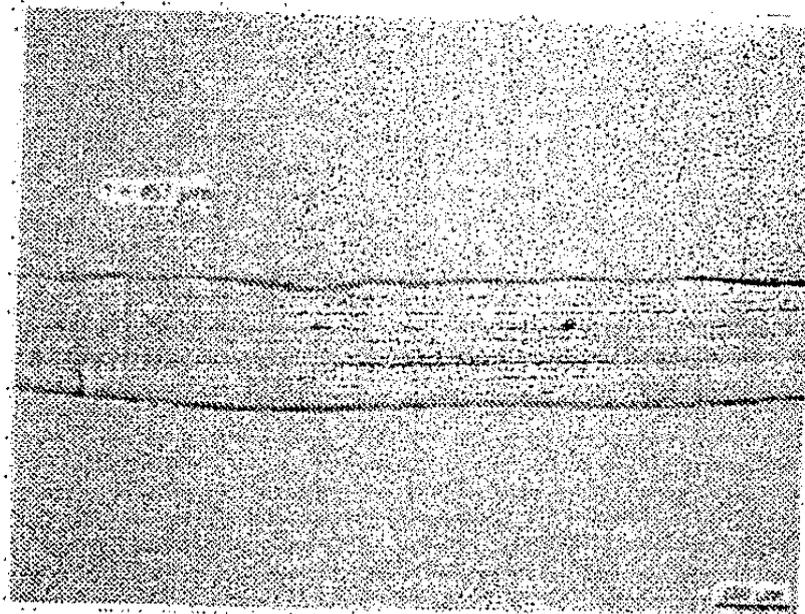


Fig. 10b

Película de comparación A (extremo terminal)

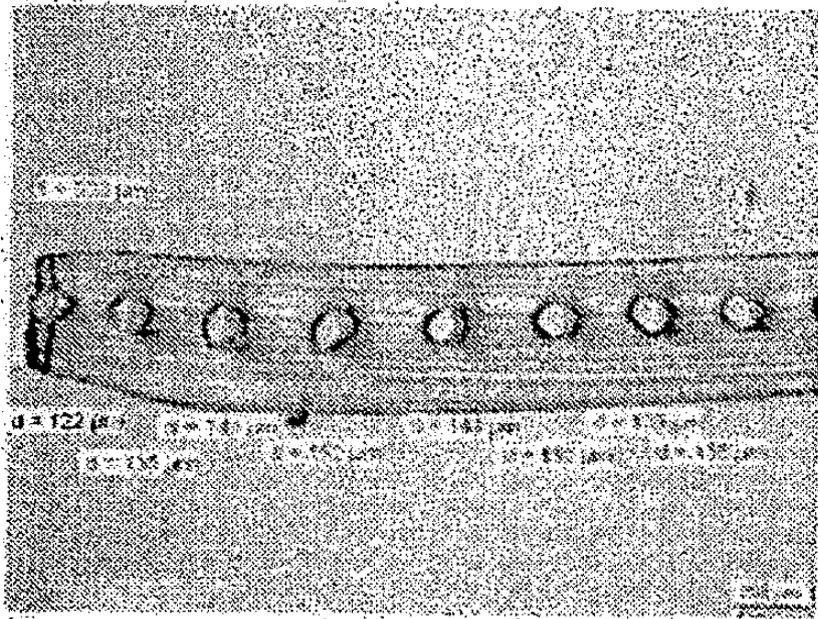


Fig. 11

Película de comparación B (extremo inicial)

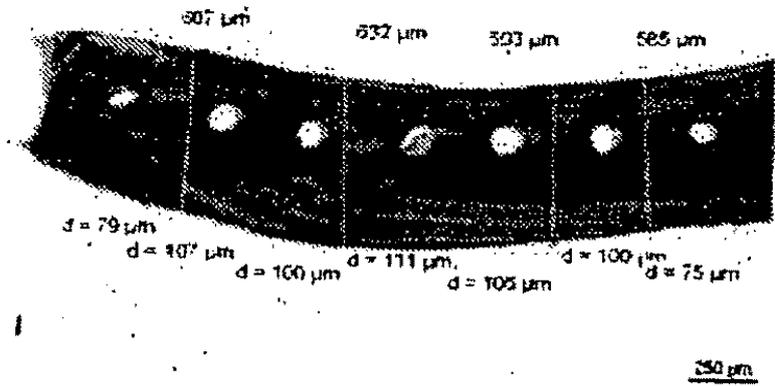


Fig. 12a  
Película de comparación C (extremo inicial)

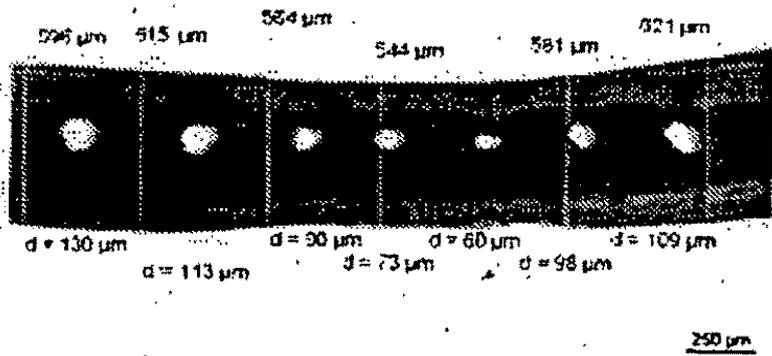


Fig. 12b  
Película de comparación C (zona media)

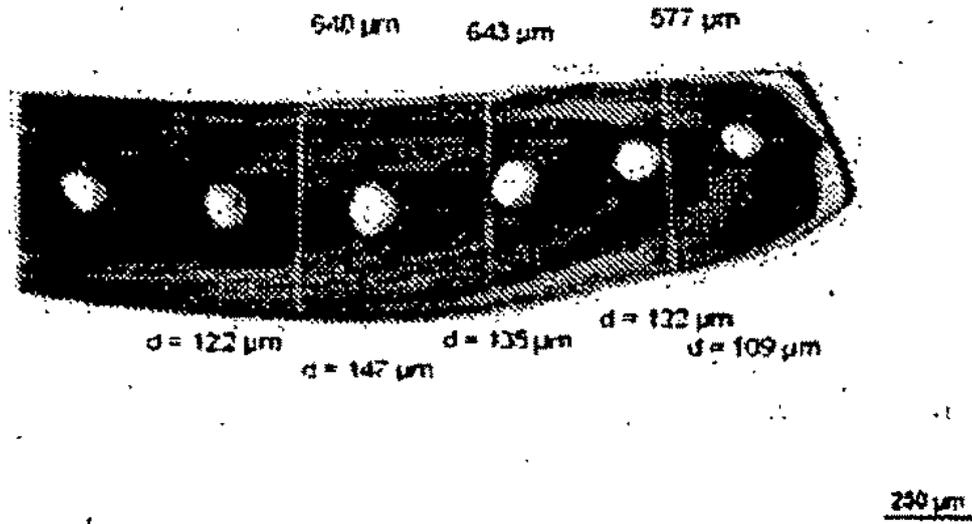


Fig. 12c

Película de comparación C (extremo terminal)