

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 503**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B29D 7/00 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015 PCT/US2015/032591**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15183898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015 E 15728324 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3148800**

54 Título: **Película coextruida de múltiples capas con capa de barrera basada en beta-propileno**

30 Prioridad:

27.05.2014 US 201462003270 P

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

06.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JENKINS, STEVEN, R.;
LEE, PATRICK CHANG DONG;
DOOLEY, JOSEPH;
KIRKPATRICK, DONALD, E. y
OBI, BERNARD, E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 671 503 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película coextruida de múltiples capas con capa de barrera basada en beta-propileno

Antecedentes

5 La presente descripción está dirigida a películas de múltiples capas con estructuras de nanocapa que proporcionan propiedades de barrera.

Existen muchas aplicaciones para las películas de plástico o láminas, donde las propiedades de barrera mejoradas serían beneficiosas. Por ejemplo, una película con un espesor total reducido, que utiliza menos volumen para lograr una barrera dada, puede proporcionar una tenacidad mejorada y otras propiedades a través del volumen "liberado" que es utilizado por polímeros que proporcionan otros atributos distintos de una barrera. La Patente WO 2013/101699 A1 describe películas de múltiples capas preparadas por medio de la coextrusión alternada de capas delgadas que comprende polímeros de olefinas cíclica y mezclas de la Patente EP 2 103 426 A1 describe películas sopladadas de múltiples capas más gruesas que comprenden una composición de polipropileno con uno o más agentes de nucleación β , en la que la otra capa puede comprender un polímero que tiene una temperatura de fusión más alta que el polipropileno de la primera capa.

15 En consecuencia, existe una necesidad de películas con propiedades de barrera mejoradas. Existe una necesidad adicional de películas que permitan sistemas de envasado reducidos con propiedades de barrera mejoradas.

Compendio

20 La presente descripción está dirigida a películas coextruidas de múltiples capas con un componente de núcleo que es una estructura de nanocapa. La estructura de nanocapa proporciona a la película de múltiples capas propiedades de barrera mejoradas. Por medio de la coextrusión de materiales para formar una estructura de nanocapa especificada, se proporcionan películas o láminas que tienen una combinación inesperada de una mejor barrera contra la humedad y propiedades de barrera de gas mejoradas.

25 En una forma de realización, se proporciona una película coextruida de múltiples capas. La película coextruida de múltiples capas incluye un componente de núcleo que tiene de 15 a 1000 capas alternas de una capa A y una capa B. La capa A tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm e incluye un polímero a base de beta-propileno que tiene una temperatura de cristalización (T_{1c}). La capa B incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}), en la que $T_{1c} < T_{2g}$.

En una forma de realización, la capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (6,2 g-2,54 μ m/m²/24 hs), donde "m²" es metros².

30 En una forma de realización, el segundo polímero se selecciona de un policarbonato y un polímero de olefina cíclica.

En una forma de realización, la película de múltiples capas incluye capas de piel.

Breve Descripción de los Dibujos

35 Las figuras adjuntas junto con la siguiente descripción sirven para ilustrar y proporcionar una comprensión adicional de la descripción y sus formas de realización y se incorporan en y constituyen una parte de esta memoria descriptiva.

La FIG. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un método para hacer una película de múltiples capas o estructura de lámina de acuerdo con una forma de realización de la presente descripción.

40 Las FIGs. 2a y 2b son micrografías electrónicas de transmisión (TEM, por su sigla en inglés) que comparan la orientación de laminilla para una película de múltiples capas comparativa (FIG. 2a) a la orientación de laminilla para una película de múltiples capas (FIG. 2b), en conformidad con una forma de realización de la presente descripción.

Las FIGs. 3a y 3b son TEM que comparan la orientación de laminilla para una película de múltiples capas comparativa (FIG. 3a) a la orientación de laminilla para una película de múltiples capas (FIG. 3b) en conformidad con una forma de realización de la presente descripción.

Definiciones

45 Los términos "mezcla", "mezcla de polímeros" y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible. Tal mezcla puede o no puede ser separada por fases. Tal mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, de acuerdo con lo determinado a partir de una espectroscopia de transmisión de electrones, una dispersión de la luz, una dispersión de rayos x, y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado pueden
50 contener una mezcla.

- El término "composición" y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tal como un polímero que se mezcla con otros polímeros o que contienen aditivos, cargas, o similares. En las composiciones se incluyen mezclas de pre-reacción, de reacción y de post-reacción, la última de las cuales incluye productos y subproductos de reacción, así como también componentes sin reaccionar de la mezcla de reacción y los productos de descomposición, si existen, formados a partir de los uno o más componentes de la mezcla de pre-reacción o de reacción.
- Un "polímero a base de etileno es un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, de manera opcional, puede contener por lo menos un comonómero.
- De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, el término "película", que incluye cuando se hace referencia a una "capa de película" en un artículo más grueso, a menos que tenga el espesor especificado de manera expresa, incluye cualquier artículo termoplástico delgado y plano extruido o colado que tiene un espesor por lo general consistente y uniforme hasta aproximadamente 0,254 milímetros (10 milésimas de pulgada). Las "capas" en películas pueden ser muy delgadas, como en los casos de nanocapas discutidos en más detalle a continuación.
- De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, el término "lámina", a no ser que tenga el espesor especificado de manera expresa, incluye cualquier artículo termoplástico delgado y plano extruido o colado que tiene un espesor por lo general consistente y uniforme mayor que una "película", por lo general, por lo menos 0,254 milímetros de espesor y hasta aproximadamente 7,5 mm (295 milésimas de pulgada) de espesor. En algunos casos, se considera que la lámina tiene un espesor de hasta 6,35 mm (250 milésimas de pulgada).
- Cualquiera de una película o una lámina, tal como estos términos se utilizan en la presente memoria pueden estar en la forma de formas, tales como perfiles, preformas, tubos, y similares, que no son necesariamente "planos" en el sentido de plano pero utilizan capas A y B de acuerdo con la presente descripción y tienen una sección transversal relativamente delgada dentro de los espesores de película o lámina de acuerdo con la presente descripción.
- El término "interpolímero" es un polímero preparado por medio de la polimerización de por lo menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, empleados usualmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.
- El término "Punto de fusión" (T_m) es el inicio extrapolado de fusión y se determina por medio de DSC de acuerdo con lo expuesto en la sección "Métodos de Ensayo".
- El término "temperatura de cristalización" (T_c) es el inicio extrapolado de cristalización y se determina por medio de DSC de acuerdo con lo expuesto en la sección "Métodos de Ensayo".
- El término "temperatura de transición vítrea" (T_g) se determina a partir de la curva de calentamiento de DSC de acuerdo con lo establecido en la sección "Métodos de Ensayo".
- Una "estructura de nanocapa" de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, es una estructura de múltiples capas que tiene dos o más capas, cada capa con un espesor de 1 nanómetro a 900 nanómetros.
- Un "polímero a base de olefina", de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria es un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de olefina polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y de manera opcional, puede contener por lo menos un comonómero. Los ejemplos no limitantes de polímero a base de olefina incluyen un polímero a base de etileno y un polímero a base de propileno.
- El término "polímero", de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de la polimerización de monómeros, ya sean del mismo o de un tipo diferente. De este modo, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, con el entendimiento de que trazas de impurezas se pueden incorporar en la estructura del polímero), y el término interpolímero de acuerdo con lo definido de aquí en adelante. El término polímero incluye cantidades traza de impurezas, por ejemplo, residuos de catalizador, que pueden ser incorporados en y/o dentro del polímero.
- Un "polímero a base de propileno" es un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, de manera opcional, puede contener por lo menos un comonómero.
- Los intervalos numéricos descritos en la presente memoria incluyen todos los valores desde, y que incluyen, el valor inferior y el valor superior. Para intervalos que contienen valores explícitos (por ej., 1 o 2, o 3 a 5, o 6, o 7) se incluye cualquier subintervalo entre dos valores explícitos (por ej., de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).
- A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

Descripción detallada

5 La presente descripción proporciona una película de múltiples capas. En una forma de realización, la película de múltiples capas incluye una capa de constricción con un polímero de constricción sólido. Un "polímero de constricción sólido", de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria es un polímero que se solidifica (o vitrifica) desde un estado fundido a un estado vítreo de acuerdo con lo indicado por una temperatura de transición vítrea, T_g.

10 En una forma de realización, se proporciona una película coextruida de múltiples capas e incluye un componente de núcleo. El componente de núcleo incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B. La capa A tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm e incluye un polímero a base de beta-propileno que tiene una temperatura de cristalización (T_{1c}). La capa B (la capa de constricción) tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm e incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}), en la que T_{1c} < T_{2g}.

En una forma de realización, la capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (6,2 g a 2,54 μm/m²/24 hs). En una forma de realización adicional, la capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de 0 o 1,55, o 3,1 a 4,7, o menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (g-2,54 μm/m²/24 hs).

A. Capa A

15 El componente de núcleo de la presente película de múltiples capas incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B. La capa A incluye un polímero a base de beta-propileno.

20 En una forma de realización, el polímero a base de beta-propileno es un homopolímero de beta-propileno. El homopolímero de propileno isotáctico es capaz de cristalizarse en varias formas cristalinas. Además de la fase amorfa, se conocen tres fases cristalinas diferentes, las fases α, β e γ, de homopolímero de propileno. Cuando el homopolímero de propileno derretido se enfría, la forma cristalina alfa o monoclinica es la más estable y frecuente. La forma beta o hexagonal se encuentra de manera típica en niveles bajos.

La proporción relativa ("K") de la forma cristalina beta en el espécimen de polipropileno en reposo cristalizado se puede determinar por medio de difracción de rayos X y se expresa por medio de la expresión empírica:

$$K = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + H_{110} + H_{040} + H_{130}}$$

25 en el que H₁₁₀, H₀₄₀ y H₁₃₀ son las alturas de los tres picos fuertes (110), (040) (130) de la forma alfa, respectivamente, y H_β es la altura del pico fuerte beta (300). El valor de K es 0 en ausencia de la forma beta y 1 si solamente la forma beta está presente en el polipropileno.

30 Un "homopolímero de beta-propileno," de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, (de aquí en adelante denominado como "bPP"), es un homopolímero de propileno isotáctico con un contenido de β-cristalino de por lo menos 50% (es decir, un valor de K de 0,5 o más).

En una forma de realización, el bPP tiene un contenido de β-cristalino de 60% (valor de K 0,6), o 70% (valor de K 0,7), o 80% (valor de K 0,8), a 85% (valor de K 0,85), o 90 % (valor de K 0,9), o 95% (valor de K 0,95), o 99% (valor de K 0,99), o 100% (valor de K 1,0).

35 El bPP es distinguible sobre la forma alfa-cristalina convencional de homopolímero de propileno isotáctico. El bPP tiene un punto de fusión más bajo, T_m, en el intervalo de 148 °C a 150 °C, en comparación con el polipropileno isotáctico convencional (α-cristalino), el cual tiene un punto de fusión de 160 °C. El bPP tiene una dureza mejorada y una resistencia al impacto mejorada cuando se compara con el homopolímero de propileno isotáctico convencional (α-cristalina).

40 En una forma de realización, el bPP se produce por medio de la mezcla en fusión de un homopolímero de propileno isotáctico con un beta-nucleante. Los ejemplos no limitantes de beta-nucleante adecuados incluyen γ-quinacridona; sal de aluminio de ácido quinizarin-sulfónico; ftalato de disodio; ftalato de calcio; dihidroquinacridin-diona; quinacridin-tetrona; trifenol ditriazina; estearato de calcio + ácido pimélico; silicato de calcio; sales de calcio, zinc y bario de ácidos policarboxílicos; δ-quinacridona; diamidas de ácidos adípico o/y subérico; sales de calcio de ácido subérico o pimélico; indigosol y pigmentos orgánicos de cibantina; quinona quinacridona; N',N'-diclohexil-2,6-naftaleno dicarboxamida; antraquinon rojo y pigmento amarillo bis-azo.

En una forma de realización, el beta-nucleante es quinacridona-quinoneno.

En una forma de realización, el bPP tiene una, algunas, o la totalidad de las siguientes propiedades:

- (i) un índice de fluidez (MFR) de 0,1 g/10 min, o 0,5 g/10 min a 25 g/10 min, o 50 g/10 min;
- (ii) una temperatura de cristalización, T_{1c}, de 100 °C a 130 °C;

- (iii) una densidad de 0,89 g/cc a 0,91 g/cc; y
- (iv) un valor de K de 0,90, o 0,91, o de 0,93 a 0,95, o 0,97, o 0,99.

En una forma de realización, el bPP tiene un valor de K de 0,90, o 0,91, o 0,93, o 0,95 a 0,97, o 0,98, o 0,99 y tiene una T_c de 100 °C, o 105 °C, o 110 °C, o de 115 °C a 120 °C o 125 °C o 130 °C.

- 5 En una forma de realización, la capa A incluye un copolímero de propileno de impacto. El copolímero de propileno de impacto es heterofásico, tiene una fase continua y una fase discontinua. El bPP es la fase continua y un copolímero de propileno/etileno es la fase discontinua. En otra forma de realización, la fase discontinua es un elastómero o plastómero de copolímero de etileno tal como los polímeros AFFINITY o ENGAGE comercializados por The Dow Chemical Company.

10 **B. Capa B**

El componente de núcleo de la presente película de múltiples capas incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B. La capa B tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm e incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}). El segundo polímero se selecciona de manera tal que la temperatura de cristalización, T_{1c} , del bPP en la capa A sea menor que la temperatura de transición vítrea (T_{2g}), para el segundo polímero de la capa B.

- 15 La relación entre la temperatura de cristalización, T_{1c} , para el bPP en la capa A y la temperatura de transición vítrea, T_{2g} , para el segundo polímero en la capa B es:

$$T_{1c} < T_{2g}$$

en la que cada uno de T_{1c} y T_{2g} es grados centígrados (°C).

- 20 En una forma de realización, $T_{2g} - T_{1c}$ es mayor que 20 °C o mayor que 25 °C o mayor que 30 °C o mayor que 35 °C o mayor que 40 °C o mayor que 45 °C.

En una forma de realización, el segundo polímero para la capa B se selecciona de un policarbonato y un polímero de olefina cíclica.

i. Policarbonato

- 25 En una forma de realización, el segundo polímero de la capa B incluye un policarbonato. El término "policarbonato", de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, es una resina termoplástica derivada de un difenol, fosgeno, y un poliéster lineal de un ácido carbónico. El policarbonato puede ser un homopolicarbonato, un copolicarbonato, o un policarbonato aromático.

- 30 En una forma de realización, el policarbonato es un policarbonato aromático. La preparación de policarbonato aromático se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de la reacción de un difenol con un haluro de ácido carbónico, con preferencia fosgeno, y/o con dihaluro de ácido dicarboxílico aromático, con preferencia dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílicos, de acuerdo con el proceso de interfase, de manera opcional por el uso de terminadores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y de manera opcional por el uso de agentes de ramificación que tienen una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. La preparación por medio de un proceso de polimerización fundida por medio de reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo también es posible.

Los policarbonatos aromáticos de manera típica tienen pesos moleculares promedio en peso medio (M_w , medidos, por ejemplo, por medio de GPC, ultracentrifugación o medición de la luz dispersada) de 10.000 a 20.000 g/mol, o de 15.000 a 80.000 g/mol, o de 24.000 a 32.000 g/mol.

- 40 El policarbonato aromático se puede ramificar por medio de la incorporación de 0,05 a 2,0% en moles, con base en la suma de los difenoles empleados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres o más de tres grupos fenólicos.

En una forma de realización, el policarbonato aromático tiene una densidad de 1,0 g/cc a 2,0 g/cc, y un MFR de 15 g/10 min a 20 g/10 min.

- 45 En una forma de realización, el policarbonato es un copolicarbonato.

El copolicarbonato se puede formar a partir de bisfenol A con hasta un 15% en moles, con base en las cantidades molares de difenoles, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. También es posible utilizar de 1 a 25% en peso, o de 2,5 a 25% en peso, con base en la cantidad total de difenoles a ser utilizados, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales hidroxiariloxi.

- 50 En una forma de realización, el policarbonato es un homopolicarbonato. El difenol es bisfenol A.

En una forma de realización, la película de múltiples capas incluye una capa A que tiene un bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C. El bPP tiene un MFR de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. La capa B incluye un policarbonato con una T_{2g} mayor que 130 °C o mayor que 135 °C, o mayor que 140 °C, o mayor que 145 °C, o mayor que 150 °C, o mayor que 155 °C, o mayor que 160 °C, o mayor que 170 °C. En una forma de realización adicional, (policarbonato) T_{2g} - T_{1c} (bPP) es mayor que 40 °C.

ii. *Polímero de olefina cíclica*

El componente de núcleo de la presente película de múltiples capas incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B. En una forma de realización, el segundo polímero de la capa B incluye un polímero de olefina cíclica. Un "polímero de olefina cíclica (o "COP") es un polímero a base de olefina que incluye un anillo de hidrocarburo saturado. Los COP adecuados incluyen por lo menos 25% en peso de unidades cíclicas, dicho porcentaje en peso se calcula con base en el porcentaje en peso de las unidades monoméricas de olefina que contiene, que incluye funcionalizado para contener, el resto cíclico ("MCCM") que se polimeriza en el COP, como un porcentaje del peso total de los monómeros polimerizados para formar el COP final.

Un "polímero de olefina cíclica (o "COP") es un polímero a base de olefina que incluye un anillo de hidrocarburo saturado. Los COP adecuados incluyen por lo menos 25% en peso de unidades cíclicas, dicho porcentaje en peso se calcula con base en el porcentaje en peso de las unidades monoméricas de olefina (que pueden ser funcionalizadas) que contienen el resto cíclico ("MCCM") que se polimeriza en el COP, como un porcentaje del peso total de los monómeros polimerizados para formar el COP final.

En una forma de realización, el COP incluye por lo menos 40% en peso, o por lo menos 50% en peso o por lo menos 75% en peso de MCCM. El resto cíclico puede ser incorporado en la columna vertebral de la cadena de polímero (tal como de un tipo de polimerización por apertura de anillo de norborneno) y/o colgante de la cadena principal del polímero (tal como por medio de la polimerización de estireno (que finalmente se hidrogena a una olefina cíclica) u otro monómero cíclico que contiene vinilo). El COP puede ser un homopolímero a base de un único tipo de unidad cíclica; un copolímero que comprende más de un tipo de unidad cíclica; o un copolímero que comprende uno o más tipos de unidad cíclica y otras unidades de monómeros incorporadas que no son cíclicas, tales como unidades proporcionadas por o con base en monómero de etileno. Dentro de los copolímeros, las unidades cíclicas y otras unidades se pueden distribuir en cualquier forma, que incluyen de manera aleatoria, de manera alternativa, en bloques o una combinación de estos. El resto cíclico en el COP no tiene que resultar de la polimerización de un monómero que comprende el resto cíclico per se pero, sino que puede resultar de la funcionalización cíclica de un polímero u otra reacción para proporcionar las unidades de resto cíclico o para formar el resto cíclico a partir de un precursor de resto cíclico. Como un ejemplo, el estireno (que es un precursor de resto cíclico, pero no una unidad cíclica para los fines de esta descripción) se puede polimerizar a un polímero de estireno (no es un polímero de olefina cíclica) y, posteriormente, ser completamente o parcialmente hidrogenado para dar como resultado un COP.

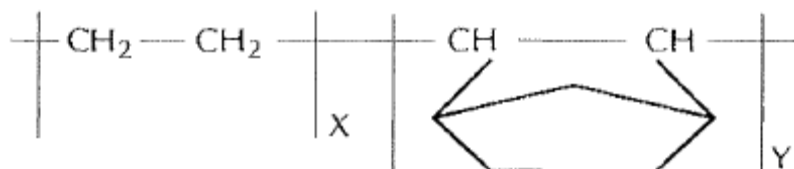
Los MCCM que se pueden utilizar en procesos de polimerización para proporcionar unidades cíclicas en los COP incluyen, pero no se limitan a, norborneno y norbornenos sustituidos. De acuerdo con lo mencionado con anterioridad, las unidades de anillo de hexano cíclico se pueden proporcionar por medio de la hidrogenación de los anillos aromáticos de estireno de polímeros de estireno. Las unidades cíclicas pueden ser un resto mono- o multi-cíclico que es ya sea colgante a o incorporado en la cadena principal del polímero de olefina. Tales restos/estructuras cíclicas incluyen ciclobutano, ciclohexano o ciclopentano, y combinaciones de dos o más de estos. Por ejemplo, los polímeros de olefina cíclica que contienen restos ciclohexano o ciclopentano son polímeros de α -olefina de 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y ciclohexano de vinilo.

En una forma de realización, el COP es un copolímero de bloque cíclico de olefina (o "CBC") preparado por medio de la producción de copolímeros de bloque de butadieno y estireno que a continuación se hidrogenan, con preferencia totalmente hidrogenados, a un CBC. Los ejemplos no limitantes de CBC adecuados incluyen CBC que es un polímero di-bloque (SB), tri-bloque (SBS) y penta-bloque (SBSBS) totalmente hidrogenado. En tal copolímero tri- y penta-bloque, cada bloque de un tipo de unidad es la misma longitud; es decir, cada bloque S es de la misma longitud y cada bloque B es de la misma longitud. El peso molecular total (M_n) antes de la hidrogenación es de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol. El porcentaje de estireno incorporado es de 10 a 99% en peso, o de 50 a 95% en peso o de 80 a 90%, el resto es butadieno. Por ejemplo, la Patente WO2000/056783 (A1) describe la preparación de tales tipos pentabloque de COP.

Otros COP se describen en Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213 (2004) 81 a 87; y Shin *et al.*, Pure. Appl. Chem., Vol. 77, Núm. 5, (2005) 801 a 814. En la publicación de Yamazaki (de Zeon Chemical) la polimerización de un COP se describe como basada en una ruta de metátesis de apertura de anillo a través de norborneno. Los productos de COP comercialmente disponibles de Zeon Chemical se describen como una poliolefina amorfa con una estructura de anillo voluminosa en la cadena principal, basada en dicitopentadieno como el monómero principal y que satura el doble enlace en la metátesis de apertura de anillo de norborneno con un sustituyente (R) por medio de hidrogenación. Un ejemplo no limitante de un COP adecuado es Zeonor comercializado por Zeon Chemical.

Otro ejemplo de COP son los copolímeros de olefina cíclica de marca Topas disponibles comercialmente de Topas Advanced Polymers GmbH que son copolímeros amorfos y transparentes basados en olefinas cíclicas (es decir, norborneno) y olefinas lineales (por ej., etileno), con propiedades de calor incrementadas con mayor contenido de olefina cíclica. Con preferencia, tales COP están representados por la siguiente fórmula con los valores x e y seleccionados para proporcionar polímeros termoplásticos adecuados:

5



Las capas que comprenden los COP se pueden hacer de COP o pueden comprender mezclas físicas de dos o más COP y también mezclas físicas de uno o más COP con polímeros que no son COP con la condición de que cualquier mezcla o composición de COP comprenda por lo menos 25% en peso de contenido de la unidad de olefina cíclica en la mezcla o la composición total.

10

En una forma de realización, la capa B comprende un copolímero de bloque cíclico.

En una forma de realización, la capa B incluye un copolímero de bloque cíclico que es un estireno hidrogenado de pentabloque.

En una forma de realización, la película de múltiples capas incluye una capa A que tiene un homopolímero de beta-propileno con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C. El homopolímero de propileno tiene un MFR de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. La capa B incluye un COP con una T_{2g} mayor que 130 °C, o mayor que 135 °C, o mayor que 140 °C. En una forma de realización adicional, el (COP) $T_{2g}-T_{1c}$ (homopolímero de propileno) es mayor que 10 °C o mayor que 20 °C o mayor que 30 °C.

15

C. Componente de núcleo

El componente de núcleo de la presente película de múltiples capas incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B.

20

En una forma de realización, el componente de núcleo incluye 15, o 30, o 33, o 50, o 60, o 65, o 70, o 100, o 129, o 145, o 150, o 200 a 250, o 257, o 300, o 400, o 450, o 500, o 1000 capas alternas de la capa A y la capa B.

El espesor de la capa A y la capa B puede ser el mismo o diferente. En una forma de realización, el espesor de la capa A es el mismo, o sustancialmente el mismo, que el espesor de la capa B. La capa A tiene un espesor de 10 nm, o 20 nm, o 30 nm, o 50 nm, o 70 nm, o 80 nm, o 100 nm, o 145 nm, o 150 nm, o 198 nm, o 200 nm, o 250 nm, o 290 nm, o 300 nm, o 350 nm, o 396 nm, o 400 nm, o 450 nm a 500 nm, o 600 nm, o 700 nm, o 792 nm, o 800 nm, o 900 nm, o 1000 nm. La capa B tiene un espesor de 10 nm, o 20 nm, o 30 nm, o 50 nm, o 70 nm, o 80 nm, o 100 nm, o 145 nm, o 150 nm, o 198 nm, o 200 nm, o 250 nm, o 290 nm, o 300 nm, o 350 nm, o 396 nm, o 400 nm, o 450 nm a 500 nm, o 600 nm, o 700 nm, o 792 nm, o 800 nm, o 900 nm, o 1000 nm.

25

30

El número de capas A y capas B presentes en el componente de núcleo puede ser el mismo o diferente. En una forma de realización, la relación de capa A:B (el número de capas A al número de capas B) es de 1:1, o 3:1, a 9:1.

En una forma de realización, el componente de núcleo incluye 200 a 300, o 257 capas alternas de la capa A y la capa B y el componente de núcleo tiene una relación de capa A:B de 50:50, o 75:25 a 90:10. La capa A tiene un espesor de 30 nm, o 100 nm, o 200 nm a 400 nm, o 500 nm.

35

El componente de núcleo se puede producir con un aparato de coextrusión de múltiples capas de acuerdo con lo ilustrado en la FIG. 1. El bloque de alimentación para un sistema de múltiples capas de múltiples componentes por lo general combina los componentes poliméricos en una estructura en capas de los diferentes materiales de los componentes. Los espesores de capa de partida (sus porcentajes en volumen relativos) se utilizan para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final.

40

El componente de núcleo presente es una estructura de dos componentes compuesta por el material polimérico "A" (que produce la capa A) y el material polimérico "B" (que produce la capa B) y se coextruye inicialmente en una configuración de partida de corriente de alimentación en capas "AB" o "ABA", donde "A" representa la capa A y "B" representa la capa B. Entonces, las técnicas de multiplicadores de capas conocidas se pueden aplicar para multiplicar y afinar las capas resultantes de la corriente de alimentación. La multiplicación de capas por lo general se lleva a cabo por medio de la división de la corriente de alimentación inicial en 2 o más canales y el "apilado" de los canales. La fórmula general para el cálculo del total de números de capas en una estructura de múltiples capas por el uso de un bloque de alimentación y multiplicadores de capas idénticos y repetidos: $N_t = (N_1)(F)^n$ donde: N_t es el número total de capas en la estructura final; N_1 es el número inicial de capas producidas por el bloque de

45

alimentación; F es el número de multiplicaciones de capa en un único multiplicador de capa, por lo general el "apilamiento" de 2 o más canales; y n es el número de multiplicaciones capa idénticas que se emplean.

5 Para las estructuras de múltiples capas de dos materiales de componente A y B, una estructura inicial de tres capas ABA se emplea con frecuencia para dar como resultado una película o lámina final donde las capas exteriores son las mismas en ambos lados de la película o lámina después del paso de multiplicación de capas. Cuando las capas A y B en la película o lámina final están destinadas a ser del mismo espesor general y los mismos porcentajes de volumen, las dos capas A en la estructura de capas de partida ABA son la mitad del espesor de la capa B pero, cuando se combinan juntos en la multiplicación de capas, proporcionan el mismo espesor de la capa (a excepción de las dos capas exteriores más delgadas) y comprenden la mitad del porcentaje en cuanto a volumen. De acuerdo con lo que se puede observar, dado que el proceso de multiplicación de capas divide y apila la estructura de partida varias veces, dos capas A exteriores se combinan siempre cada vez que la corriente de alimentación se "apila" y luego añade hasta igualar el espesor de la capa B. En general, los espesores de capa de partida A y B (porcentajes en volumen relativos) se utilizan para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final. Dado que la combinación de dos capas adyacentes similares parece producir sólo una única capa discreta para los propósitos del recuento de capas, la fórmula general $N_t = (2)^{(n+1)} + 1$ se utiliza para el cálculo del número total de capas "discretas" en una estructura de múltiples capas por el uso de un bloque de alimentación "ABA" y los multiplicadores de capa idénticas repetidas, donde n_t es el número total de capas en la estructura final; 3 capas iniciales son producidas por el bloque de alimentación; una multiplicación de capa es la división en y el apilamiento de 2 canales; y n es el número de multiplicaciones de capa idénticas que se emplean.

20 Un sistema de coextrusión de dos componentes adecuado (por ej., repeticiones de "AB" o "ABA") tiene dos extrusoras de un solo tornillo de $\frac{3}{4}$ de pulgada conectadas por una bomba de fusión a un bloque de alimentación de coextrusión. Las bombas de fusión controlan las dos corrientes de masa fundida que se combinan en el bloque de alimentación como dos o tres capas paralelas en una corriente de alimentación de múltiples capas. El ajuste de la velocidad de la bomba de fusión varía los volúmenes relativos de la capa (espesores) y por lo tanto la relación de espesor de la capa A a la capa B. Desde el bloque de alimentación, la masa fundida de la corriente de alimentación pasa a través de una serie de elementos multiplicadores. Se entiende que el número de extrusoras utilizados para bombear las corrientes de masas fundidas al bloque de alimentación en la fabricación de las estructuras de la descripción general es igual al número de diferentes componentes. De este modo, un De segmento de repetición de tres componentes en la estructura de múltiples capas (ABC...), requiere tres extrusoras.

30 Los ejemplos de procesos y tecnología de bloques de alimentación conocidos se ilustran en la Patente WO 2008/008875; la Patente de los Estados Unidos 3.565.985; la Patente de los Estados Unidos 3.557.265; y la patente de los Estados Unidos 3.884.606. Los pasos de proceso de la capa de multiplicación se muestran, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos 5.094.788 y 5.094.793, la enseñanza de la formación de una corriente de flujo de múltiples capas por medio de la división de una corriente de flujo de múltiples capas que contiene los materiales resinosos termoplástico en una primera, una segunda y de manera opcional otros subcorrientes y la combinación de las múltiples corrientes parciales en un modo de apilamiento y compresión, para formar de ese modo una corriente de flujo de múltiples capas. De acuerdo con lo necesario dependiendo de los materiales que se emplean para la producción de película o lámina y las estructuras de película u hoja deseada, las películas o láminas que comprenden dos o más capas de la corriente de flujo de múltiples capas se pueden proporcionar por medio de técnicas de encapsulación tal como la mostrado por la patente de los Estados Unidos 4.842.791, que se encapsula con una o más capas encapsulantes por lo general circulares o rectangulares apiladas alrededor de un núcleo; de acuerdo con lo mostrado por la patente de los Estados Unidos 6.685.872 con una capa de encapsulación por lo general circular, no uniforme; y/o de acuerdo con lo mostrado en la Patente WO 2010/096608A2 donde las películas o láminas de capas múltiples encapsuladas se fabrican en un proceso de boquilla anular. Las Patentes de los Estados Unidos 4.842.791 y 6.685.872 y la Patente WO 2010/096608 A2.

50 En una forma de realización, el componente de núcleo incluye de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B. La capa A tiene un espesor de 10 nm, o 50 nm, o 100 nm a 500 nm e incluye el bPP con una T_{1c} de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa B incluye el segundo polímero, ya sea un policarbonato o un COP, con una T_{2g} de acuerdo con lo descrito con anterioridad. Una capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de 1,0 a menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (g-2,54 μ m/m²/24 hs).

En una forma de realización, la capa A del componente de núcleo incluye un bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C. En una forma de realización adicional, el homopolímero de beta-propileno tiene un índice de fluidez de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min.

55 En una forma de realización, el segundo polímero en el componente de núcleo se selecciona de un policarbonato y un polímero de olefina cíclica.

En una forma de realización, la capa A del componente de núcleo incluye un bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C y un índice de fluidez de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. La capa B incluye un policarbonato con una T_{2g} mayor que 130 °C, o superior a 140 °C, o mayor que 150 °C. En una forma de realización adicional, la T_{2g} (policarbonato)- T_{1c} (bPP) es mayor que 20 °C o mayor que 30 °C o mayor que 40 °C.

En una forma de realización, la capa A tiene un espesor de 100 nm a 200 nm a y la capa A incluye el bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La Capa B incluye el policarbonato con T_{2g} mayor que 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de 1,0 a menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (g-2,54 µm/m²/24 hs).

- 5 En una forma de realización, la capa A tiene un espesor de 10 nm a 50 nm y la capa A incluye un bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa B tiene un espesor de 10 nm a 50 nm e incluye policarbonato con una T_{2g} mayor que 150 °C. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de 0,5 a menos de 5,0 g-mil/m²/24 hs (g-2,54 µm/m²/24 hs).

- 10 En una forma de realización, el componente de núcleo tiene la capa A que incluye el bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa B incluye un polímero de olefina cíclica con una T_{2g} mayor de 130 °C. En una forma de realización adicional, la T_{2g} (COP)- T_{1c} (bPP) es mayor que 20 °C. En aún una forma de realización adicional, el polímero de olefina cíclica es un copolímero de bloque cíclico.

- 15 En una forma de realización, la capa A tiene un espesor de 100 nm a 200 nm a y la capa incluye el bPP con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa B incluye el n copolímero de bloque cíclico con T_{2g} mayor que 130 °C de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de 3,0 a menos de o igual a 6,2 g-mil/m²/24 hs (g-2,54 µm/m²/24 hs).

- 20 En una forma de realización, el componente de núcleo tiene un espesor total de 0,1 milésimas de pulgada a 10,0 (de 2,54 µm a 254 µm). En una forma de realización adicional, el componente de núcleo tiene un espesor de 0,1 milésimas de pulgada, o 0,2 milésimas de pulgada, o 0,3 milésimas de pulgada, o 0,4 milésimas de pulgada, o de 0,5 milésimas de pulgada a 0,8 milésimas de pulgada, o 1,0 milésimas de pulgada, o 1,5 milésimas de pulgada, o 2,0 milésimas de pulgada, o 3,0 milésimas de pulgada, o 5,0 milésimas de pulgada, o 7,7 milésimas de pulgada, o 10,0 milésimas de pulgada (2,54 µm, 5,08 µm, 7,62 µm, 10,1 µm, 12,7 µm, 20,3 µm, 25,4 µm, 38,1 µm, 50,8 µm, 76,2 µm, 127,0 µm, 195,6 µm o 254 µm).

El componente de núcleo puede comprender dos o más formas de realización descritas en la presente memoria.

25 *D. Capas de piel*

- 30 En una forma de realización, la película de múltiples capas incluye dos capas de piel. Las capas de piel son capas más externas, con una capa de piel sobre cada lado del componente de núcleo. Las capas de piel se oponen entre sí y encierran el componente de núcleo. La composición de cada capa individual de la piel puede ser el mismo o diferente que la otra capa de piel. Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que se pueden utilizar como capas de piel incluyen polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, óxido, policaprolactona, poliamidas, poliésteres, polivinilideno fluoruro, poliestireno, policarbonato, polimetilmetacrilato, poliamidas, copolímeros de ácido etileno-co-acrílico, polioximetileno y mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

- 35 En una forma de realización, las capas de piel incluyen un polímero a base de propileno, un polímero a base de etileno, un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno, una poliamida, un poliestireno, policarbonato un y copolímeros de ácido polietileno-co-acrílico.

El espesor de cada capa de piel puede ser el mismo o diferente. Las dos capas de piel tienen un espesor de 5%, o 10%, o 15% a 20%, o 30%, o 35% del volumen total de la película de múltiples capas.

- 40 En una forma de realización, el espesor de las capas de piel es el mismo. Las dos capas de piel con el mismo espesor están presentes en una película de múltiples capas en el porcentaje en volumen expuesto con anterioridad. Por ejemplo, una película de múltiples capas con 35% de capa de piel indica que cada capa de piel está presente en un 17,5% del volumen total de la película de múltiples capas.

- 45 En una forma de realización, la composición de cada capa de piel es la misma y cada capa de piel es un polímero a base de propileno. En una forma de realización adicional, cada capa de piel es el mismo homopolímero de beta-propileno como el homopolímero de beta-propileno que está presente en la capa A.

En una forma de realización, cada capa de piel incluye un bPP. El bPP para cada capa de piel tiene un MFR de 0,1 g/10 min, o 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 1,5 g/10 min, a 2,0 g/10 min, o 2,5 g/10 min. El bPP tiene una densidad de 0,89 g/cc a 0,91 g/cc. El bPP tiene una temperatura de cristalización (T_{1c}) a partir de 100 °C a 130 °C.

E. Otra capa opcional

- 50 Las capas de piel pueden estar en contacto directo con el componente de núcleo (no hay capas intermedias). De manera alternativa, la película de múltiples capas puede incluir una o más capas intermedias entre cada capa de piel y el componente de núcleo. La presente película de múltiples capas puede incluir capas adicionales opcionales. Las capas opcionales puede ser capas intermedias (o capas internas) situadas entre el componente de núcleo y las capas de piel. Tales capas intermedias (o capas internas) pueden ser capas únicas, repetidas, o regularmente

repetidas. Tales capas opcionales pueden incluir los materiales que tienen (o proporcionan) una adhesión suficiente y proporcionar propiedades deseadas a las películas o la lámina, tales como capas de unión, capas de barrera, capas de piel, etc.

5 Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que se pueden emplear como capas de enlace o adhesivas incluyen: copolímeros de etileno polares tales como copolímeros con acetato de vinilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, y acrilato de etilo; ionómeros; polímeros y copolímeros de etileno injertado con anhídrido maleico; mezclas de dos o más de éstos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

10 Los ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que se pueden emplear como capas de barrera incluyen: tereftalato de polietileno, alcohol de etileno-vinilo, copolímeros de cloruro de polivinilideno, poliamidas, policetonas, nylon MXD6, mezclas de dos o más de éstos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

15 De acuerdo con lo señalado con anterioridad, la película de múltiples capas de acuerdo con la presente descripción se puede emplear de manera ventajosa como un componente en las estructuras más gruesas que tienen otras capas internas que proporcionan estructura u otras propiedades en el artículo final. Por ejemplo, las capas de piel se pueden seleccionar para tener propiedades deseables adicionales, tales como tenacidad, capacidad de impresión y similares que se emplean de manera ventajosa en cada lado del componente de núcleo para proporcionar películas adecuadas para el envasado y muchas otras aplicaciones en las que sus combinaciones de barrera contra la humedad, barrera contra los gases, propiedades físicas y bajo costo será muy adecuado. En otro aspecto de la presente descripción, las capas de unión se pueden utilizar con las estructuras de película o lámina de múltiples capas de acuerdo con la presente descripción.

20 *F. Película de múltiples capas*

La película de múltiples capas de la presente descripción puede ser una película independiente o puede ser un componente de otra película, un laminado, una lámina, o un artículo.

La presente película de múltiples capas se puede utilizar como películas o láminas para diversas aplicaciones de película o lámina conocidas o como capas en estructuras más gruesas y para mantener un peso ligero y bajo costo.

25 Cuando se emplea de esta manera en una estructura laminada o artículo con capas superficiales o externas de la piel y otras capas interiores opcionales, la presente película de múltiples capas se puede utilizar para proporcionar por lo menos 5% en volumen de una película o lámina deseable, incluso en la forma de un perfil, un tubo, una preforma u otro artículo laminado, el equilibrio del cual está compuesto por hasta un 95% en volumen de la superficie exterior adicional o capas de piel y/o capas internas.

30 En una forma de realización, la presente película de múltiples capas proporciona por lo menos 10% en volumen, o por lo menos 15% en volumen, o por lo menos 20% en volumen, o por lo menos 25% en volumen, o por lo menos 30% en volumen de un artículo laminado.

35 En una forma de realización, la presente película de múltiples capas proporciona hasta 100% en volumen o menos de 80% en volumen, o menos de 70% en volumen, o menos de 60% en volumen, o menos de 50% en volumen de un artículo laminado.

40 Para estructuras de nanocapa, existen dos relaciones que influyen en la propiedad de barrera (i) una orientación de laminillas de cristales y (ii) el % de cristalinidad. se sabe que cuanto más delgada sea la nanocapa, la morfología se mueve desde esferulítica con una orientación aleatoria general de laminillas pero conteniendo algunas de las cuales son en la orientación de canto, a las laminillas en el plano. Sin embargo, la orientación está inversamente relacionada con la cristalinidad, de manera tal que a medida que aumenta el confinamiento (la barrera se vuelve más fina), el grado de cristalinidad para el polímero de barrera disminuye, lo cual reduce la capacidad de barrera. Además, muchas resinas de barrera no forman cristales de laminillas "en el plano" tras el confinamiento y sólo caen en el porcentaje de cristalinidad, y por lo tanto, deterioran la propiedad de barrera. Por lo tanto, para muchos materiales de barrera, es necesario mantener el porcentaje de cristalinidad en general lo más alto posible y reducir las porciones de "borde" laminillas en los cristales esferulíticos.

45 Sin estar limitado por ninguna teoría particular, el solicitante descubrió que la creación de esferulitas truncadas en las estructuras de nanocapa optimiza de manera inesperada la capacidad de barrera. Con (1) el control de espesor de capa y (2) la selección de barrera y los componentes que limitan, se puede obtener una nanocapa con morfología de esferulitas truncada que exhibe una mejora de la barrera inesperada a la permeabilidad a la humedad y la permeabilidad a los gases.

50 Una "esferulita" es una superestructura observada en muchos polímeros semicristalinos y está compuesta por una laminilla de cristal ramificado que irradia desde un punto de nucleación central. Si el crecimiento de esferulitas no se limita, la esferulita crece en la dirección radial simétricamente como una esfera hasta que incide en otras esferulitas. La dirección de laminillas en la esferulita es, en promedio, al azar. Una "esferulita truncada" es una esferulita que está confinada en por lo menos una dimensión por el espesor de la película a partir de la que crece. Si la película crece en el plano horizontal, el crecimiento se termina en la parte superior y la parte inferior (perpendicular al plano

horizontal) mientras que el crecimiento más paralelo a la película continúa como en el ejemplo no confinado, hasta que se encuentre otra esferulita (también truncada por la capa de constricción). La esferulita truncada no es simétrica y la orientación de laminilla, en promedio, ya no es aleatoria. Una esferulita truncada se forma por medio de la eliminación de una porción superior y una porción inferior de la esferulita con capas de constricción opuestas.

5 Una esferulita truncada tiene laminilla con un componente más perpendicular a su dirección, con respecto al plano horizontal de la película.

Sin estar limitado por ninguna teoría en particular, el solicitante descubrió que la creación de esferulitas truncadas en las estructuras de nanocapa optimiza de manera inesperada la capacidad de barrera. Con (1) el control de espesor de capa y (2) la selección de barrera y los componentes de constricción, se puede obtener una nanocapa con orientación de esferulitas truncada que exhibe una mejora de la barrera inesperada tanto para la permeabilidad a la humedad eficaz como para la permeabilidad de oxígeno eficaz.

10

Como punto de referencia, una barrera de óxido de polietileno (PEO) muestra una relación a partir de una baja velocidad de permeación con las capas más delgadas debido a la laminilla de cristal en el plano, y luego ascendente a la velocidad de permeación de polímero a granel a medida que aumenta el espesor de capa.

15 En contraste, para el polietileno se sabe que a un espesor de capa pequeño en la película de nanocapa, el borde en la lámina de cristal está presente y no dio una disminución en la velocidad de permeación sobre la de la mayor parte. Véase, por ejemplo, Pan *et al.*, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 28 1105 (1990).

El Solicitante ha descubierto que el homopolímero de propileno isotáctico (capa A de polímero de barrera) exhibe un mecanismo de nucleación de trama cruzada. Una "nucleación de trama cruzada" se produce cuando una laminilla en una dirección nuclea una laminilla sustancialmente perpendicular, o perpendicular, a la misma. Por ejemplo, la nucleación de trama cruzada crea una estructura de laminilla de "canto" a partir de la laminilla en el plano. El Solicitante ha encontrado que bPP suprime la nucleación de trama cruzada en el iPP para crear la laminilla en el plano y/o cristales esferulíticos truncados. La estructura beta-cristalina del bPP reduce la longitud de las laminillas en la dirección de "canto", lo cual aumenta de este modo la relación de lámina en el plano a la laminilla de canto. El Solicitante descubrió de manera inesperada una configuración de nanocapa en la que el bPP exhibe propiedades de barrera óptimas con un espesor de capa de 10 nm a 1000 nm y de 10 nm a 200 nm, en particular. Por lo tanto, tres características (i) la provisión de capa de barrera de bPP (ii) la constricción a 10 nm a 200 nm por (iii) el uso de PC o COP como capas de constricción trabajan de manera sinérgica para mejorar de manera inesperada la propiedad de barrera y reducir tanto la permeabilidad a la humedad eficaz y como la permeabilidad al oxígeno eficaz del componente de núcleo.

20

25

30

G. Artículo

La presente descripción proporciona un artículo. En una forma de realización, la presente película de múltiples capas es un componente de un artículo. Los ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen estructuras laminadas, artículos formados en moldes, artículos termoformados, artículos formados por vacío, o artículos formados a presión.

35 Otros artículos incluyen tubos, preformas, y artículos moldeados por soplado tales como botellas u otros recipientes.

Métodos de ensayo

Cada uno del porcentaje de cristalinidad, la temperatura de fusión, T_m , la temperatura de cristalización (T_v), y la temperatura de transición vítrea (T_g), se mide por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por su sigla en inglés) de acuerdo con lo expuesto a continuación.

40 DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión, cristalización, y de transición vítrea de un polímero sobre un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS, por su sigla en inglés) y un muestreador automático se utiliza para llevar a cabo este análisis. Durante las pruebas, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml min. Cada muestra presiona la masa fundida en una película fina a aproximadamente 175 °C; la muestra fundida luego es enfriada por medio de aire a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Un espécimen de 3 a 10 mg, de 6 mm de diámetro se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y se cierra con el borde doblado. A continuación, se lleva a cabo un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

45

El comportamiento térmico de la muestra se determina por medio del aumento gradual de la temperatura de la muestra hacia arriba y abajo para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene de manera isotérmica durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene de manera isotérmica a -40 °C durante 3 minutos. Luego la muestra se calienta a 180 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento se registran. La curva enfriada se analiza por medio del establecimiento de criterios de valoración de línea de base desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calor se analiza por medio del

50

55

establecimiento de criterios de valoración de línea de base a partir de -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados se extrapolan al comienzo de la fusión, T_m , y el inicio de la cristalización extrapolado, T_c . El calor de fusión (H_f) (en Joules por gramo), y % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno por el uso de la ecuación a continuación:

$$5 \quad \% \text{ de Cristalinidad} = ((H_f)/292 \text{ J/g}) \times 100$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura pico de fusión se informan a partir de la segunda curva de calor. La temperatura de cristalización máxima se determina a partir de la curva de enfriamiento.

10 El punto de fusión, T_m , se determina a partir de la curva de calentamiento DSC por medio del dibujado primero de la línea de base entre el inicio y el final de la transición de fusión. Una línea tangente se dibuja luego para los datos en el lado de baja temperatura del pico de fusión. Cuando esta línea se cruza con la línea de base es el inicio extrapolado de fusión (T_m). Esto es de acuerdo con lo descrito en B. Wunderlich en *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2^{da} edición, Academic Press, 1997, E. Turi, ed., págs. 277 y 278.

15 La Temperatura de cristalización, T_c , se determina a partir de una curva de enfriamiento DSC al igual que con anterioridad con la excepción de que la línea tangente se dibuja en el lado de alta temperatura del pico de cristalización. Donde esta tangente se cruza con la línea de base es el inicio extrapolado de cristalización (T_c).

20 La temperatura de transición vítrea, T_g , se determina a partir de la curva de calentamiento DSC donde la mitad de la muestra ha ganado la capacidad de calor líquido de acuerdo con lo descrito en B. Wunderlich en *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2^{da} edición, Academic Press, 1997, E. Turi, ed., págs. 278 y 279. Las líneas de base se han extraído de debajo y encima de la región de transición vítrea y se han extrapolado a través de la región T_g . La temperatura a la que la capacidad calorífica de la muestra está a medio camino entre estas líneas de base es la T_g .

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D 792.

25 La permeabilidad efectiva (P_{eff}) se calcula de acuerdo con lo descrito en W. J. Schrenk y T. Alfrey, Jr., *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, Nov. 1969, Vol. 9, Núm. 6; págs. 398 y 399; véase también Wang *et al.*, *Confined Crystallization of Polyethylene Oxide in Nanolayer Assemblies*, Science, 6 de febrero de 2009, Vol. 323 Núm. 5915 págs. 757 a 760 DOI: 10.1126/science.1164601. La permeabilidad efectiva (humedad y oxígeno) para una capa de barrera individual se calcula por el uso de la Ecuación (1) de acuerdo con lo presentado a continuación:

$$P_{B,eff} = V_B \left(\frac{1}{P} - \frac{1 - V_B}{P_C} \right)^{-1}$$

Ecuación 1

30 en la que P es la permeabilidad del componente de nanocapa, V_B y V_C son la fracción en volumen de la barrera y los polímeros de confinamiento, respectivamente, y P_C son la permeabilidad de la barrera y los polímeros de confinamiento, respectivamente. La permeabilidad a la humedad eficaz se mide como g $\text{m}^2/24 \text{ hs}$

El índice de fluidez (MFR) se mide de acuerdo con el estándar de ASTM D 1238, Condición 280 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

35 El índice de fusión (MI) se midió de acuerdo con el estándar de ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

40 La permeabilidad a la humedad es un cálculo normalizado llevado a cabo primero por medio de la medición de la Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR, por su sigla en inglés) para un espesor de película dado. La WVTR se mide a 38 °C, 100% de humedad relativa y 1 atm de presión se miden con un MOCON Permatran-W 3/31. El instrumento se calibra con una película de poliéster de 25 μm de espesor certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de características de transporte de vapor de agua conocidas. Las muestras se preparan y la WVTR se lleva a cabo de acuerdo con el estándar ASTM F1249. La unidad para la WVTR es gramo (g)/metro cuadrado (m^2)/día (24 hs), o $\text{g}/\text{m}^2/24 \text{ hs}$.

45 La permeabilidad al oxígeno es un cálculo normalizado llevado a cabo primero por medio de la medición de la Velocidad de Transmisión de Oxígeno (OTR, por su sigla en inglés) para un espesor de película dado. La OTR se mide a 23 °C, 0% de humedad relativa y presión 1 atm se miden con un MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento se calibra con una película Mylar certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de características de transporte de O_2 . Las muestras se preparan y la OTR se lleva a cabo de acuerdo con el estándar ASTM D 3985. Algunas formas de realización de la presente descripción se describirán a continuación en detalle en los siguientes Ejemplos. La Unidad para la OTR es centímetro cúbico (cc)/metro cuadrado (m^2)/día (24 hs), o $\text{cc}/\text{m}^2/24 \text{ hs}$.

50 Algunas formas de forma de realización de la presente descripción se describirán a continuación en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Las películas de múltiples capas se preparan con una capa de barrera hecha de cualquiera de iPP (comparativo) o bPP (invención) de homopolímero de propileno isotáctico (estructura cristalina alfa) coextruido con una capa de policarbonato de constricción.

5 La Tabla 1 proporciona los materiales utilizados para la capa de barrera y para la capa de constricción.

El bPP en la Tabla 1 (a continuación) se prepara por medio de la composición del iPP (en la Tabla 1 a continuación) con 0,2% en peso de quinacridonaquinona (Sigma Aldrich Company).

Tabla 1. Materiales de la Capa de Barrera

Polímero de barrera	Nombre Comercial	Densidad (g/cc)	Tc (°C)	Tg (°C)	MFR*
Homopolímero de propileno (iPP)	Inspire114	0,9			0,5
Policarbonato (PC1)	APEC 1745	10,17		172	17,0

* MFR – Índice de fluidez – g/10 min a 230 °C/2,16 kg

10 Las películas de múltiples capas se preparan con 257 capas delgadas de alternancia de polímero a base de propileno (ya sea iPP o bPP como capa de barrera) y PC1 (capa de constricción) en la que los espesores de capa finales resultantes proporcionados por los espesores finales a los que las películas se dibujan hacia abajo. La presente película de múltiples capas se hace por medio de un proceso de bloque de alimentación de acuerdo con lo descrito con anterioridad y se muestra en la FIG. 1.

15 El componente de núcleo está hecho con un polímero A (ya sea iPP o BPP) y un polímero B (capa de constricción PC1), y se extruye por dos extrusoras de un solo tornillo de ¾ de pulgada (1,9 cm) conectadas por una bomba de fusión a un bloque de alimentación de coextrusión con una configuración de bloque de alimentación BAB (de acuerdo con lo descrito con anterioridad). Las bombas de fusión controlan las dos corrientes de masa fundida que se combinan en el bloque de alimentación; por medio del ajuste de la velocidad de la bomba de fusión, el espesor de capa relativo, es decir, la relación de A a B se puede variar. El bloque de alimentación proporciona una corriente de alimentación a los multiplicadores de capas como 3 capas paralelas en una configuración BAB con B dividido en espesores iguales de la capa B a cada lado de una capa A en las relaciones de volumen A:B totales mostradas en las tablas. Entonces, se emplean siete multiplicaciones de capas, cada una divide la corriente en 2 canales y se apilan para proporcionar una película final que tiene 257 microcapas discretas alternadas. Las capas de piel de PC1 que son 34 por ciento en volumen (2 x 17% por sola piel) de la película final se proporcionan a cada superficie del componente de núcleo.

20 Las extrusoras, multiplicadores y temperaturas del molde se ajustan a 240 °C para todas las corrientes y capas de los productos de múltiples capas para asegurar que las viscosidades equiparadas de las dos masas fundidas de polímeros. El extruido de múltiples capas se extruye desde un molde plano de 14 pulgadas (35,5 cm) que tiene una abertura de boquilla de 20 milésimas de pulgada a un rodillo de enfriamiento que tiene una temperatura de 80 °C con casi ningún espacio de aire entre el molde y el rodillo de enfriamiento y que proporciona un enfriamiento relativamente rápido de la película. La velocidad de flujo en general es de aproximadamente 3 lbs/h (1,36 kg/hr).

Las películas se tratan térmicamente después de la coextrusión a 180 °C durante 2 horas y 140 °C durante 24 hs.

La estructura de película de múltiples capas se muestra en la Tabla 2 a continuación.

35 Tabla 2. Estructura de múltiples capas de iPP y bPP con PC como una capa de confinamiento

Muestra	Capa A	Capa B	Material de Piel	Espesor Total (mil)	Relación (piel A:B)	Espesor de Capa A&B (nm)	Capas de Núcleo Total
Comparativo A	PC	PP	PC	3	33:33:34	196	257L
Ejemplo 1	PC	Beta PP	PC	3	33:33:34	196	257L

40 Las películas incrustadas se microtoman a través del espesor en -75 °C con un crio-ultramicrotomo (MT6000-XL de RMC) y las secciones transversales son examinadas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) para visualizar las capas y la morfología interior de las capas. Las imágenes de fase y altura de la sección transversal se graban de manera simultánea a temperatura ambiente en aire por el uso del modo de toque de la sonda de barrido MultiModo de Nanoscope IIIa (Digital Instruments). Si bien existe algo de falta de uniformidad, se observa que el espesor promedio de capa está bastante cerca del espesor de la capa nominal calculada a partir del espesor de la película, la relación de composición y el número total de capas.

La FIG. 2a es una TEM de la película comparativa 1 (iPP/PC) con laminillas de canto visibles en la capa de barrera de iPP. La FIG. 2b es una TEM de la película de la invención 2 (bPP/PC) con laminillas en el plano visibles en la capa de barrera de bPP.

- 5 La FIG. 3a es una TEM de la película comparativa 1 después del tratamiento térmico. Las laminillas de canto son visibles en la capa de barrera de iPP. La FIG. 3b es una TEM de la película de la invención 2 después del tratamiento térmico. Las laminillas en el plano son visibles en la capa de barrera de bPP.

La permeabilidad a la humedad para una estructura de película que tiene 3 materiales (polímero de barrera, polímero de confinamiento, y material de piel) está dada por:

$$P = \left(\frac{\phi_B}{P_B} + \frac{\phi_C}{P_C} + \frac{\phi_{piel}}{P_{piel}} \right)^{-1}$$

- 10 donde

ϕ_B es la fracción de volumen de la barrera, ϕ_C es la fracción de volumen de polímero de confinamiento, y ϕ_{piel} es la fracción de volumen de la piel, P_B es la permeabilidad efectiva de la barrera, P_C es la permeabilidad del polímero de confinamiento y P_{piel} es la permeabilidad del polímero de piel.

- 15 Las películas de barrera típicas capas de piel u otras capas que tienen tales propiedades de barrera bajas como para no contribuir de manera significativa a la barrera general. Como tal, la capa de barrera de manera típica domina la permeabilidad de la película.

La infiltración de humedad medida a través de una película se define como la Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua o WVTR y se relaciona con la permeabilidad de la película, P, y el espesor total de la película, t, por medio de

$$WVTR = P / t$$

- 20 Por lo tanto, la película de barrera en microcapas que tiene capas de constricción y capas de piel exteriores tiene una WVTR enrevesada relacionada con el espesor total de cada material dado por:

$$WVTR = \left(\frac{t_B}{P_B} + \frac{t_C}{P_C} + \frac{t_{piel}}{P_{piel}} \right)^{-1}$$

dónde

t_B es el espesor total de barrera, t_C es el espesor total del polímero de confinamiento, y t_{piel} es el espesor total de piel.

- 25 Mediciones de WVTR a 38 °C/100% de HR

Permeabilidad de control de iPP a 40% de contenido de cristal = 0,50 g-mil/100 pulg cuad/día x 15,5 = 7,75 g-mil/m²/24 hs

Permeación de control de iPP (WVTR) para la película de 1 mil = 7,75 g/m²/24 hs

Permeabilidad de control de PC = 16,5 g-mil/100 pulg cuad/día x 15,5 = 256 g-mil/m²/24 hs

- 30 Permeación de control de PC (WVTR) para la película de 1 mil = 256 g/m²/24 hs

Ejemplo Comparativo 1 (CE1)

CE1 es una película de 0,2525 en volumen de fracción de piel de PC /0,495 en volumen de fracción de núcleo de barrera de iPP /0,2525 en volumen de fracción de piel de PC.

$$1 / P = 0,2525/256 + 0,495/7,75 + 0,2525/256 = 0,001 + 0,0639 + 0,001 = 0,0658$$

- 35 Permeabilidad a la humedad eficaz = 15,2 g-mil/m²/24 hs

Permeación (WVTR) para la película de 3 mil = P/espesor = 15,2/3 = 5,07 g/m²/24 hs (permeación de iPP a granel)

Comparativo A

El Comparativo A es una película de 3 mil que tiene una barrera iPP de microcapas y una capa de constricción PC en el núcleo y pieles exteriores de PC.

ES 2 671 503 T3

Permeabilidad de iPP (257 capas, espesor de iPP de 196 nm, 17% en volumen de PC/(49,5% en volumen de iPP/16,5% en volumen de PC)/17% en volumen de PC) = 0,37 g-mil/100 pulg cuad/día x 15,5 = 5,74 g-mil/sqm/día

(~1,35x de mejora en la barrera CE1)

$$1/P = 0,17/256 + 0,495/5,74 + 0,165/256 + 0,17/256 = 0,0006 + 0,0862 + 0,0006 + 0,0006 = 0,088$$

5 $P = 11,4 \text{ g-mil/m}^2/24 \text{ hs}$

La permeación (WVTR) para una película de 3 mil es de 3,79 g/m²/24 hs (microcapas de iPP)

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 es una película de 3 mil que tiene microcapas de PP beta con capas de PC de constricción en el núcleo y pieles exteriores de PC.

10 iPP + beta nucleador = beta PP (o bPP)

Permeabilidad de betaPP (257 capas, espesor de bPP de 196 nm, 17% en volumen de PC/(49,5% en volumen de bPP/16,5% en volumen de PC)/17% en volumen de PC) = 0,23 g-mil/100 pulg²/día x 15,5 = 3,56 g-mil/m²/24 hs (~2,2x de mejora en la barrera sobre la permeación a granel)

$$1/P = 0,17/256 + 0,495/3,56 + 0,165/256 + 0,17/256 = 0,0006 + 0,139 + 0,0006 + 0,0006 = 0,1408$$

15 $P = 7,10 \text{ g-mil/m}^2/24 \text{ hs}$

Permeación (WVTR) para la película de 3 mil del Ejemplo 1 es 2,37 g/m²/24 hs (en microcapas, bPP)

Las propiedades de las películas anteriores se proporcionan en la Tabla 3 a continuación.

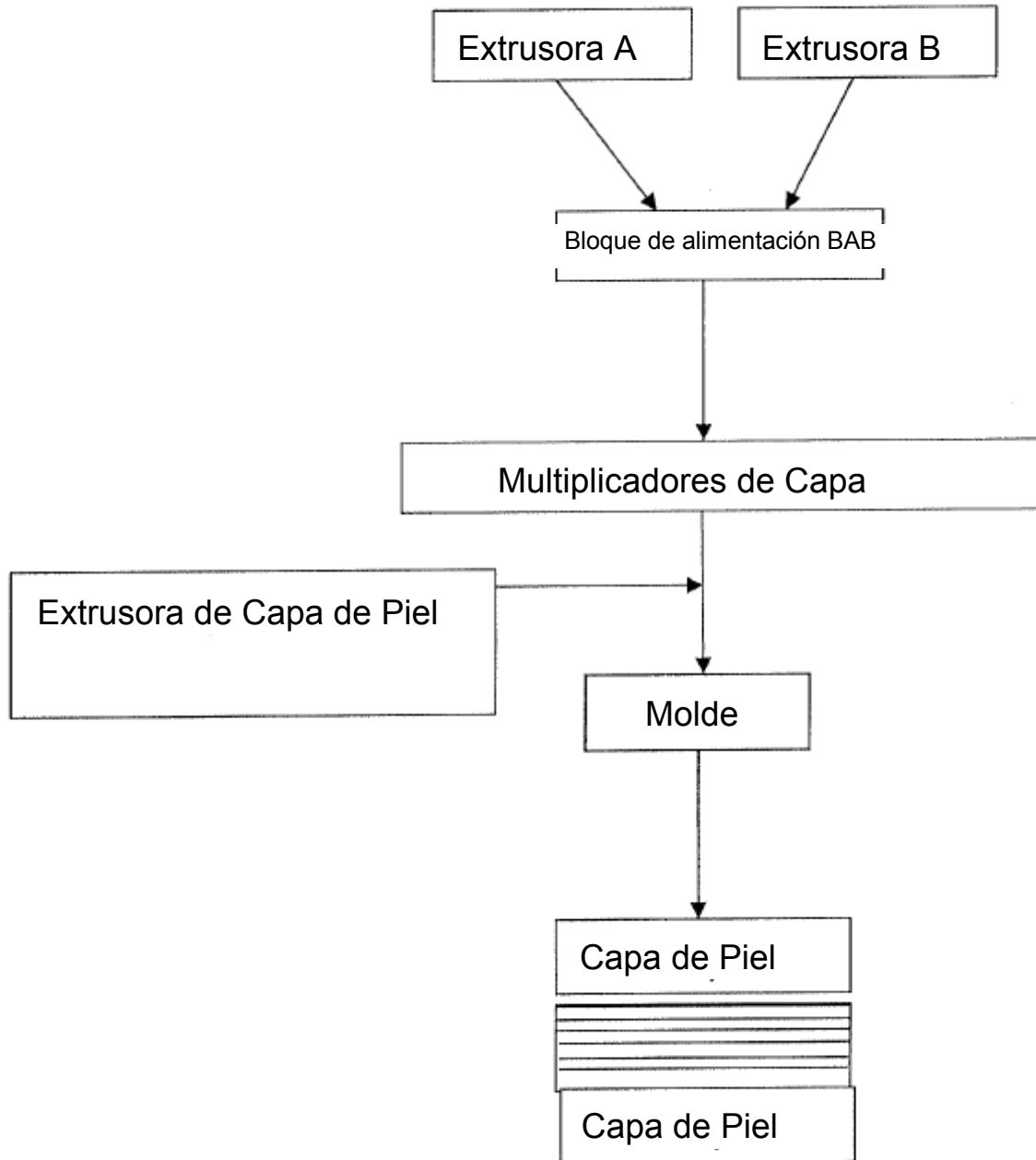
Tabla 3

Ejemplo	Estructura de la Película	Proceso	WVTR de la película (g/m ² /24 hs) (38 °C/100% de HR)	Permeabilidad de la película (g-mil/m ² /24 hs) (38 °C/100% de HR)	Permeabilidad de la barrera (g-mil/m ² /24 hs) (38 °C/100% de HR)
iPP de una capa	100% en volumen de iPP	película extruida de 1 mil	7,75	7,75	7,75
PC de una capa	100% en volumen de PC	película extruida de 1 mil	256	256	256
Ejemplo Comparativo 1	25,25% en volumen de PC/49,5% en volumen de iPP/25,25% en volumen de PC	coextruida de 3 mil	5,07	15,2	7,75
Comparativo A	17% en volumen de PC/(49,5% en volumen de iPP/16,5% en volumen de PC)/17% en volumen de PC, n = 255, PP = 196 nm	microcapa coextruida de 3 mil	3,79	11,4	5,74
Ejemplo 1	17% en volumen de PC/(49,5% en volumen de beta PP/16,5% en volumen de PC)/17% en volumen de PC, n = 255, PP = 196 nm	microcapa coextruida de 3 mil	2,37	7,1	3,56

REIVINDICACIONES

1. Una película coextruida de múltiples capas que comprende:
un componente de núcleo que comprende de 15 a 1000 capas alternas de la capa A y la capa B;
la capa A tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm y comprende un polímero a base de beta-propileno que tiene una temperatura de cristalización (T_{1c}); y
la capa B comprende un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}), en la que $T_{1c} < T_{2g}$, en la que la temperatura de cristalización (T_{1c}), la temperatura de transición vítrea (T_{2g}) se determinan de acuerdo con los métodos de ensayo en la memoria descriptiva.
2. La película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de menos de 6,2 g-mil/m²/24 hs (6,2 g-2,54 μm/m²/24 hs), en la que la permeabilidad a la humedad eficaz se determina de acuerdo con el método de ensayo en la memoria descriptiva.
3. La película coextruida de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la capa A comprende por lo menos 80% de homopolímero de beta-propileno.
4. La película coextruida de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la capa A comprende por lo menos 90% de homopolímero de beta-propileno.
5. La película coextruida de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa A comprende por lo menos 95% de homopolímero de beta-propileno.
6. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la capa A tiene un espesor de 10 nm a 500 nm.
7. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa A comprende un homopolímero de beta-propileno con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C.
8. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el homopolímero de beta-propileno tiene un índice de fluidez de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min.
9. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el segundo polímero se selecciona del grupo que consiste en un policarbonato y un polímero de olefina cíclica.
10. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la capa A comprende un homopolímero de beta-propileno con una T_{1c} de 100 °C a 130 °C y un índice de fluidez de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min; y la capa B comprende un policarbonato con una T_{2g} mayor de 130 °C.
11. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que $T_{2g}-T_{1c}$ es mayor que 20 °C.
12. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la capa A tiene un espesor de 10 nm a 50 nm y la capa A tiene una permeabilidad a la humedad eficaz de menos de 5,0 g-mil/m-24 hs (5,0 g-2,54 μm/m²/24 hs).
13. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el componente de núcleo tiene un espesor de 2,5 micrómetros a 250 micrómetros.
14. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprenden capas de piel.
15. La película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 14, en la que por lo menos una capa de piel se selecciona del grupo que consiste en un polímero a base de propileno y un polímero a base de etileno.

FIGURA 1



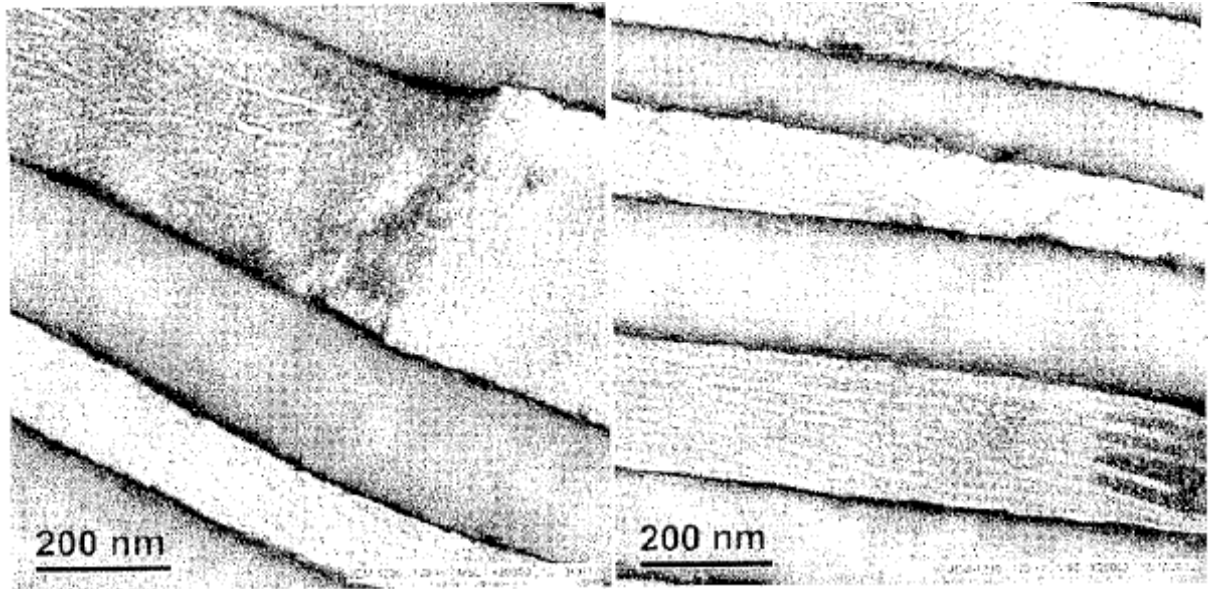


Figura 2. Estructuras de láminas de capas de PP en películas coextruidas de microcapas:

(a) Estructuras iPP/PC y (b) Estructuras de bPP/PC

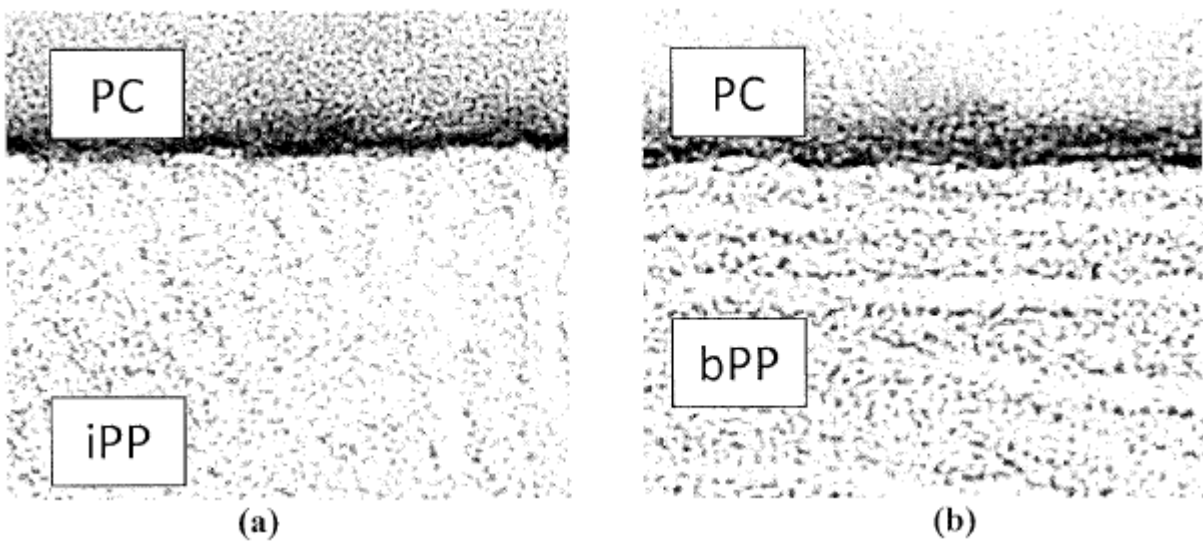


Figura 3. Vistas Ampliadas de estructuras de laminilla cerca de la interfaz:

(a) Estructuras de iPP/PC y (b) Estructuras de bPP/PC