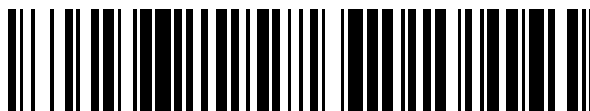


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 719**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02 (2009.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2014 PCT/US2014/044070**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15012996**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2014 E 14799248 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3013577**

54 Título: **Película multicapa coextruida con capa de barrera de polímero a base de propileno**

30 Prioridad:

28.06.2013 US 201361840585 P

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

18.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 719 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 multicapa coextruida con capa de barrera de polímero a base de propileno

Antecedentes

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

Hay muchas aplicaciones para películas o láminas plásticas donde serían beneficiosas unas propiedades de barrera mejoradas. Por ejemplo, una película con un espesor global calibrado a la baja, que utilice menos volumen para conseguir una barrera dada, puede proporcionar una tenacidad mejorada y otras propiedades por medio del volumen "liberado" que es usado por polímeros que proporcionan otros atributos distintos a la barrera.

10 Por consiguiente, existe una necesidad de películas con propiedades de barrera mejoradas. Existe además una necesidad de películas que permitan sistemas de envasado calibrados a la baja con propiedades de barrera mejoradas.

15 El documento US2010/0143709 describe películas multicapa que incluyen una primera capa de polímero extruida entre segundas capas de polímero extruidas. La primera capa de polímero incluye lamelas cristalinas de una alta relación de aspecto.

Compendio

20 La presente descripción está dirigida a películas multicapa coextruidas con un componente de núcleo que es una estructura de nanocapa. La estructura de nanocapa proporciona a la película multicapa propiedades de barrera mejoradas. Coextruyendo materiales para formar una estructura de nanocapa especificada, se proporcionan películas o láminas que tienen una combinación inesperada de propiedades de barrera para la humedad mejoradas y de barrera para los gases mejoradas.

25 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una película multicapa coextruida. La película multicapa coextruida incluye un componente de núcleo que tiene de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B. La capa A tiene un espesor de 100 nm a 500 nm, e incluye un polímero a base de propileno seleccionado del grupo que consiste en (i) un homopolímero de propileno con una cristalinidad de 30% a 55%, y (ii) un copolímero de propileno/ α -olefina que tiene una cristalinidad de 10% a 40%, teniendo el polímero a base de propileno una temperatura de cristalización (T1c). La capa B incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T2g), en donde T1c < T2g. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 1,55 a menos que o igual a 4,65 g-25,4 μ m/m²/24 h (de 0,1 a menos que o igual a 0,3 g-mil/100pulg²/día).

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

En una realización, la película multicapa puede incluir una o más capas de película adicionales.

Breve descripción del dibujo

La Figura acompañante, junto con la siguiente descripción, sirve para ilustrar y proporcionar un entendimiento adicional de la descripción y sus realizaciones, y se incorpora en y constituye una parte de esta memoria descriptiva.

35 La FIG. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un método para preparar una estructura de película o lámina multicapa de acuerdo con una realización de la presente descripción.

Definiciones

40 "Mezcla", "mezcla polimérica" y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser miscible o no. Tal mezcla puede estar separada en fases o no. Tal mezcla puede contener una o más configuraciones de dominio o no, según lo determinado a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, 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 contener una mezcla.

45 El término "composición" y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tales como un polímero que está mezclado con otros polímeros o que contiene aditivos, cargas o similares. Están incluidas en las composiciones las mezclas pre-reacción, reacción y post-reacción, las últimas de las cuales incluirán productos y subproductos de reacción, así como componentes no reaccionados de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si hubiera, formados a partir del uno o más componentes de la mezcla pre-reacción o reacción.

50 Un "polímero a base de etileno" es un polímero que contiene más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Como se emplea en la presente memoria, el término "película", incluyendo cuando se hace referencia a una "capa de película" en un artículo más espeso, a menos que se haya especificado el espesor expresamente, incluye cualquier artículo termoplástico extruido o colado fino, plano, que tiene un espesor generalmente consistente y uniforme hasta aproximadamente 0,254 milímetros (10 miles). Las "capas" en las películas pueden ser muy finas, como en los casos de las nanocapas discutidas en más detalle más adelante.

Como se emplea en la presente memoria, el término "lámina", a menos que tenga expresamente el espesor especificado, incluye cualquier artículo extruido o colado fino, plano, que tiene un espesor generalmente consistente y uniforme mayor que una "película", generalmente al menos 0,254 milímetros de espesor y hasta aproximadamente 7,5 mm (295 miles) de espesor. En algunos casos se considera que la lámina tiene un espesor de hasta 6,35 mm (250 miles).

La película o bien la lámina, como se emplean esos términos en la presente memoria, puede estar en la forma de formas tales como perfiles, parisones, tubos y similares, que no son necesariamente "planos" en el sentido de llanos sino que utilizan las capas A y B según la presente descripción y tienen una sección transversal relativamente fina dentro de los espesores de película o lámina según la presente descripción. "Interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, empleado habitualmente para hacer referencia a polímeros preparados partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más que dos monómeros diferentes, p.ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

El "punto de fusión" (T_m) es el comienzo de la fusión extrapolado, y se determina por DSC como se expone en la sección "Métodos de ensayo".

La "temperatura de cristalización" (T_c) es el comienzo de la cristalización extrapolado, y se determina por DSC como se expone en la sección "Métodos de ensayo".

La "temperatura de transición vítrea" (T_g) se determina a partir de la curva de calentamiento DSC como se expone en la sección "Métodos de ensayo".

Una "estructura de nanocapa", como se emplea en la presente memoria, es una estructura multicapa que tiene dos o más capas, cada capa con un espesor de 1 nanómetro a 900 nanómetros.

Un "polímero a base de olefina", como se emplea en la presente memoria, es un polímero que contiene más que 50 por ciento en moles de monómero de olefina polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Ejemplos no limitantes de polímero a base de olefina incluyen polímero a base de etileno y polímero a base de propileno.

"Polímero" significa un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo, que en forma polimerizada proporcionan las "unidades" múltiples y/o repetitivas o "unidades mer" que constituyen un polímero. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero, empleado habitualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, y el término interpolímero como se define más adelante. También abarca todas las formas de interpolímeros, p.ej., aleatorios, de bloques, etc. Los términos "polímero de etileno/a-olefina" y "polímero de propileno/a-olefina" son indicativos de interpolímeros descritos más adelante preparados a partir de polimerizar etileno o propileno respectivamente y uno o más monómeros de α -olefina polimerizables adicionales. Se apunta que, aunque a menudo se hace referencia a que un polímero está "hecho de" uno o más monómeros especificados, "basado en" un monómero o tipo de monómero especificado, "que contiene" un contenido de monómero especificado, o similares, en este contexto se entiende obviamente que el término "monómero" hace referencia al remanente polimerizado del monómero especificado y no a la especie no polimerizada. En general, en la presente memoria se hace referencia a los polímeros como que están basados en "unidades" que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

Un "polímero a base de propileno" es un polímero que contiene más que 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Las cifras e intervalos numéricos aquí son aproximados, y por tanto pueden incluir valores fuera del intervalo, a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos (p.ej., como "X a Y", o "X o más" o "Y o menos") incluyen todos los valores desde e incluyendo los valores inferiores y los superiores, en incrementos de una unidad, a condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad composicional, física u otra, tal como, por ejemplo, la temperatura, es de 100 a 1.000, entonces todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., están enumerados expresamente. Para intervalos que contienen valores que son menos que uno o que contienen números fraccionales mayores que uno (p.ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores que diez (p.ej., 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Para intervalos que contienen valores explícitos (p.ej., 1 o 2, o 3 a 5, o 6, o 7), está incluido cualquier subintervalo entre cualesquiera dos valores explícitos (p.ej., 1 a 2; 2 a 6; 5 a 7; 3 a 7; 5 a 6; etc.). Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más

alto enumerados, son para ser consideradas como indicadas expresamente en esta descripción.

Descripción detallada

1. Capa restrictiva sólida -- cristalina

5 La presente descripción proporciona una película multicapa. En una realización, la película multicapa incluye una capa restrictiva con un polímero restrictivo sólido. Un "polímero restrictivo sólido", como se emplea en la presente memoria, es un polímero que se solidifica (o se vitrifica) desde un estado fundido hasta un estado vítreo indicado por una temperatura de transición vítrea, T_g .

10 Se proporciona una película multicapa coextruida, e incluye un componente de núcleo. El componente de núcleo incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B. La capa A tiene un espesor de 100 nm a 500 nm e incluye un polímero a base de propileno que tiene una temperatura de cristalización (T_{1c}). La capa B tiene preferiblemente un espesor de 30 nm a 1.000 nm e incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}), en donde $T_{1c} < T_{2g}$.

La capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 1,55, o 3,1 a menos que o igual a 4,65 g-mil/m²/24 h (de 0,1, preferiblemente de 0,2 a menos que o igual a 0,3 g-mil/100pulg²/día).

15 A. Capa A

El componente de núcleo de la presente película multicapa incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B. La capa A incluye un polímero a base de propileno. El polímero a base de propileno puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/a-olefina.

20 En una realización, el polímero a base de propileno es un homopolímero de propileno. El homopolímero de propileno tiene preferiblemente una 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 homopolímero de propileno tiene preferiblemente una densidad de 0,85 g/cm³ a 0,95 g/cm³. El homopolímero de propileno tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_{1c}) menor que 125°C, o de 115°C, o 118°C, o 120°C, o 122°C a menos que 125°C. El homopolímero de propileno tiene preferiblemente una temperatura de fusión, T_m , de 155°C, o 160°C a 165°C, o 170°C. El homopolímero de propileno tiene una cristalinidad de 30%, o 35%, o 38% a 40% a 45%, o 50%, o 55%.

25 En una realización, el polímero a base de propileno es un copolímero de propileno/a-olefina. La α -olefina es una α -olefina C₄-C₂₀, o una α -olefina C₄-C₁₀. En otra realización, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. El copolímero de propileno/a-olefina tiene una cristalinidad de 10% a 40%.

30 En una realización, el copolímero de propileno/a-olefina es un copolímero de propileno/etileno. El copolímero de propileno/etileno tiene preferiblemente una MFR de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. El copolímero de propileno/etileno tiene preferiblemente una densidad de 0,85 g/cm³ a 0,93 g/cm³.

B. Capa B

35 El componente de núcleo de la presente película multicapa incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B. La capa B tiene preferiblemente un espesor de 30 nm a 1.000 nm e incluye un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}). El segundo polímero se selecciona de tal modo que la temperatura de cristalización, T_{1c} , del polímero a base de propileno en la capa A es menor que la temperatura de transición vítrea (T_{2g}), para el segundo polímero de la capa B.

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

$$40 \quad T_{1c} < T_{2g}$$

en donde cada una de T_{1c} y T_{2g} es grados centígrados (°C).

En una 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.

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

i. Policarbonato

En una realización, el segundo polímero de la capa B incluye un policarbonato. Un "policarbonato", como se emplea 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.

En una realización, el policarbonato es un policarbonato aromático. La preparación del policarbonato aromático puede llevarse a cabo, por ejemplo, por reacción de un difenol con haluro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihaluro de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento interfacial, usando opcionalmente terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y usando opcionalmente agentes de ramificación que tienen una funcionalidad de tres o más que tres, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. La preparación por un procedimiento de polimerización en estado fundido por reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo, también es posible.

Los policarbonatos aromáticos tienen típicamente pesos moleculares medios ponderales (M_w , medidos, por ejemplo, por GPC, ultracentrifugación o medida de 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.

El policarbonato aromático puede ser ramificado por la incorporación de 0,05 a 2,0% en moles, en base a la suma de los difenoles usados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres, o más que tres grupos fenólicos.

En una realización, el policarbonato aromático tiene una densidad de 1,0 g/cm³ a 2,0 g/cm³, y una MFR de 15 g/10 min a 20 g/10 min.

En una realización, el policarbonato es un copolicarbonato.

El copolicarbonato puede formarse a partir de bisfenol A con hasta 15% en moles, en base a las sumas molares de difenoles, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. También es posible usar de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2,5 a 25% en peso, en base a la cantidad total de difenoles a ser usados, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales hidroxilariloxi.

En una realización, el policarbonato es un homopolicarbonato. El difenol es bisfenol A.

En una realización, la película multicapa incluye la capa A que tiene un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C. El homopolímero de propileno tiene una MFR de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. El polímero a base de propileno tiene una cristalinidad de 35% a 60%. La capa B incluye un policarbonato con una T_{2g} mayor que 125°C, o 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 realización adicional, (policarbonato) T_{2g} - T_{1c} (homopolímero de propileno) es mayor que 40°C, o mayor que 50°C.

ii. Polímero de olefina cíclica

El componente de núcleo de la presente película multicapa incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B. En una 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 COPs adecuados incluyen al menos 25% en peso de unidades cíclicas, cuyo porcentaje en peso se calcula en base al porcentaje en peso de las unidades de monómero de olefina que contienen, incluyendo contener funcionalizado, el resto cíclico ("MCCM") que está polimerizado en el COP como un porcentaje del peso total de 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 COPs adecuados incluyen al menos 25% en peso de unidades cíclicas, cuyo porcentaje en peso se calcula en base al porcentaje en peso de las unidades de monómero de olefina que contienen, incluyendo contener funcionalizado, el resto cíclico ("MCCM") que está polimerizado en el COP como un porcentaje del peso total de monómeros polimerizados para formar el COP final.

En una realización, el COP incluye al menos 40% en peso, o al menos 50% en peso o al menos 75% en peso de MCCM. El resto cíclico puede estar incorporado en la cadena principal de la cadena del polímero (tal como a partir de un tipo de polimerización de apertura de anillo de norborneno), y/o colgante de la cadena principal del polímero (tal como polimerizando estireno (que es hidrogenado finalmente a una olefina cíclica) u otro monómero cíclico que contiene vinilo). El COP puede ser un homopolímero basado en un único tipo de unidad cíclica; un copolímero que comprende más que un tipo de unidad cíclica; o un copolímero que comprende uno o más tipos de unidades cíclicas y otras unidades monoméricas incorporadas que no son cíclicas, tales como unidades proporcionadas por o basadas en monómero de etileno. Dentro de los copolímeros, las unidades cíclicas y otras unidades pueden estar distribuidas de cualquier manera, incluyendo aleatoriamente, alternamente, en bloques o alguna combinación de estos. El resto cíclico en el COP no necesita resultar de la polimerización de un monómero que comprende el resto cíclico per se, pero puede resultar de funcionalizar cíclicamente 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 ejemplo, puede polimerizarse estireno (que es un precursor de resto cíclico pero no una unidad cíclica para los fines de esta descripción) a un polímero de estireno (no un polímero de olefina cíclica) y más tarde hidrogenarse completamente o parcialmente para dar como resultado un COP.

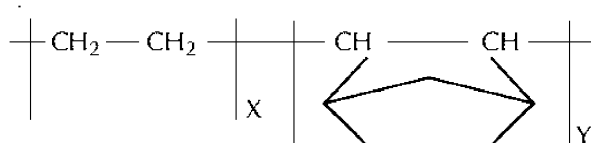
Los MCCMs que pueden usarse en procedimientos de polimerización para proporcionar unidades cíclicas en COPs incluyen, pero no se limitan a, norborneno y norbornenos sustituidos. Como se mencionó anteriormente, pueden

proporcionarse unidades de anillo de hexano cíclico hidrogenando los anillos aromáticos de estireno de polímeros de estireno. Las unidades cíclicas pueden ser un resto mono- o multicíclico que está colgando de o bien 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, polímeros de olefina cíclica que contienen restos de ciclohexano o ciclopentano son polímeros de α -olefina de 3-ciclohexil-1-propeno (alilciclohexano) y vinilciclohexano.

En una realización, el COP es un copolímero de bloques de olefina cíclica (o "CBC") preparado produciendo copolímeros de bloques de butadieno y estireno que después son hidrogenados, preferiblemente totalmente hidrogenados, hasta un CBC. Ejemplos no limitantes de CBC adecuados incluyen CBC que es un polímero de dibloque (SB), tribloque (SBS) y pentabloque (SBSBS) totalmente hidrogenado. En tal copolímero de tri- y pentabloque, cada bloque de un tipo de unidad es de 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 (M_n) total antes de la hidrogenación es de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol. El tanto por ciento de estireno incorporado es de 10 a 99% en peso, o de 50 a 95% en peso o de 80 a 90% en peso, siendo el resto butadieno. Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO2000/056783(A1) describe la preparación de tales tipos pentabloque de COPs.

Se describen otros COPs en Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213 (2004) 81-87; y Shin et al., Pure Appl. Chem., Vol. 77, No. 5, (2005) 801-814. En la publicación de Yamazaki (de Zeon Chemical) se describe la polimerización de un COP en base a una ruta de metátesis de apertura de anillo por medio de norborneno. Se describen productos COP disponibles en el mercado en Zeon Chemical como una poliolefina amorfa con una estructura anular voluminosa en la cadena principal, basada en dicitcopentadieno como monómero principal, y saturando el doble enlace en la metátesis de apertura de anillo del norborneno con un sustituyente (R) por hidrogenación. Un ejemplo no limitante de un COP adecuado es Zeonor 1420, vendido por Zeon Chemical.

Otro ejemplo de COPs son los copolímeros de olefina cíclica de la marca Topas disponibles en el mercado en Topas Advanced Polymers GmbH, que son copolímeros transparentes, amorfos, basados en olefinas cíclicas (es decir, norborneno) y olefinas lineales (p.ej., etileno), con propiedades de calor que son aumentadas con un contenido de olefina cíclica más alto. Preferiblemente tales COPs se representan por la siguiente fórmula, con los valores x e y seleccionados para proporcionar polímeros termoplásticos adecuados:



Las capas que comprenden los COPs pueden prepararse a partir de COPs o pueden comprender mezclas físicas de dos o más COPs y también mezclas de uno o más COP con polímeros que no son COPs, a condición de que cualesquiera mezclas o composiciones de COP comprendan al menos 25% en peso de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total.

En una realización, la capa B incluye un copolímero de bloques cíclico.

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

En una realización, la película multicapa incluye la capa A que tiene un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C. El homopolímero de propileno tiene una MFR de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. El polímero a base de propileno tiene una cristalinidad de 35% a 45%. La capa B incluye un COP con una T_{2g} mayor que 125°C, o mayor que 130°C, o mayor que 135°C, o mayor que 140°C. En una realización adicional, el (COP) T_{2g} - T_{1c} (homopolímero de propileno) es mayor que 10°C, o mayor que 20°C.

C. Componente de núcleo

El componente de núcleo de la presente película multicapa incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B.

En una realización, el componente de núcleo incluye de 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 1.000 capas alternantes 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 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 100 nm, preferiblemente de 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. La capa B tiene preferiblemente 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, preferiblemente a 500 nm, o 600 nm, o 700 nm, o 792 nm, o 800 nm, o 900 nm, o 1.000 nm.

El componente de núcleo puede producirse con un aparato de coextrusión multicapa ilustrado generalmente en la Figura 1. El bloque de alimentación para un sistema multicapa multicomponente combina habitualmente los componentes poliméricos en una estructura en capas de los diferentes materiales componentes. Los espesores de capa de partida (sus porcentajes en volumen relativos) se usan para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final.

El presente componente de núcleo es una estructura de dos componentes compuesta de material polimérico "A" (produce la capa A) y material polimérico "B" (produce la capa B) y es coextruido inicialmente hasta una configuración de corriente de alimentación en capas "AB" o "ABA", donde "A" representa la capa A y "B" representa la capa B. Después, pueden aplicarse técnicas multiplicadoras de capas conocidas para multiplicar y afinar las capas que resultan de la corriente de alimentación. La multiplicación de capas se realiza habitualmente dividiendo la corriente de alimentación inicial en 2 o más canales y apilando los canales. La fórmula general para el cálculo de los números totales de capas en una estructura multicapa usando un bloque de alimentación y multiplicadores de capa idénticos, repetidos, es: $N_t = (N_i)(F)^n$, donde: N_t es el número total de capas en la estructura final; N_i es el número inicial de capas producidas por el bloque de alimentación; F es el número de multiplicaciones de capa en un único multiplicador de capa, habitualmente el "apilamiento" de 2 o más canales; y n es el número de multiplicaciones de capa idénticas que se emplean.

Para estructuras multicapa de materiales de dos materiales componentes A y B, se emplea frecuentemente una estructura inicial ABA de tres capas 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 de la(s) etapa(s) de multiplicación de capas. Donde se pretenda que las capas A y B en la película o lámina final sean generalmente de igual espesor e iguales porcentajes de volumen, las dos capas A en la estructura de capas ABA de partida tienen la mitad de espesor que la capa B pero, cuando se combinan juntas en la multiplicación de capas, proporcionan el mismo espesor de capa (exceptuando las dos capas exteriores, más finas) y comprenden la mitad del porcentaje de volumen. Como puede verse, dado que el procedimiento de multiplicación de capas divide y apila la estructura de partida múltiples veces, se combinan siempre dos capas A exteriores cada vez que se apila la corriente de alimentación y después se suman para igualar el espesor de la capa B. En general, se usan los espesores de las capas A y B de partida (porcentajes de volumen relativos) para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final. Dado que la combinación de dos capas similares adyacentes parece producir solo una única capa discreta, para fines de recuento de capas, se usa la fórmula general $N_t = (2^{(n+1)} + 1)$ para calcular los números totales de capas discretas en una estructura multicapa usando un bloque de alimentación "ABA" y multiplicadores de capa idénticos repetidos, donde N_t es el número total de capas en la estructura final; se producen 3 capas iniciales por el bloque de alimentación; una multiplicación de capa es una división en y apilamiento de 2 canales; y n es el número de multiplicaciones de capa idénticas que se emplean.

Un sistema de coextrusión de dos componentes adecuado (p.ej., repeticiones de "AB" o "ABA") tiene dos extrusores de husillo simple de 19,05 mm ($\frac{3}{4}$ de pulgada) conectados por una bomba de fundido a un bloque de alimentación de coextrusión. Las bombas de fundido controlan las dos corrientes de fundido que se combinan en el bloque de alimentación como dos o tres capas paralelas en una corriente de alimentación multicapa. Ajustar la velocidad de la bomba de fundido varía los volúmenes de capa relativos (espesores) y por tanto la relación de espesor de la capa A a la capa B. Desde el bloque de alimentación, el fundido de la corriente de alimentación va a través de una serie de elementos multiplicadores. Se entiende que el número de extrusores usados para bombear corrientes de fundido al bloque de alimentación en la fabricación de las estructuras de la descripción es generalmente igual al número de componentes diferentes. Por tanto, un segmento repetitivo de tres componentes en la estructura multicapa (ABC...), requiere tres extrusores.

Se ilustran ejemplos de procedimientos y tecnología de bloques de alimentación conocidos en la solicitud de patente internacional WO 2008/008875; la patente de EE.UU. 3.565.985; la patente de EE.UU. 3.557.265; y la patente de EE.UU. 3.884.606. Se muestran etapas de procedimientos de multiplicación de capas, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.094.788 y 5.094.793, que explican la formación de una corriente de flujo multicapa dividiendo una corriente de flujo multicapa que contiene los materiales resinosos termoplásticos en una primera, segunda y opcionalmente otras subcorrientes y combinando las subcorrientes múltiples de un modo apilador y comprimiendo, formando de este modo una corriente de flujo multicapa. Según pueda necesitarse dependiendo de los materiales que se empleen para la producción de películas o láminas y las estructuras de película o lámina deseadas, pueden proporcionarse películas o láminas que comprendan 2 o más capas de la corriente de flujo multicapa mediante técnicas de encapsulación tales como las mostradas por la patente de EE.UU. 4.842.791, encapsulando con una o más capas encapsulantes generalmente circulares o rectangulares apiladas alrededor de un núcleo; como muestra la patente de EE.UU. 6.685.872, con una capa encapsulante no uniforme, generalmente circular; y/o como muestra la solicitud de patente internacional WO 2010/096608A2, donde se producen películas o láminas multicapa encapsuladas en un procedimiento de boquilla anular. Patentes de EE.UU. 4.842.791 y 6.685.872 y solicitud de patente internacional WO 2010/096608A2.

El componente de núcleo incluye de 15 a 1.000 capas alternantes de la capa A y la capa B. La capa A tiene un espesor de 100 nm a 500 nm e incluye el polímero a base de propileno con una T_{1c} como se describe anteriormente. La capa B incluye el segundo polímero, preferiblemente un policarbonato o bien un COP, con una T_{2g} como se describe anteriormente. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 1,55 a menos que 4,65 g-

mil/m²/24 h (de 0,1 a menos que 0,30 g-mil/100pulg²/día).

5 En una realización, la capa A del componente de núcleo incluye un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C. En una realización adicional, el homopolímero de propileno tiene una velocidad de flujo en fusión de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. En aún otra realización adicional, el homopolímero de propileno tiene una cristalinidad de 35% a 55%.

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

10 En una realización, la capa A del componente de núcleo incluye un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C y una velocidad de flujo en fusión de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min. La capa B incluye un policarbonato con una T_{2g} mayor que 125°C. En una realización adicional, la T_{2g} (policarbonato)-T_{1c} (homopolímero de propileno) es mayor que 20°C.

15 En una realización, la capa A tiene un espesor de 200 nm a 400 nm, y la capa A incluye el homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C como se describió anteriormente. La capa B incluye el policarbonato con una T_{2g} mayor que 125°C como se describió anteriormente. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 3,1 a menos que o igual a 4,65 g-mil/m²/24 h (de 0,2 a menos que o igual a 0,3 g-mil/100pulg²/día).

En una realización, el componente de núcleo tiene una capa A que incluye el homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C como se describió anteriormente. La capa B incluye un polímero de olefina cíclica con una T_{2g} mayor que 125°C. En una realización adicional, la T_{2g} (COP)-T_{1c} (homopolímero de propileno) es mayor que 20°C. En aún otra realización adicional, el polímero de olefina cíclica es un copolímero de bloques cíclicos.

20 En una realización, la capa A tiene un espesor de 200 nm a 400 nm, y la capa A incluye el homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C como se describió anteriormente. La capa B incluye el copolímero de bloques cíclicos con una T_{2g} mayor que 125°C como se describió anteriormente. La capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 3,1 a menos que o igual a 4,65 g-mil/m²/24 h (de 0,2 a menos que o igual a 0,3 g-mil/100pulg²/día).

25 En una realización, el componente de núcleo tiene un espesor total de 2,54 micrómetros (0,1 mil) a 254 micrómetros (10,0 mil). En una realización adicional, el componente de núcleo tiene un espesor de 2,54 micrómetros (0,1 mil), o 5,08 micrómetros (0,2 mil), o 7,62 micrómetros (0,3 mil), o 10,16 micrómetros (0,4 mil), 12,7 micrómetros (0,5 mil), a 20,32 micrómetros (0,8 mil), o 25,4 micrómetros (1,0 mil), o 38,1 micrómetros (1,5 mil), o 50,8 micrómetros (2,0 mil), o 76,2 micrómetros (3,0 mil), o 127 micrómetros (5,0 mil), o 195,58 micrómetros (7,7 mil), o 254 micrómetros (10,0 mil).

30 El componente de núcleo puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

D. Capas de piel

35 En una realización, la película multicapa incluye al menos una capa de piel. En una realización adicional, la película multicapa incluye dos capas de piel. Las capas de piel son las capas más externas, con una capa de piel en cada lado del componente de núcleo. Las capas de piel están opuestas una a otra, y emparedan el componente de núcleo. La composición de cada capa de piel individual puede ser la misma o diferente que la otra capa de piel. Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que pueden usarse como capas de piel incluyen polipropileno, poli(óxido de etileno), policaprolactona, poliamidas, poliésteres, poli(fluoruro de vinilideno), poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliamidas, copolímeros de etileno-co-ácido acrílico, polioximetileno y mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

40 En una realización, las capas de piel incluyen un polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, polietileno, copolímeros de polietileno, polipropileno, copolímero de propileno, poliamida, poliestireno, policarbonato y copolímeros de polietileno-co-ácido 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 multicapa.

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

50 En una realización, la composición de cada capa de piel es la misma, y es un polímero a base de propileno. En una realización adicional, cada capa de piel es el mismo polímero a base de propileno que el polímero a base de propileno que está presente en la capa A.

En una realización, cada capa de piel incluye un homopolímero de propileno. El homopolímero de propileno para cada capa de piel tiene una 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 homopolímero de propileno tiene una densidad de 0,85 g/cm³ a 0,95 g/cm³. El homopolímero de

propileno tiene una temperatura de cristalización (T_c) menor que 125°C, o de 115°C, o 118°C, o 120°C, o 122°C a menos que 125°C. El homopolímero de propileno tiene una temperatura de fusión, T_m , de 155°C, o 160°C a 165°C, o 170°C. El homopolímero de propileno tiene una cristalinidad de 30%, o 35%, o 38% a 40% a 45%, o 50%, o 55%.

E. Otra capa opcional

- 5 Las capas de piel pueden estar en contacto directo con el componente de núcleo (sin capas intervinientes). Alternativamente, la película multicapa puede incluir una o más capas intervinientes entre cada capa de piel y el componente de núcleo. La presente película multicapa puede incluir capas adicionales opcionales. La(s) capa(s) opcional(es) pueden ser capas intervinientes (o capas internas) situadas entre el componente de núcleo y la(s) capa(s) piel. Tales capas intervinientes (o capas internas) pueden ser capa(s) única(s), repetitiva(s) o regularmente repetitiva(s). Tales capas opcionales pueden incluir los materiales que tengan (o proporcionen) suficiente adhesión y proporcionen propiedades deseadas a las películas o láminas, tales como capas de unión, capas de barrera, capas de piel, etc.

- 15 Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que pueden emplearse como capas de unión o adhesivas incluyen: copolímeros de bloques de olefina tales como el copolímero de bloques a base de propileno vendido bajo el nombre registrado INTUNE™ (The Dow Chemical Company) y el copolímero de bloques a base de etileno vendido bajo el nombre comercial INFUSE™ (The Dow Chemical Company); 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 estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

- 20 Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que pueden emplearse como capas de barrera incluyen: poli(tereftalato de etileno), copolímeros de etileno alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilideno), poliamidas, policetonas, nylon MXD6, mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

- 25 Como se apuntó anteriormente, la película multicapa según la presente descripción puede emplearse ventajosamente como componente en estructuras más espesas que tengan otras capas interiores que proporcionen estructura u otras propiedades en el artículo final. Por ejemplo, las capas de piel pueden seleccionarse para tener propiedades deseables adicionales, tales como tenacidad, imprimibilidad y similares, se emplean ventajosamente en cada lado del componente de núcleo para proporcionar películas adecuadas para envasado y muchas otras aplicaciones donde sus combinaciones de barrera para la humedad, barrera para los gases, propiedades físicas y bajo coste serán muy adecuadas. En otro aspecto de la presente descripción, pueden usarse capas de unión con las estructuras de película o lámina multicapa según la presente descripción.

F. Película multicapa

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

- 35 La presente película multicapa puede usarse como películas o láminas para diversas aplicaciones de película o lámina conocidas o como capas en estructuras más espesas, y para mantener un peso ligero y costes bajos.

- 40 Cuando se emplea de esta manera en una estructura laminada o artículo con una superficie exterior o capas de piel y otras capas interiores opcionales, la presente película multicapa puede usarse para proporcionar al menos 5% en volumen de una película o lámina deseable, incluyendo en la forma de un perfil, tubo, parisón u otro artículo laminado, el resto del cual está constituido por hasta 95% en volumen de capas superficiales o piel exteriores adicionales y/o capas interiores.

En una realización, la presente película multicapa proporciona al menos 10% en volumen, o al menos 15% en volumen o al menos 20% en volumen, o al menos 25% en volumen, o al menos 30% en volumen de un artículo laminado.

- 45 En una realización, la presente película multicapa proporciona hasta 100% en volumen, o menos que 80% en volumen, o menos que 70% en volumen, o menos que 60% en volumen, o menos que 50% en volumen.

- 50 Para estructuras de nanocapa, existen dos relaciones que influyen en la propiedad de barrera- (i) orientación de las lamelas cristalinas, y (ii) % de cristalinidad. Se sabe que al hacerse más fina la nanocapa, la morfología cambia de esferulítica, con una orientación global de las lamelas aleatoria, pero estando algunas de las cuales en una orientación de canto, a lamelas en un plano. Sin embargo, la orientación está relacionada inversamente con la cristalinidad, de tal modo que según aumenta el confinamiento (la barrera se hace más fina), el grado de cristalinidad para el polímero de barrera disminuye, reduciendo la capacidad de barrera. Además, muchas resinas de barrera no forman cristales de lamelas en plano tras el confinamiento, y solo bajan el % de cristalinidad, y por tanto deterioran la propiedad de barrera. Por lo tanto, para muchos materiales de barrera, es necesario mantener el % de cristalinidad global tan alto como sea posible y reducir las porciones de lamelas "de canto" en los cristales esferulíticos.

Sin estar limitado por ninguna teoría particular, el Solicitante descubrió que la creación de esferulitas truncadas en estructuras de nanocapa optimiza inesperadamente la capacidad de barrera. Con (1) el control del espesor de capa y (2) la selección de componentes de barrera y restrictivos, puede obtenerse una nanocapa con morfología de esferulitas truncadas que exhibe una mejora inesperada en la permeabilidad a la humedad.

5 Una "esferulita" es una superestructura observada en muchos polímeros semicristalinos, y está compuesta de lamelas cristalinas ramificadas que irradian desde un punto de nucleación central. Si el crecimiento de la esferulita no está confinado, la esferulita crece en la dirección radial simétricamente como una esfera hasta que contacta con otras esferulitas. La dirección de las lamelas en la esferulita es, en promedio, aleatoria. Una "esferulita truncada" es una esferulita que está confinada en al menos una dimensión por el espesor de la película desde la que crece. Si la
10 película crece en el plano horizontal, el crecimiento termina en la parte superior y la parte inferior (perpendicular al plano horizontal), a la vez que continúa un crecimiento más paralelo a la película como en el ejemplo no confinado, hasta que se encuentra con otra esferulita (truncada también por la capa restrictiva). La esferulita truncada no es simétrica, y la orientación de las lamelas ya no es, en promedio, aleatoria. Una esferulita truncada se forma eliminando una porción superior y una porción inferior de la esferulita con capas restrictivas opuestas. Una esferulita
15 truncada tiene lamelas con un componente más perpendicular a su dirección, en relación al plano horizontal de la película.

Sin estar limitado por ninguna teoría particular, el Solicitante descubrió que la creación de esferulitas truncadas en estructuras de nanocapa optimiza inesperadamente la capacidad de barrera. Con (1) el control del espesor de capa y (2) la selección de componentes de barrera y restrictivos, puede obtenerse una nanocapa con orientación de
20 esferulitas truncadas que exhibe una mejora inesperada tanto en permeabilidad a la humedad efectiva como permeabilidad al oxígeno efectiva.

Como punto de referencia, la barrera de poli(óxido de etileno) (PEO) muestra una relación de partida a una tasa de permeación baja con las capas más finas debido a lamelas cristalinas en un plano, y después aumenta hasta la tasa de permeación del polímero masivo según aumenta el espesor de la capa.

25 En contraste, para el polietileno se sabe que a un espesor de capa pequeño en la película nanocapa, están presentes lamelas cristalinas de canto que no dan una disminución en la tasa de permeación respecto a la de la masa. Véase por ejemplo Pan et al, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 28 1105 (1990).

El Solicitante descubrió inesperadamente y creó una configuración de nanocapa por la que un polímero a base de propileno (y homopolímero de propileno en particular) exhibe una tasa de permeación óptima con un espesor de
30 capa de 100 nm a 500 nm.

El polímero a base de propileno (capa A de polímero de barrera) crea una estructura de lamelas "de canto" debido a una nucleación superficial (interfacial) activa cuando el polímero a base de propileno es restringido por policarbonato o COP (capa B). El solicitante descubrió que, en el espesor de capa óptimo (100 nm a 500 nm), las porciones de canto de las estructuras de las lamelas son eliminadas (o truncadas) de las esferulitas, dejando la porción restante
35 de la estructura esferulítica sin una reducción en cristalinidad. La estructura esferulítica truncada del Solicitante aumenta la relación de lamelas "en un plano" (buenas para barrera) a lamelas "de canto" (malas para barrera) en comparación con una estructura de lamelas orientadas al azar (copo de nieve) en un sistema no restringido. Esta estructura esferulítica truncada encuentra inesperadamente un equilibrio entre orientación y cristalinidad, y exhibe una mejora sinérgica tanto en permeabilidad a la humedad efectiva como permeabilidad al oxígeno efectiva.

40 G. Artículo

La presente descripción proporciona un artículo. En una realización, la presente película multicapa es un componente de un artículo. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen estructuras laminadas, artículos formados por boquilla, artículos termoformados, artículos formados a vacío o artículos formados por presión. Otros artículos incluyen tubos, parisones y artículos moldeados por soplado tales como botellas u otros recipientes.

45 **Métodos de ensayo**

Cada uno del tanto por ciento de cristalinidad, la temperatura de fusión, T_m , la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de transición vítrea (T_g) se mide por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) como se expone a continuación.

DSC

50 La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) puede usarse para medir el comportamiento de fusión, cristalización y transición vítrea de un polímero sobre un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, se usa el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de purga de gas nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en estado fundido hasta una película fina a aproximadamente 175°C; después la muestra fundida se enfría al aire hasta
55 la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Se extrae un espécimen de 6 mm de diámetro, de 3-10 mg, del polímero enfriado, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (aprox. 50 mg), y se cierra doblando su

borde. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina subiendo y bajando la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a temperatura. Primero, se calienta rápidamente la muestra hasta 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos a fin de retirar su historia térmica. A continuación, se enfría la muestra hasta -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra hasta 180 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas del enfriamiento y el segundo calentamiento. La curva del frío se analiza estableciendo puntos extremos de línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva del calor se analiza estableciendo puntos extremos de línea de base desde -20°C hasta el fin de la fusión. Los valores determinados son el comienzo de la fusión extrapolado, T_m, y el comienzo de la cristalización extrapolado, T_c. El calor de fusión es (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad se calcula para muestras de polietileno usando la Ecuación a continuación:

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

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

El punto de fusión, T_m, se determina a partir de la curva de calentamiento DSC dibujando primero la línea de base entre el inicio y el fin de la transición de fusión. Después se dibuja una línea tangente para el dato en el lado de temperatura baja del pico de fusión. Donde esta línea interseca la línea de base es el comienzo de la fusión extrapolado (T_m). Esto es como se describe en B. Wunderlich en Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2ª edición, Academic Press, 1997, E. Turi ed., págs 277 y 278.

La temperatura de cristalización, T_c, se determina a partir de una curva de enfriamiento DSC como anteriormente, excepto que la línea tangente se dibuja en el lado de temperatura alta del pico de cristalización. Donde esta línea interseca la línea de base es el comienzo de la cristalización extrapolado (T_c).

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 líquida como se describe en B. Wunderlich en Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2ª edición, Academic Press, 1997, E. Turi ed., págs. 278 y 279. Se dibujan líneas de base desde por debajo y por encima de la región de transición vítrea, y se extrapola a través de la región T_g. La temperatura a la que la capacidad de calor 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.

Permeabilidad efectiva (P_{ef}). La permeabilidad efectiva (humedad y oxígeno) para una capa de barrera individual se calcula usando la Ecuación (I) como sigue:

Ecuación 1

$$P_B = V_B \left(\frac{1}{P} - \frac{1 - V_B}{P_c} \right)^{-1}$$

en donde P es la permeabilidad del componente de nanocapa, V_B y V_C son la fracción de volumen de los polímeros de barrera y confinadores, respectivamente, y P_B y P_C son la permeabilidad de los polímeros de barrera y confinadores, respectivamente. La permeabilidad a la humedad efectiva se mide como g-mil/100 pulgada² (pul⁹²)/día y g-mil/metro² (m²)/24 horas (h).

La velocidad de flujo en fusión (MFR) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 280°C/2,16 kg (g/10 minutos).

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

La permeabilidad a la humedad es un cálculo normalizado realizado midiendo primero la Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua (WVTR) para un espesor de película dado. La WVTR se mide a 38°C, 100% de humedad relativa y 101,32 kPa (1 atm) de presión, se mide 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 Patrones y Tecnología, de características de transporte de vapor de agua conocidas. Los especímenes se preparan y la WVTR se realiza según ASTM F1249.

La permeabilidad al oxígeno es un cálculo normalizado realizado midiendo primero la Velocidad de Transmisión de Oxígeno (OTR) para un espesor de película dado. La OTR se mide a 23°C, 0% de humedad relativa y 101,32 kPa (1 atm) de presión con un MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento se calibra con una película de Mylar certificada por el Instituto Nacional de Patrones y Tecnología, de características de transporte de O₂ conocidas. Los especímenes se preparan y la OTR se realiza según ASTM D 3985. Algunas realizaciones de la presente descripción se

describirán ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

5 En los presentes ejemplos, se preparan películas experimentales según la presente descripción (a menos que se indique que son "controles") a partir de capas de barrera de polímeros a base de propileno (es decir, homopolímero de propileno) coextruidas con una capa restrictiva de policarbonato o de polímero de olefina cíclica.

La Tabla 1 resume los materiales poliméricos a base de propileno dando el nombre comercial, densidad, Tc, Tm y MFR. El material polimérico a base de propileno PP1572 está disponible en el mercado en ExxonMobil.

Tabla 1 - Polímero a base de propileno

Polímero a base de propileno	Nombre comercial	Densidad (g/cm ³)	Tc (°C)	Tm (°C)	MFR (g/10 min) a 230°C/2,16 kg	% de cristalinidad	Permeabilidad a la humedad
Homopolímero de propileno (PP1)	PP1572	0,90	118	162	2,1	~40	0,5+ (7,75*)

+Permeabilidad a la humedad- g-mil/100pulg²/día

10 *g-mil/m²/24 h

La Tabla 2 resume el policarbonato. El policarbonato es APEC 1745, y está disponible en el mercado en Bayer.

Tabla 2 - Polímero de policarbonato

Policarbonato	Nombre comercial	Densidad (g/cm ³)	Tg (°C)	MFR (g/10 min) a 230°C/2,16 kg	% de cristalinidad	Permeabilidad a la humedad
PC1	APEC 1745	1.17	172	17,0	NA	16,5+ (225,75*)

+Permeabilidad a la humedad- g-mil/100pulg²/día

*g-mil/m²/24 h

15 La Tabla 3 resume los materiales COP dando el nombre comercial, densidad, unidad cíclica, porcentaje en peso de las unidades cíclicas, película de control. El material COP HP030 está disponible en el mercado en Taiwan Rubber Company.

Tabla 3 - COP

COP	Nombre comercial	Densidad (g/cm ³)	MFR (g/10 min) a 280°C/2,16 kg	Unidad de olefina cíclica	% en peso de unidad de olefina cíclica	Permeabilidad a la humedad
Copolímero de bloques cíclicos 1 (CBC1)	HP030	0,941	39	Estireno hidrogenado pentabloque	>40%	1,1+ (17,05*)

+Permeabilidad a la humedad- g-mil/100pulg²/día

20 *g-mil/m²/24 h

25 Se preparan películas experimentales que tienen 33, 65, 129 y 257 capas finas de PP1 alternante (capa de barrera) y PC1 o bien CBC1 (capa restrictiva) donde los espesores de capa finales resultantes son proporcionados por los espesores finales a los que se estiran las películas. El espesor de película nominal ("Espesor de Película Nom."), espesor de capa PP1 nominal, espesor de capa restrictiva nominal y porcentaje de volumen de capa de piel total (incluye ambas capas de piel) se dan en las Tablas 4A-4C y 5A-5B más adelante. La presente película multicapa se prepara mediante un procedimiento de bloques de alimentación descrito anteriormente, y se muestra en la Figura 1.

30 El componente de núcleo se prepara con polímero A (PP1) y polímero B (capa restrictiva PC1 o CBC1), y se extruye mediante dos extrusores de husillo simple de 19,05 mm (¾ de pulgada) conectados por una bomba de fundido a un bloque de alimentación de coextrusión con una configuración de bloque de alimentación BAB (como se describió anteriormente). Las bombas de fundido controlan las dos corrientes de fundido que se combinan en el bloque de alimentación; ajustando la velocidad de la bomba de fundido, el espesor de capa relativo, esto es, la relación de A a B, puede ser variado. El bloque de alimentación proporciona una corriente de alimentación a los multiplicadores de capa como 3 capas paralelas en una configuración BAB, con B dividido en espesores iguales de la capa B en cada

lado de la capa A en las relaciones de volumen A:B totales mostradas en las tablas. Después, se emplean siete multiplicaciones de capa, dividiendo cada una la corriente en 2 canales y apilándolas para proporcionar una película final que tiene 33, 65, 129, o 257 microcapas discretas alternantes. Se proporcionan a cada superficie capas de piel de PP1 que son de aproximadamente 34 o 50 por ciento en volumen de la película final (17 o 25% en volumen a cada lado de la película) mediante un extrusor adicional.

Los extrusores, multiplicadores y temperaturas de boquilla se ajustan a 240°C para todas las corrientes y capas de los productos multicapa para asegurar viscosidades concordantes de los dos fundidos poliméricos. El extrudado multicapa se extruye desde una boquilla plana de 35,5 cm (14 pulgadas) que tiene un espacio de boquilla de 20 milésimas hasta un rodillo de enfriamiento que tiene una temperatura de 80°C con casi ningún espacio de aire entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento, y que proporciona un enfriamiento relativamente rápido de la película. El caudal global es aproximadamente 1,36 kg/h (3 lbs/h).

Las películas encastradas son microtomizadas a través del espesor a -75°C con un crio-ultramicrotomo (MT6000-XL, de RMC) y se examinan las secciones transversales con un microscopio de fuerza atómica (AFM) para visualizar las capas y la morfología dentro de las capas. Las imágenes de fase y altura o la sección transversal se registran simultáneamente a temperatura ambiente en aire usando el modo de golpeo de la sonda de barrido Nanoscope IIIa MultiMode (Digital Instruments). Aunque hay algo de no uniformidad, se observa que el espesor de capa medio es muy cercano al espesor de capa nominal calculado a partir del espesor de película, la relación de composición y el número total de capas.

Se extruye una película de control (25 micrómetros, 1 mil) a partir de la resina PP1, y se ensaya como se describe a continuación en cuanto a valores de permeabilidad a la humedad efectiva de control.

Tabla 4A, 4B, 4C -Pef, permeabilidad a la humedad para PP1/PC1

Tabla 4A

PP1/PC1	PP (Tc ~ 118°C) está restringido por PC (Tg ~172°C)			
Material	Tm/Tg	Tc	% de cristalinidad	Permeabilidad a la humedad+
Control de PP1 1572 (1 mil)	162	118	~40	0,50±0,01 (7,75*)
Control de PC1 (1 mil)	172	/	/	16,5 (225,75*)

+g-mil/100pulg2/día

*g-mil/m²/24 h

Tabla 4B

Espesor de la capa PP1 nominal (nm)	Pef de barrera a la humedad de PP1+	% de cristalinidad en PP	Inform. de la muestra	composición global (PP1/PC1)
99±	0,37 (5,74*)	38	257 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
145±	0,37 (5,74*)	38	129 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
198±	0,35 (5,42*)	39	129 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
290	0,26 (4,03*)	39	65 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
396	0,3 (4,65*)	39	65 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
580±	0,32 (4,96*)	38	33 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
792±	0,35 (5,42*)	39	33 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17

+Pef- barrera para la humedad de PP1 (g-mil/100pulg²/día)

*g-mil/m²/24 h

‡ no según las reivindicaciones

Tabla 4C

- 5 Cuando el espesor de la capa PP1 es 290 nm, la capa de PP1 calculada muestra una mejora de ~2X en la permeabilidad a la humedad en comparación con el control de PP1.

Después de un estiramiento post-extrusión (relación de estiramiento 2X2 a 150C), control de PP1, Pef = 0,35 g.mil/100pulg²/día

Espesor de la capa PP1 nominal (nm)	Pef de barrera para la humedad de PP1+		Inform. de la muestra	composición global (PP1/PC1)
99‡	0,23 (3,56*)		257 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
145	0,23 (3,56*)		129 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
198	0,2 (3,1*)		129 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
290	0,12 (1,86*)		65 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
396	0,16 (2,48*)		65 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17
580‡	0,2 (3,1*)		33 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
792‡	0,21 (3,2*)		33 capas, PP1[PP1/PC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	83/17

+Pef- barrera para la humedad de PP1 (g-mil/100pulg²/día)

- 10 *g-mil/m²/24 h

‡ no según las reivindicaciones

Tabla 5A y 5B - Pef para PP1/CBC1

Tabla 5A

PP1/CBC1		PP1 (Tc ~ 118°C) está restringido por CBC1 (Tg ~ 143°C)		
Espesor de la capa PP1 nominal (nm)	Pef de barrera para la humedad de PP1+		Inform. de la muestra	composición global (PP1/CBC1)
99‡	0,32 (4,96*)		257 capas, PP1[PP1/CBC1]PP1 = 17[49,5/16,5]17	87,5/12,5
145‡	0,31 (4,80*)		129 capas, PP1[PP1/CBC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
290	0,22 (3,41*)		65 capas, PP1[PP1/CBC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5
580‡	0,31 (4,80*)		33 capas, PP1[PP1/CBC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5

+Pef- barrera para la humedad de PP1 (g-mil/100pulg²/día)

*g-mil/m²/24 h

‡ no según las reivindicaciones

Cuando el espesor de la capa PP es 290 nm, la permeabilidad a la humedad de la capa PP normalizada mostró una mejora de ~2X en comparación con el control de PP extruido.

5 Tabla 5B

Después de un estiramiento post-extrusión (relación de estiramiento 4X4 a 150C), control de PP1 = 0,16 g.mil/100pulg²/día

Espesor de la capa PP1 nominal (nm)	Pef de barrera para la humedad de PP1 (g-mil/100pulg ² /día)		Inform. de la muestra	composición global (PP1/CBC1)
163	0,12 (1,86*)		65 capas, PP1[PP1/CBC1]PP1 = 25[37,5/12,5]25	87,5/12,5

Después del estiramiento, la mejora es ~4X en comparación con el control de PP1 extruido.

*g-mil/m²/24 h

10 Cálculo de Pef para la permeabilidad a la humedad (g-mil/100pulg²/día):

$$P_{ef} \text{ del polímero de barrera} = P_B = V_B \left(\frac{1}{P} - \frac{1-V_B}{P_c} \right)^{-1}$$

Esta ecuación puede extenderse a un sistema de 3 materiales (polímero de barrera, polímero confinador y material de piel como:

$$P_{ef, PP} = V_{PP} \left(\frac{1}{P} - \frac{V_c}{P_c} - \frac{V_{piel}}{P_{piel}} \right)^{-1}$$

15 Cálculo de la permeabilidad a la humedad:

$$P = \left(\frac{\phi_A}{P_A} + \frac{1-\phi_A}{P_B} \right)^{-1}$$

Esta ecuación puede extenderse a un sistema de 3 materiales también:

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

Permeabilidad a la humedad

20 A. Cálculo para el Ejemplo de PP1 de 290 nm de espesor (barrera) y CBC1 (restrictiva) en la Tabla 5A (caso PP1/CBC1)

(1) Permeabilidad a la humedad medida = 0,35

(2) Cálculo para Pef : Pef,PP1 = 0,375(1/0,35-0,125/1,1-0,5/0,5)⁻¹ = 0,22 (valores de entrada: volumen de PP1 en el núcleo de microcapa = 0,375 (37,5%), permeabilidad a la humedad de la película global (medida) = 0,35, volumen de CBC1 = 0,125, permeabilidad de CBC1 = 1,1, volumen de piel de PP1 = 0,5, y permeabilidad de PP1 piel = 0,5)

25 B. Cálculo para el Ejemplo de PP1 de 290 nm de espesor (barrera) y PC1 (restrictiva) en la Tabla 4B (caso PP1/PC1)

(1) Permeabilidad a la humedad medida = 0,40

(2) Cálculo para Pef : Pef,PP1 = 0,375(1/0,40-0,125/16,5-0,5/0,5)⁻¹ = 0,26 (valores de entrada: volumen de PP1 en el núcleo de microcapa = 0,375 (37,5%), permeabilidad a la humedad de la película global (medida) = 0,40, volumen de PC1 = 0,125, permeabilidad de PC1 = 16,5, volumen de piel de PP1 = 0,5, y permeabilidad de PP1 de piel = 0,5)

El modelo de la serie puede expandirse como se muestra a continuación para adaptar tantos componentes como se necesite:

$$\frac{1}{P} = \frac{\Phi_1}{P_1} + \frac{\Phi_2}{P_2} + \frac{\Phi_3}{P_3} \dots \dots$$

Donde P = la permeabilidad medida de la película multicapa.

5 Φ_i = la fracción de volumen del polímero i

P_i = permeabilidad del polímero i

10 El Solicitante descubrió que una barrera de PP1 de 100 nm a 500 nm con estructura esferulítica truncada exhibe una bajada inesperada (es decir, propiedades de barrera mejoradas) en la permeabilidad a la humedad efectiva. La permeabilidad a la humedad efectiva mejoró en ~2X por microcapeado y ~ 4X después de un estiramiento sobre el control.

Se pretende específicamente que la presente descripción no esté limitada a las realizaciones e ilustraciones contenidas en la presente memoria, sino que incluya formas modificadas de esas realizaciones, incluyendo porciones de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones que entren dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

15

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa coextruida, que comprende:

un componente de núcleo que comprende de 15 a 1.000 capas alternantes de capa A y capa B;

5 teniendo la capa A un espesor de 100 nm a 500 nm y comprendiendo un polímero a base de propileno seleccionado del grupo que consiste en (i) un homopolímero de propileno con una cristalinidad de 30% a 55%, y (ii) un copolímero de propileno/ α -olefina que tiene una cristalinidad de 10% a 40%, teniendo el polímero a base de propileno una temperatura de cristalización (T_{1c});

comprendiendo la capa B un segundo polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_{2g}), en donde $T_{1c} < T_{2g}$; y

10 la capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 1,55 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h a menos que o igual a 4,65 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h, en donde la permeabilidad a la humedad efectiva (P_B) se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación (I):

$$P_B = V_B \left(\frac{1}{P} - \frac{1 - V_B}{P_C} \right)^{-1}$$

15 en donde P es la permeabilidad a la humedad del componente de núcleo, V_B es la fracción de volumen del polímero a base de propileno, V_C es la fracción de volumen del segundo polímero, P_B es la permeabilidad a la humedad del polímero a base de propileno, y P_C es la permeabilidad a la humedad del segundo polímero, y la permeabilidad a la humedad se mide de acuerdo con ASTM F1249.

2. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa A comprende un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C.

20 3. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el homopolímero de propileno tiene una velocidad de flujo en fusión de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min.

4. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el homopolímero de propileno tiene una cristalinidad de 35% a 55%.

25 5. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el segundo polímero se selecciona del grupo que consiste en un policarbonato y un polímero de olefina cíclica.

6. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la capa A comprende un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C y una velocidad de flujo en fusión de 1,5 g/10 min a 2,5 g/10 min; y

la capa B comprende un policarbonato con una T_{2g} mayor que 125°C.

7. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde $T_{2g} - T_{1c}$ es mayor que 20°C.

30 8. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la capa A tiene un espesor de 200 nm a 400 nm y la capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 3,1 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h a menos que o igual a 4,65 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h.

35 9. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la capa A comprende un homopolímero de propileno con una T_{1c} menor que 125°C; y la capa B comprende un polímero de olefina cíclica con una T_{2g} mayor que 125°C.

10. La película multicapa de la reivindicación 9, en donde $T_{2g} - T_{1c}$ es mayor que 20°C.

11. La película multicapa de la reivindicación 9, en donde el polímero de olefina cíclica es un copolímero de bloques cíclicos.

40 12. La película multicapa de la reivindicación 11, en donde el copolímero de bloques cíclicos comprende un estireno hidrogenado pentabloque.

13. La película multicapa de la reivindicación 9, en donde la capa A tiene un espesor de 200 nm a 400 nm y la capa A tiene una permeabilidad a la humedad efectiva de 3,1 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h a menos que o igual a 4,65 g-25,4 $\mu\text{m}^2/24$ h.

14. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende al menos una capa de piel.

15. La película multicapa de la reivindicación 14, en donde las capas de piel comprenden un polímero a base de propileno.

FIGURA 1

