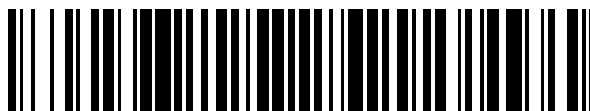


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 276**

51 Int. Cl.:

**B29C 48/08** (2009.01)  
**B29C 48/21** (2009.01)  
**B29C 48/71** (2009.01)  
**B29C 48/88** (2009.01)  
**B29C 48/92** (2009.01)  
**B29C 48/49** (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015 PCT/US2015/032586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15183894**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015 E 15728323 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3148771**

54 Título: **Procedimiento para producir película multicapa**

30 Prioridad:

**27.05.2014 US 201462003192 P**

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

**16.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 748 276 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

Procedimiento para producir película multicapa

**Antecedentes**

5 Existen muchas aplicaciones para películas o lámina de plástico en donde resultaría beneficiosa una barrera mejorada contra la humedad.

10 La técnica reconoce la necesidad de películas y láminas con propiedades de barrera, en particular barrera contra la humedad, mejoradas, para hacer posibles sistemas de envasado de galga reducida con propiedades de barrera convencionales o mejoradas o, como alternativa, un envasado de dimensión convencional o más grueso, que posea propiedades de barrera aún más mejoradas. Una película con un espesor global estándar o de galga reducida, que utilice menos volumen para lograr una barrera dada, puede proporcionar una tenacidad mejorada y otras propiedades por el hecho de que el volumen "liberado" lo ocupen polímeros que proporcionen otros atributos distintos de la barrera. La solicitud de patente WO 2013/101699 A1 se refiere a la extrusión de películas de barrera.

**Compendio**

15 La presente descripción se refiere a un procedimiento en donde se utiliza control de proceso posterior a la extrusión para restringir el crecimiento cristalino dentro de un polímero de barrera y, con ello, aumentar la capacidad de barrera. El presente procedimiento incrementa la proporción de lamelas situadas en el plano, con respecto a las lamelas situadas fuera del plano (es decir, lamelas dispuestas de canto o de costado) en el polímero de capa de barrera, con el fin de aumentar la capacidad de barrera.

20 La presente invención proporciona un procedimiento para producir una película multicapa colada, que comprende extruir una película multicapa colada con un componente de núcleo que comprende de 15 a 1.000 capas alternas de material de capa A y material de capa B. El material de capa A tiene una temperatura de cristalización,  $T_{1c}$ . El procedimiento incluye traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire entre una salida de tobera y un punto de contacto con rodillo, teniendo el espacio de aire una longitud de 75 mm a 800 mm. El procedimiento incluye desplazar la película multicapa por un rodillo a una velocidad de 20 kg/h a 1.000 kg/h. El procedimiento incluye mantener el rodillo a una temperatura de  $T_{1c} - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $T_{1c}$ , y formar una película multicapa con una capa A que tiene un espesor de 50 nm a 500 nm y una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 2,33 g por 25,4  $\mu\text{m}^2/24\text{ h}$  (de 0,77 a 2,33 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24\text{ h}$ ).

**Breve descripción de los dibujos**

30 Las figuras adjuntas, junto con la descripción que sigue, sirven para ilustrar y proporcionar una comprensión adicional de la presente descripción y de sus realizaciones, y están incorporadas en la presente memoria descriptiva y constituyen una parte de la misma.

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un método para preparar una película multicapa según una realización de la presente descripción.

35 La Figura 2 es un gráfico que muestra la permeabilidad efectiva de una capa A de HDPE según realizaciones de la presente descripción.

**Definiciones**

40 Los términos y expresiones "combinación", "combinación de polímeros" y similares, significan una composición de dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser miscible o no. Una combinación de este tipo puede estar separada en fases o no. Una combinación de este tipo puede contener o no una o varias configuraciones de dominio, según se determine por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las combinaciones no son estratificados, pero una o varias capas de un estratificado pueden contener una combinación.

45 El término "composición" y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tales como un polímero que está combinado con otros polímeros o que contiene aditivos, cargas o similares. En las composiciones se incluyen mezclas anteriores a la reacción, de reacción y posteriores a la reacción, en donde estas últimas incluirán productos y subproductos de reacción, así como componentes de la mezcla de reacción que no han reaccionado y productos de descomposición, en caso de haberlos, formados a partir de los uno o varios componentes de la mezcla anterior a la reacción o de la mezcla de reacción.

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

Según se emplea en la presente memoria, el término "película", incluso cuando se refiere a una "capa de película" en un artículo más grueso, y salvo que se especifique expresamente el espesor, incluye cualquier artículo

termoplástico delgado, extruido de manera plana o colado, con un espesor generalmente constante y uniforme desde 25 micrómetros hasta 500 micrómetros. Las "capas" en las películas pueden ser muy delgadas, como en los casos de nanocapas que se analizan con mayor detalle en lo que sigue.

5 Según se emplea en la presente memoria, el término "lámina", salvo que se especifique expresamente el espesor, incluye cualquier artículo termoplástico delgado, extruido de manera plana o colado, con un espesor generalmente constante y uniforme mayor que el de una "película", generalmente mayor de 500 micrómetros y con un espesor de hasta aproximadamente 7,5 mm (295 milésimas de pulgada).

10 Según se emplean estos términos en la presente memoria, tanto la película como la lámina pueden presentarse en formas, tales como perfiles, parisones, tubos y similares, que no son necesariamente "planas" en el sentido de "contenidas en un plano", pero que utilizan no obstante capas A y B conformes a la presente descripción y tienen una sección transversal relativamente delgada dentro de los espesores de película o de lámina conformes a la presente descripción.

15 Un "interpolímero" es un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos monómeros distintos. Este término genérico incluye copolímeros, término que generalmente se emplea para referirse a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros distintos, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros distintos, p. ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

El "punto de fusión" ( $T_m$ ) es el inicio extrapolado de la fusión, y se determina mediante DSC tal como se expone en la sección "Métodos de ensayo". El punto de fusión se expresa en grados Celsius.

20 La "temperatura de cristalización" ( $T_c$ ) es el inicio extrapolado de la cristalización, y se determina mediante DSC tal como se expone en la sección "Métodos de ensayo". La temperatura de cristalización se expresa en grados Celsius.

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

Según se emplea la expresión en la presente memoria, una "estructura en nanocapas" es una estructura multicapa que posee dos o más capas, teniendo cada capa un espesor de 1 nanómetro a 900 nanómetros.

25 Según se emplea la expresión en la presente memoria, un "polímero a base de olefina" es un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero olefínico polimerizado (referido 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.

30 Según se emplea en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos distintos. Así pues, el término genérico "polímero" abarca el término "homopolímero" (utilizado para referirse a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, entendiéndose que puedan encontrarse incorporadas a la estructura del polímero pequeñas cantidades de impurezas) y el término "interpolímero", que se definirá más adelante. El término "polímero" incluye trazas de impurezas, por ejemplo, restos de catalizador, que pueden encontrarse incorporados en el polímero y/o dentro del mismo.

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

40 Salvo que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso.

### Descripción detallada

La presente descripción proporciona un procedimiento para preparar una película multicapa. Se puede utilizar el procedimiento para producir película soplada, película colada o lámina.

45 Según la invención, el procedimiento para producir una película multicapa colada incluye extruir una película multicapa con un componente de núcleo que comprende de 15 a 1.000 capas alternas de material de capa A y de material de capa B. El material de capa A tiene una temperatura de cristalización,  $T_{1c}$ . El procedimiento incluye (A) traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire entre una salida de tobera y un punto de contacto con rodillo, teniendo el espacio de aire una longitud de 75 mm a 800 mm, y (B) desplazar la película multicapa por un rodillo a una velocidad de 20 kg/h a 1.000 kg/h. El procedimiento incluye (C) mantener el rodillo a una temperatura de  $T_{1c} - 30$  °C a la  $T_{1c}$  del material de capa A.

50 El procedimiento incluye formar una película multicapa con una capa A que tiene un espesor de 50 nm a 500 nm y una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 2,33 g por 25,4  $\mu\text{m}^2/24$  h (de 0,77 a 2,33 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24$  h).

### 1. Componente de núcleo

El procedimiento incluye extruir una película multicapa con un componente de núcleo. El componente de núcleo tiene de 15 a 1.000 capas alternas de capa A y de capa B. Las temperaturas de proceso para las extrusoras se eligen típicamente para calentar el material de capa A y el material de capa B suficientemente por encima de la temperatura de transición vítrea y del punto de fusión de cada material de capa respectivo con el fin de (1) fundir completamente cualquier cristal residual que pudiera alterar la cristalización, (2) lograr una mejor concordancia de viscosidad entre las capas y (3) conseguir una sujeción óptima de la película.

El procedimiento incluye extruir una película multicapa con un componente de núcleo. El componente de núcleo tiene de 15 a 1.000 capas alternas de capa A y de capa B. Dicho de otro modo, el procedimiento incluye coextruir de 15 a 1.000 capas alternas de capa A y de capa B.

En una realización, el componente de núcleo incluye 257 capas alternas de capa A y de capa B.

El presente componente de núcleo es una estructura bicomponente compuesta de material polimérico "A" (que produce la capa A) y material polimérico "B" (que produce la capa B), y se coextruye inicialmente para dar una configuración inicial de corriente de alimentación en capas "AB" o "ABA", donde "A" representa la capa A y "B" representa la capa B. A continuación, se pueden aplicar técnicas conocidas de multiplicación de capas para multiplicar y adelgazar las capas resultantes de la corriente de alimentación. La multiplicación de capas se realiza generalmente dividiendo en 2 o más canales la corriente de alimentación inicial y "apilando" los canales. La fórmula general para el cálculo del número total de capas en una estructura multicapa, utilizando un bloque de alimentación y multiplicadores de capas idénticas y repetidas, 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 solo multiplicador de capa, generalmente el "apilamiento" de 2 o más canales; y n es el número de multiplicaciones idénticas de capa que se realizan.

Para estructuras multicapa de dos materiales componentes A y B, frecuentemente se emplea una estructura inicial ABA de tres capas para dar lugar a una película o lámina final en donde las capas externas sean las mismas en las dos caras de la película o lámina después del paso o pasos de multiplicación de capas. Cuando se pretende que las capas A y B en la película o lámina final tengan generalmente igual espesor e igual porcentaje en volumen, las dos capas A de la estructura inicial de capas ABA tienen la mitad del espesor de la capa B, pero cuando se combinan juntas en la multiplicación de capas proporcionan el mismo espesor de capa (excepto las dos capas externas, más delgadas) y constituyen porcentualmente la mitad del volumen. Como se puede apreciar, dado que el proceso de multiplicación de capas divide y apila múltiples veces la estructura inicial, siempre se combinan dos capas externas A cada vez que se "apila" la corriente de alimentación, y entonces se suman para igualar el espesor de la capa B. En general, se utilizan los espesores iniciales de las capas A y B (porcentajes relativos en volumen) para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final. Puesto que la combinación de dos capas adyacentes similares parece producir una única capa discreta a efectos del recuento de capas, para calcular el número total de capas "discretas" en una estructura multicapa cuando se utiliza un bloque de alimentación "ABA" y multiplicadores de capa repetidos e idénticos se utiliza la fórmula general  $N_t = (2)^{n+1} + 1$ , donde  $N_t$  es el número total de capas en la estructura final; el bloque de alimentación produce 3 capas iniciales; una multiplicación de capa consiste en la división y apilamiento de 2 canales; y n es el número de multiplicaciones idénticas de capa que se realizan.

Un sistema de coextrusión bicomponente adecuado (p. ej., repeticiones de "AB" o "ABA") tiene dos extrusoras de tornillo sencillo de 19,1 mm (¾ de pulgada) conectadas a un bloque de alimentación de coextrusión por una bomba para masa fundida. Las bombas para masa fundida controlan las dos corrientes de masa fundida que en el bloque de alimentación en forma de dos o tres capas paralelas son combinadas para dar una corriente de alimentación multicapa. El ajuste de la velocidad de las bombas de fusión modifica los volúmenes relativos (espesores) de capa y, por lo tanto, la relación de espesores entre la capa A y la capa B. Desde el bloque de alimentación, la masa fundida de corriente de alimentación pasa por una serie de elementos multiplicadores. Se entiende que el número de extrusoras utilizadas para bombear corrientes de masa fundida hacia el bloque de alimentación en la fabricación de las estructuras de la descripción es generalmente igual al número de componentes distintos. Por lo tanto, un segmento repetitivo de tres componentes en la estructura multicapa (ABC...) requiere tres extrusoras.

En el documento 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 ilustran ejemplos de procedimientos y tecnología conocidos para bloques de alimentación. Se muestran pasos del proceso de multiplicación de capas, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. 5.094.788 y 5.094.793, incorporadas en la presente memoria como referencia, que enseñan la formación de una corriente de flujo multicapa mediante la división en una primera, una segunda y opcionalmente otras subcorrientes, de una corriente de flujo multicapa que contiene los materiales resinosos termoplásticos, y combinando las múltiples subcorrientes de manera apilada y comprimiéndolas, formando así una corriente de flujo multicapa. Según se requiera, dependiendo de los materiales que se empleen para la producción de películas o láminas y de las estructuras de película o láminas deseadas, se pueden proporcionar películas o láminas que comprenden dos o más capas de la corriente de flujo multicapa mediante técnicas de encapsulación tales como las mostradas en la patente de EE. UU. 4.842.791, por encapsulación con una o varias capas encapsulantes generalmente circulares o

- rectangulares apiladas alrededor de un núcleo; tal como se muestra en la patente de EE. UU. 6.685.872 con una capa encapsulante generalmente circular, no uniforme; y/o como se muestra en el documento WO 2010/096608A2, donde se producen películas o láminas de capas múltiples, encapsuladas, en un procedimiento con tobera anular. Las patentes de EE. UU. 4.842.791 y 6.685.872, y el documento WO 2010/096608A2, se refieren a este procedimiento.
- 5 El número de capas A y de capas B presentes en el componente de núcleo puede ser igual o diferente. En una realización, la proporción A:B entre capas (el número de capas A con relación al número de capas B) vale de 1:1, o de 3:1, a 9:1.
- 10 El material de capa A tiene una temperatura de cristalización, o  $T_{1c}$ . El material de capa A puede ser un polímero a base de propileno o un polímero a base de etileno. En una realización, la capa A se compone de un material A que es un polímero a base de etileno. El polímero a base de etileno tiene una temperatura de cristalización (es decir, la  $T_{1c}$  del material A).
- El polímero a base de etileno para el material A puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina. El polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0,01 g/10 minutos (g/10 min) a 35 g/10 min.
- 15 En una realización, la capa A incluye un polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés). En la presente memoria, un "polietileno de alta densidad" (o "HDPE") es un polímero a base de etileno que tiene una densidad de al menos 0,94 g/cm<sup>3</sup>, o de al menos 0,94 g/cm<sup>3</sup> a 0,98 g/cm<sup>3</sup>. El HDPE tiene un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 25 g/10 min.
- 20 El HDPE puede incluir etileno y uno o varios comonómeros  $\alpha$ -olefínicos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. El o los comonómeros pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos no limitantes de comonómeros adecuados incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. El HDPE se puede preparar tanto con catalizadores Ziegler-Natta, como a base de cromo, de geometría restringida o de metalloceno, en reactores para suspensión, reactores para fase gaseosa o reactores para solución. El comonómero de etileno y  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> incluye en el mismo al menos 50 por ciento en peso de etileno polimerizado, o al menos 70 por ciento en peso, o al menos 80 por ciento en peso, o al menos 85 por ciento en peso, o al menos 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso de etileno en forma polimerizada.
- 25 En una realización, el HDPE es un copolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina con una densidad de 0,95 g/cm<sup>3</sup> a 0,98 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min. En una realización, el HDPE tiene una densidad de 0,960 g/cm<sup>3</sup> a 0,980 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 10 g/10 min.
- 30 En una realización, el HDPE tiene una densidad de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,96 g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 10 g/min.
- En una realización, el HDPE tiene una densidad de 0,96 g/cm<sup>3</sup> a 0,98 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 1,0 g/10 min a 3,0 g/10 min.
- 35 Ejemplos no limitantes de HDPE adecuado incluyen ELITE 5960G, HDPE KT 10000 UE, HDPE KS 10100 UE y HDPE 35057E, todos ellos disponibles de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE. UU.; y SURPASS disponible de Nova Chemicals Corporation, Calgary, Alberta, Canadá.
- En una realización, la capa A puede incluir una combinación de HDPE y uno o varios polímeros adicionales. Ejemplos no limitantes de componentes de combinación adecuados para la capa A incluyen polímeros a base de etileno, polímeros a base de propileno y combinaciones de los mismos.
- 40 El HDPE puede comprender dos o más de las realizaciones precedentes.
- El material de capa B puede ser un polímero de olefina cíclica, un polímero a base de propileno, un policarbonato y combinaciones de estos. En una realización, la capa B se compone de un material B que es un polímero de olefina cíclica (COP, por sus siglas en inglés). 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 al menos 25% en peso de unidades cíclicas, porcentaje en peso que se calcula referido al porcentaje en peso de las unidades de monómero olefínico que contienen el resto cíclico ("MCCM"), incluidas las funcionalizadas para contenerlo, que se polimeriza para dar el COP, como porcentaje del peso total de monómeros polimerizados para formar el COP final.
- 45 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 al menos 25% en peso de unidades cíclicas, porcentaje en peso que se calcula referido al porcentaje en peso de las unidades de monómero olefínico (que pueden estar funcionalizadas) que contienen el resto cíclico ("MCCM") que se polimeriza dar el COP, como porcentaje del peso total de monómeros polimerizados para formar el COP final.
- 50 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 el esqueleto de la cadena polimérica (como ocurre en un tipo de

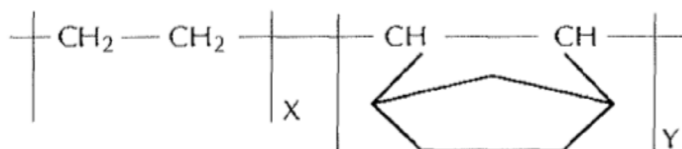
5 polimerización de norborneno con apertura de anillo) y/o colgado del esqueleto del polímero (como ocurre en la polimerización de estireno (que eventualmente se hidrogena para dar una olefina cíclica) u otro monómero cíclico que contenga vinilo). El COP puede ser un homopolímero basado en un único tipo de unidad cíclica; un copolímero que comprenda más de un tipo de unidad cíclica; o un copolímero que comprenda uno o varios tipos de unidad cíclica y otras unidades monoméricas incorporadas que no sean 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, inclusive al azar, de manera alterna, en bloques, o cualquier combinación de ello. No es necesario que el resto cíclico del COP sea el resultado de la polimerización de un monómero que comprende el resto cíclico en sí, sino que puede resultar de la funcionalización cíclica de un polímero u otra reacción que proporcione las unidades de resto cíclico o que forme el resto cíclico a partir de un precursor de resto cíclico. Por ejemplo, se puede polimerizar estireno (que es un precursor de resto cíclico pero no una unidad cíclica para los fines de esta descripción) para dar un polímero de estireno (no un polímero de olefina cíclica) y después se puede hidrogenar total o parcialmente para dar como resultado un COP.

15 Los MCCM que se pueden utilizar en procesos de polimerización para proporcionar unidades cíclicas en polímeros COP incluyen, pero sin limitación, norborneno y norbornenos sustituidos. Según se ha mencionado más arriba, se pueden proporcionar unidades de anillo de hexano cíclicas hidrogenando los anillos aromáticos de estireno de polímeros de estireno. Las unidades cíclicas pueden ser un resto mono o multicíclico que, o bien cuelga del esqueleto del polímero olefínico, o bien está incorporado en el mismo. Estos restos o estructuras cíclicas incluyen ciclobutano, ciclohexano o ciclopentano, y combinaciones de dos o más de ellos. Por ejemplo, los polímeros de olefina cíclica que contienen restos de ciclohexano o de ciclopentano son polímeros  $\alpha$ -olefínicos de 3-ciclohexil-1-propeno (alilciclohexano) y vinilciclohexano.

25 En una realización, el COP es un copolímero de bloque de olefina cíclica (o "CBC", por sus siglas en inglés) preparado produciendo copolímeros de bloque de butadieno y estireno que después son hidrogenados, preferiblemente totalmente hidrogenados, para dar un CBC. Ejemplos no limitantes de copolímeros CBC adecuados incluyen copolímeros CBC que son polímeros dibloque (SB), tribloque (SBS) y pentabloque (SBSBS), completamente hidrogenados. En dichos copolímeros tribloque y pentabloque, todos los bloques de un tipo de unidad tienen la misma longitud; es decir, todos los bloques S tienen la misma longitud y todos los bloques B tienen la misma longitud. El peso molecular total ( $M_n$ ) antes de la hidrogenación se sitúa en el intervalo de aproximadamente 25.000 a aproximadamente 1.000.000 g/mol. El porcentaje de estireno incorporado se sitúa en el intervalo 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, el documento WO2000/056783 (A1), describe la preparación de estos tipos de COP pentabloque.

35 Se describen otros polímeros COP en Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213 (2004) 81-87; y Shin *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, n.º 5 (2005) 801-814. En la publicación de Yamazaki (de Zeon Chemical), se describe la polimerización de un COP basada en una ruta de metátesis con apertura de anillo a través de norborneno. Los productos COP disponibles comercialmente de Zeon Chemical se describen como una poliolefina amorfa con una estructura de anillo voluminosa en la cadena principal, basada en dicitopentadieno como monómero principal y con saturación del doble enlace en la metátesis con apertura de anillo de norborneno con un sustituyente (R) por hidrogenación. Un ejemplo no limitante de un COP adecuado es Zeonor 1420, comercializado por Zeon Chemical.

40 Otro ejemplo de polímeros COP son los copolímeros de olefina cíclica de la marca Topas, disponibles comercialmente de Topas Advanced Polymers GmbH, que son copolímeros amorfos y transparentes a base de olefinas cíclicas (es decir, norborneno) y olefinas lineales (p. ej., etileno), con propiedades térmicas que se incrementan al aumentar el contenido de olefina cíclica. Preferiblemente, dichos polímeros COP están representados por la fórmula siguiente, donde los valores x e y se eligen para proporcionar polímeros termoplásticos adecuados:



50 Las capas que comprenden los polímeros COP pueden estar hechas de polímeros COP o bien pueden comprender combinaciones físicas de dos o más polímeros COP y también combinaciones físicas de uno o varios polímeros COP con polímeros que no sean COP, siempre que cualquier combinación o composición de polímeros COP comprenda al menos 25% en peso de contenido de unidad de olefina cíclica en la combinación o composición total.

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

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

En una realización, el material de capa A tiene una temperatura de cristalización,  $T_{1c}$ . El material de capa B tiene

una temperatura de transición vítrea ( $T_{2g}$ ) o una temperatura de cristalización ( $T_{2c}$ ), en donde  $T_{1c} < T_{2g}$ , o bien

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

En una realización,  $T_{2g}$  es al menos 20 °C mayor que  $T_{1c}$ . En una realización,  $T_{2c}$  es al menos 20 °C mayor que  $T_{1c}$ .

- 5 En una realización, el material de capa A es HDPE o un material a base de propileno. El material de capa B es un material a base de propileno, un COP, un policarbonato o combinaciones de estos.

## 2. Espacio de aire

- 10 El procedimiento incluye traspasar la película multicapa (también denominada extruido de película multicapa) a través de un espacio de aire que tiene una longitud de 75 milímetros (mm) a 800 mm. En una realización, el procedimiento incluye traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire que tiene una longitud de 80 mm, o 90 mm, o 100 mm, o 125 mm, o 150 mm, o 175 mm, o 200 mm, o 225 mm, o 250 mm, o 275 mm, o de 300 mm a 325 mm, o 350 mm, o 375 mm, o 400 mm, o 425 mm, o 450 mm, o 475 mm, o 500 mm, o 525 mm, o 550 mm, o 575 mm, o 600 mm, o 650 mm, o 700 mm, o 750 mm u 800 mm.

- 15 En una realización, el procedimiento incluye traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire que tiene una longitud de 200 mm a 500 mm.

## 3. Rodillo

- 20 El procedimiento incluye desplazar la película multicapa por un rodillo a una velocidad de 20 kilogramos/hora (kg/h) a 1.000 kg/h. El rodillo puede ser uno, dos, tres, cuatro, cinco o más rodillos, controlándose la temperatura del o los rodillos como se describirá a continuación. El paso de desplazamiento transporta la película multicapa por la superficie de uno o varios rodillos.

- 25 En una realización, al menos dos rodillos están configurados en disposición enfrentada y cooperante entre sí. Dos rodillos enfrentados constituyen un conjunto de rodillos. Se entiende que la película multicapa se puede desplazar a través de uno, dos, tres, cuatro, cinco o más conjuntos de rodillos. La película multicapa se desplaza a través de los rodillos enfrentados, y entre los mismos, y es "emparedada" por los rodillos enfrentados. Dicho de otro modo, a medida que la película multicapa se desplaza entre los rodillos enfrentados, cada superficie más externa de la película multicapa se desplaza simultáneamente o de manera sustancialmente simultánea por la superficie de un rodillo respectivo.

- 30 El siguiente análisis acerca de un rodillo único se aplica igualmente a múltiples rodillos, rodillos enfrentados y/o conjuntos de rodillos. El procedimiento de desplazamiento sitúa al menos una superficie más externa de la película multicapa en contacto con la superficie de un rodillo respectivo. En una realización, la superficie del rodillo está revestida o tratada superficialmente de cualquier otra forma, o tiene relieve, para conseguir una liberación más fácil o para impartir textura a la capa más externa de la película multicapa. La sujeción del extruido de película multicapa a un rodillo se puede lograr mediante una caja de vacío, una cuchilla de aire, una cuchilla de aire caliente o un rodillo de contacto, opcionalmente con temperatura controlada, por ejemplo un rodillo de goma.

- 35 En una realización, el procedimiento incluye desplazar la película multicapa por el rodillo a una velocidad de 20 kg/h, o 30 kg/h, o 40 kg/h, o 50 kg/h, o 60 kg/h, o 70 kg/h, u 80 kg/h, o 90 kg/h, o 100 kg/h, o 200 kg/h, o 300 kg/h, o de 400 kg/h a 500 kg/h, o 600 kg/h, o 700 kg/h, u 800 kg/h, o 900 kg/h, o 1.000 kg/h. Se entiende que las velocidades precedentes son adecuadas para la producción a escala comercial de la película multicapa.

- 40 El procedimiento incluye mantener el rodillo a una temperatura en el intervalo que va de 30 °C menos que la temperatura de cristalización del material de capa A a la temperatura de cristalización del material de capa A. Dicho de otro modo, el intervalo para la temperatura del rodillo se basa en la temperatura de cristalización del material de capa A. Este intervalo de temperatura se indica como "de  $T_{1c} - 30$  °C a  $T_{1c}$ " o "de  $T_{1c}$  menos 30 °C a  $T_{1c}$ ". El intervalo de temperatura para el rodillo se describirá con más detalle mediante los siguientes dos ejemplos no limitantes. Si la  $T_{1c}$  para el material de capa A es 110 °C, entonces se mantienen los rodillos a una temperatura en el intervalo de 80 °C ( $110$  °C - 30 °C = 80 °C) a 110 °C. Como otro ejemplo no limitante, si la  $T_{1c}$  para el material de capa A es 120 °C, entonces el intervalo de temperatura para los rodillos va de 90 °C ( $120$  °C - 30 °C = 90 °C) a 120 °C.

En una realización, el procedimiento incluye mantener el rodillo a una temperatura de  $T_{1c} - 30$  °C, o  $T_{1c} - 29$  °C, o  $T_{1c} - 25$  °C, o  $T_{1c} - 21$  °C, o  $T_{1c} - 20$  °C, o de  $T_{1c} - 15$  °C a  $T_{1c} - 10$  °C, o  $T_{1c} - 5$  °C, o  $T_{1c} - 3$  °C, o  $T_{1c} - 1$  °C o  $T_{1c}$ .

- 50 Si se utilizan múltiples rodillos o múltiples conjuntos de rodillos, todos los conjuntos individuales de rodillos pueden estar a la misma temperatura o bien cada uno puede estar a una temperatura distinta.

En una realización, se mantiene el rodillo a una temperatura de 20 °C, o 30 °C, o 40 °C, o 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o de 80 °C a 90 °C, o 100 °C, o 125 °C o 130 °C. En otra realización, se mantienen a la misma temperatura, dentro del intervalo de temperatura precedente, todos los rodillos de un conjunto de rodillos.

En una realización, el procedimiento incluye hacer pasar un fluido a través de cada rodillo, con el fin de mantener cada rodillo a una temperatura de 80 °C, u 85 °C, o 90 °C, o de 93 °C a 95 °C, o 100 °C, o 105 °C, o 110 °C, o 120 °C, o 125 °C o 130 °C.

5 En una realización, el procedimiento incluye desplazar la película multicapa a través de rodillos con temperatura controlada, teniendo cada rodillo una temperatura de 93 °C a 110 °C.

10 El espesor de la capa A y el de la capa B pueden ser iguales o diferentes. El paso de extrusión, el paso de traspaso y el paso de desplazamiento pueden formar una capa A que tenga un espesor de 50 nm, o 70 nm, u 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 de 450 nm a 500 nm, o 600 nm, o 700 nm, o 792 nm, u 800 nm, o 900 nm, o 1.000 nm. Análogamente, el paso de extrusión, el paso de traspaso y el paso de desplazamiento pueden formar una capa B que tenga un espesor de 10 nm, o 20 nm, o 30 nm, o 50 nm, o 70 nm, u 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 de 450 nm a 500 nm, o 600 nm, o 700 nm, o 792 nm, u 800 nm, o 900 nm o 1.000 nm.

15 En una realización, el procedimiento incluye formar una película multicapa con una capa A que tiene un espesor de 50 nm a 500 nm, teniendo la capa A una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 2,33 g por 25,4  $\mu\text{m}^2/24\text{ h}$  (de 0,77 a 2,33 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24\text{ h}$ ).

En una realización, el procedimiento incluye formar una película multicapa con una capa A que tiene un espesor de 200 nm, o de 278 nm a 300 nm, y la capa A tiene una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 2,33 g por 25,4  $\mu\text{m}^2/24\text{ h}$  (de 0,77 a 2,33 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24\text{ h}$ ).

20 En una realización, el procedimiento incluye formar una película multicapa con una capa B que tiene un espesor de 200 nm, o de 278 nm a 300 nm.

En una realización, el procedimiento incluye mantener la capa A a una temperatura por encima de la  $T_{1c}$  del material, durante el paso de traspaso.

25 En una realización, el paso de desplazamiento incluye poner en contacto la película multicapa con los rodillos enfrentados durante una duración de 0,1 segundos, o 1 segundo, o 1,5 segundos, o 2,0 segundos, o 2,5 segundos, o de 3,0 segundos a 3,5 segundos, o 4,0 segundos, o 4,5 segundos, o 4,9 segundos o 5,0 segundos.

30 En una realización, el procedimiento incluye mantener, durante el paso de traspaso, la capa A a la  $T_{1c}$  del material o por encima de la misma, con el fin de inhibir o evitar de cualquier otra forma la cristalización del material A durante el paso de traspaso. El procedimiento incluye además hacer comenzar la cristalización del material del material A al contacto de la película multicapa con los rodillos a temperatura controlada. Así, el paso de traspaso ralentiza la cristalización del material de capa A y favorece la creación de más lamelas situadas en el plano, en lugar de lamelas dispuestas de canto o de costado. En otra realización, el procedimiento incluye la cristalización continua del material de capa A después del contacto entre la película multicapa y el rodillo.

35 En una realización, el procedimiento incluye coextruir capas superficiales (en inglés, "skin layers") opuestas sobre el componente de núcleo y formar una película multicapa que tiene un espesor de 25 micrómetros, o 50 micrómetros, o 100 micrómetros, o de 150 micrómetros a 200 micrómetros, o 250 micrómetros. En una realización, el procedimiento incluye coextruir capas superficiales opuestas sobre el componente de núcleo y formar una lámina multicapa que tiene un espesor de 250 micrómetros, o 300 micrómetros, o de 400 micrómetros a 2,5 mm, o 5 mm o 7,5 mm.

40 En una realización, la película multicapa incluye dos capas superficiales. Las capas superficiales son las capas más externas, estando dispuesta una capa superficial a cada lado del componente de núcleo. Las capas superficiales están situadas opuestas entre sí, y emparedan el componente de núcleo. La composición de cada capa superficial individual puede ser igual o distinta a la de la otra capa superficial. Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que se pueden emplear como capas superficiales incluyen polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, 45 óxido, policaprolactona, poliamidas, poliésteres, poli(fluoruro de vinilideno), poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliamidas, copolímeros de etileno-co-ácido acrílico, polioximetileno y combinaciones de dos o más de estos; y combinaciones con otros polímeros que comprenden uno o varios de estos.

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

El espesor de cada capa superficial puede ser igual o distinto. Las dos capas superficiales tienen un espesor de 5%, o 10%, o de 15% a 20%, o 30%, o 35% del volumen total de la película multicapa.

55 En una realización, el espesor de las capas superficiales es igual. Las dos capas superficiales de igual espesor están presentes en la película multicapa en el porcentaje en volumen expuesto más arriba. Por ejemplo, una película multicapa con 35% de capa superficial indica que cada capa superficial está presente en 17,5% del volumen total de



la película multicapa.

En una realización, la composición de las capas superficiales es la misma, y cada capa superficial es un polímero a base de etileno.

5 Las capas superficiales pueden estar en contacto directo con el componente de núcleo (sin capas interpuestas). Como alternativa, la película multicapa puede incluir una o varias capas interpuestas entre cada capa superficial y el componente de núcleo. La presente película multicapa puede incluir capas adicionales opcionales. La capa o capas opcionales pueden ser capas interpuestas (o capas internas) situadas entre el componente de núcleo y la capa o capas superficiales. Dichas capas interpuestas (o capas internas) pueden ser una o varias capas únicas, repetidas o de repetición regular. Estas capas opcionales pueden incluir materiales que tengan (o proporcionen) adherencia suficiente y proporcionen propiedades deseadas a las películas o láminas, tales como capas de unión, capas de barrera, capas superficiales, etc.

15 Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados que se pueden emplear como capas de unión o capas adhesivas incluyen: copolímeros de etileno, copolímeros de bloque olefínicos (OBC, por sus siglas en inglés) de etileno o de propileno tales como OBC de PE, comercializado como INFUSE, u OBC de PP, comercializado como INTUNE por 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 injertados con anhídrido maleico; combinaciones de dos o más de estos; y combinaciones con otros polímeros que comprenden uno o varios de estos.

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

En una realización, el procedimiento incluye coextruir sobre el componente de núcleo capas superficiales opuestas, compuestas de un polímero a base de etileno.

25 En una realización, el material A es un polímero a base de propileno y el material B es un COP.

30 En una realización, el material A es un HDPE y el material B es un COP. El procedimiento incluye extruir una película multicapa con un componente de núcleo de 15 a 1.000 capas alternas de capa A (HDPE) y capa B (COP), traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire que tiene una longitud de 250 mm a 360 mm, desplazar la película multicapa por rodillos enfrentados que tienen una temperatura de más de 80 °C a 110 °C y formar una película multicapa que tiene una capa A (HDPE) con un espesor de 200 nm a 300 nm y la capa A tiene una permeabilidad efectiva a la humedad. En otra realización adicional, el procedimiento incluye hacer pasar la película multicapa por los rodillos enfrentados, donde los rodillos tienen una temperatura de 93 °C a 100 °C, y formar una película multicapa que tiene una capa A (HDPE) con un espesor de 200 nm a 300 nm y la capa A tiene una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 1,50 g por 25,4 μm/m<sup>2</sup>/24 h (de 0,77 a 1,50 g por milésima de pulgada/m<sup>2</sup>/24 h).

35 En una realización, el procedimiento incluye formar una película multicapa colada.

El solicitante ha descubierto que se puede emplear control de proceso para uno, algunos o todos los parámetros siguientes, con el fin de mejorar la propiedad de barrera en la película multicapa:

- temperatura del extruido de película multicapa;
- 40 • espacio de aire;
- velocidad (kg/h de la película multicapa);
- temperatura del rodillo, diámetro del rodillo;
- duración del contacto.

45 El solicitante ha descubierto que un equilibrio de los parámetros precedentes proporciona una sinergia hasta ahora desconocida, con la cual se puede controlar, o ajustar finamente de cualquier otra manera, la cristalización del material de la capa A, de forma que se puede incrementar en el material de la capa A la cantidad de lamelas situadas en el plano, a fin de mejorar la capacidad de barrera de la película multicapa. El presente procedimiento permite aumentar la proporción de lamelas situadas en el plano con respecto a la cantidad de lamelas dispuestas de canto o de costado en la presente capa A. El aumento de la cantidad de lamelas situadas en el plano (y la

50 disminución de la cantidad de lamelas dispuestas de canto o de costado) mejora ventajosamente las propiedades de barrera de la capa A y de la película multicapa.

## Métodos de ensayo

Tanto el porcentaje de cristalinidad como la temperatura de fusión,  $T_m$ , la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), se miden mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) como se expone a continuación.

## 5 DSC

Se puede utilizar calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir el comportamiento de fusión, de cristalización y de transición vítrea de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Por ejemplo, para llevar a cabo este análisis se utiliza el aparato TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado, por sus siglas en inglés) y un inyector automático. Durante el ensayo se utiliza un flujo gaseoso de purga con nitrógeno de 50 ml/min. Se prensa en estado fundido cada muestra para dar una película delgada a aproximadamente 175 °C; después se enfría al aire hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) la muestra fundida. Se extrae una muestra de 3-10 mg y 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una ligera (de aproximadamente 50 mg) bandeja de aluminio, y se cierra formando reborde. Luego se lleva a cabo el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

Se determina el comportamiento térmico de la muestra haciendo variar gradualmente la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo, para obtener un perfil de flujo de calor frente a temperatura. En primer lugar, se calienta rápidamente la muestra hasta 180 °C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos, con el fin de eliminar su historia térmica. Se enfría a continuación la muestra hasta -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantiene isotérmicamente a -40 °C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra a 180 °C (esta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas del enfriamiento y del segundo calentamiento. Se analiza la curva del enfriamiento estableciendo puntos significativos en la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20 °C. Se analiza la curva del calentamiento estableciendo puntos significativos en la línea de base desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores que se determinan son el inicio de fusión extrapolado,  $T_m$ , y el inicio de cristalización extrapolado,  $T_c$ . El calor de fusión ( $H_f$ ) (en julios por gramo) y el porcentaje de cristalinidad calculado en las muestras de polietileno mediante la siguiente ecuación:

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

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

El punto de fusión,  $T_m$ , se determina a partir de la curva de calentamiento DSC trazando en primer lugar la línea de base entre el inicio y el final de la transición de fusión. Después se traza una línea tangente a los datos en el lado de baja temperatura del pico de fusión. El punto donde esta línea corta a la línea de base es el inicio extrapolado de fusión ( $T_m$ ). Así se describe en B. Wunderlich, *Thermal Characterization of Polymeric Materials* (Caracterización térmica de materiales poliméricos), 2ª edición, Academic Press, 1997, compilado por E. Turi, págs. 277 y 278.

La temperatura de cristalización,  $T_c$ , se determina a partir de una curva de enfriamiento DSC de igual manera que antes, salvo por que se traza la línea tangente en el lado de alta temperatura del pico de cristalización. El punto donde esta línea corta la línea de base es el inicio extrapolado de cristalización ( $T_c$ ).

La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se determina a partir de la curva de calentamiento DSC, en el punto donde la mitad de la muestra ha adquirido la capacidad calorífica del líquido, como se describe en B. Wunderlich *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2ª edición, Academic Press, 1997, compilado por E. Turi, págs. 278 y 279. Se trazan líneas de base por debajo y por encima de la región de transición vítrea, y se extrapolan a través de la región de  $T_g$ . La temperatura a la cual la capacidad calorífica de la muestra se sitúa a medio camino entre estas líneas de base es la  $T_g$ .

La densidad se mide conforme a ASTM D 792.

Permeabilidad efectiva ( $P_{ef}$ ). La permeabilidad efectiva (a la humedad y al oxígeno) para una capa de barrera individual se calcula mediante la ecuación (I) siguiente:

Ecuación I

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

donde  $P$  es la permeabilidad del componente de nanocapa,  $V_B$  y  $V_C$  son la fracción en volumen de los polímeros de barrera y de confinamiento, respectivamente, y  $P_B$  y  $P_C$  son la permeabilidad de los polímeros de barrera y de confinamiento, respectivamente. Los valores de permeabilidad efectiva a la humedad se expresan en g por 25,4  $\mu\text{m}^2/24 \text{ h}$  (g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24 \text{ h}$ ).

## ES 2 748 276 T3

El caudal en estado fundido (MFR, por sus siglas en inglés) se mide conforme a ASTM D 1238, condición 280 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

El índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) se mide conforme a ASTM D 1238, condición 190 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

- 5 La permeabilidad a la humedad es un cálculo estandarizado que se realiza midiendo en primer lugar la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés) para un espesor de película dado. La WVTR se determina a 38 °C, humedad relativa 100% y presión 101 kPa (1 atm), y se ha medido con un aparato MOCON Permatran-W 3/31. El instrumento se calibra con película de poliéster de 25 µm de espesor, certificada por el National Institute of Standards and Technology, con características conocidas de transporte de vapor de agua. Se preparan las muestras, y se determina la WVTR, conforme a ASTM F1249. Las unidades de la WVTR son gramo (g)/metro cuadrado (m<sup>2</sup>)/día (24 h), es decir, g/m<sup>2</sup>/24 h.

- 10 La permeabilidad al oxígeno es un cálculo estandarizado que se realiza midiendo en primer lugar la tasa de transmisión de oxígeno (OTR, por sus siglas en inglés) para un espesor de película dado. La OTR se determina a 23 °C, humedad relativa 0% y presión 101 kPa (1 atm), y se ha medido con un aparato MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento se calibra con película de Mylar certificada por el National Institute of Standards and Technology, con características conocidas de transporte de O<sub>2</sub>. Se preparan las muestras, y se determina la OTR, conforme a ASTM D 3985. Las unidades de la OTR son centímetro cúbico (cm<sup>3</sup>)/metro cuadrado (m<sup>2</sup>)/día (24 h), es decir, cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24 h.

Se describirán ahora con detalle, en los Ejemplos que siguen, algunas realizaciones de la presente descripción.

### Ejemplos

- 20 Se preparan películas multicapa con los materiales que se exponen en la Tabla 1 a continuación. De cada uno de los HDPE y COC se extruyen películas testigo de una capa, y se ensayan como se describe a continuación para determinar los valores de tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película testigo.

Tabla 1 - Materiales

Material	Nombre comercial	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	MFR (g/10 min)	Permeabilidad a la humedad (g por 25,4 µm/m <sup>2</sup> /24 h; g por milésima de pulgada/m <sup>2</sup> /24 h)
COC	Zeonor 1420R Zeon Chemicals L.P.	1,01	20 @ 280 °C, 21,18 N	4,7 @ H. R. 100%
HDPE	Surpass HPs167 NOVA	0,966	1,2 @ 190 °C, 2,16 kg	3,3 @ H. R. 100%

- 25 Extrusoras de 3,81 cm (1,5 pulgadas) A y B alimentan un bloque de alimentación de tres capas conectado a multiplicadores de capa (véase la Figura 1). Con otra extrusora se emparedan adicionalmente con dos capas superficiales las estructuras multicapa, antes de entrar en una tobera de 71,12 cm (28 pulgadas) en forma de percha de abrigo, con una rendija entre labios de la tobera de 0,11176 cm (0,044 pulgadas). Se hacen pasar por una unidad apiladora de rodillos Wayne Machine Custom Cast las películas extruidas, para obtener el espesor de película deseado de 0,00635 cm (2,5 milésimas de pulgada). Esta unidad se compone de dos rodillos de 30,48 cm (12 pulgadas) de diámetro x 76,2 cm (30 pulgadas) de ancho chapados en cromo, con acabado de espejo n.º 2. La unidad de colada primaria y secundaria tiene una unidad de accionamiento que es un sistema de accionamiento AC Flux Vector de circuito cerrado de 746 vatios (1 caballo de fuerza (HP)). Los rodillos de tracción son dos rodillos de 10,16 cm (4 pulgadas) (diámetro) x 76,2 cm (30 pulgadas) (ancho) cubiertos de silicona. La unidad de colada está dotada de una cuchilla de aire de vórtice de 76,2 cm (30 pulgadas) montada en la unidad, y recibe aire a 551,6 kPa (80 psi). La bobinadora de película es una bobinadora de torreta simple de 86,36 cm (34 pulgadas) de ancho fabricada por Black Clawson.

- 30 Se preparan cuatro películas multicapa que tienen 257 capas delgadas de capa A (HDPE) y capa B (COC) alternas. En la Tabla 1 se exponen las películas multicapa coextruidas generadas. Estas muestras se tratan térmicamente en línea a cuatro temperaturas diferentes de 21 °C, 66 °C, 93 °C y 110 °C (70 °F, 150 °F, 200 °F, 230 °F). El tratamiento térmico en línea se realiza cuando la película coextruida entra en contacto con los rodillos de enfriamiento a temperaturas específicas. El espacio de aire entre la salida de la tobera y el punto de contacto con el rodillo de enfriamiento mide 76 mm (3 pulgadas) y el tiempo de contacto entre la película y el rodillo en las condiciones de elaboración dadas es inferior a 5 segundos.

45

Tabla 2

Ejemplo	Capa A	GP A (r.p.m.)	Capa B	GP B (r.p.m.)	Material de capa superficial	r.p.m. superf.(r.p.m.)	Temp. ext. (°C)	Temp. tobera (°C)	Temp. rodillo (°C)	Velocidad kg/h (libras/h)	Espesor total µm (milésimas de pulgada)	Volumen de capa A	Volumen de capa B	Volumen de capa superf.	% en volumen de componente	Espesor de núcleo µm (milésimas de pulgada)	Espesor de capa A (nm)	P <sub>d</sub> * HDPE
1	NOVA Surpass	92	Zeonor	15	Dowlex 2045 (mezcla madre al 7,5%)	29	243	243	21	29,5 (65)	63,5 (2,50)	56%	16%	28%	72%	47,7 (1,8)	277,81	1,70
2	NOVA Surpass	92	Zeonor	15	Dowlex 2045 (mezcla madre al 7,5%)	29	243	66	29,5 (65)	63,5 (2,50)	56%	10%	28%	72%	47,7 (1,8)	277,81	1,55	
3	NOVA Surpass	92	Zeonor	15	Dowlex 2045 (mezcla madre al 7,5%)	29	243	93	29,5 (65)	63,5 (2,50)	567%	16%	28%	72%	47,7 (1,8)	277,81	1,40	
4	NOVA Surpass	92	Zeonor	15	Dowlex 2045 (mezcla madre al 7,5%)	29	243	110	29,5 (65)	63,5 (2,50)	56%	16%	28%	72%	47,7 (1,8)	277,81	1,08	

\* g por 25.4 µm/m<sup>2</sup>/24 h (g por milésima de pulgada/m<sup>2</sup>/24 h)

La Tabla 2 muestra que al aumentar la temperatura de rodillo aumenta la propiedad de barrera de la capa A (HDPE) (disminución de la  $P_{ef}$ ).

5 Para evaluar las prestaciones de barrera frente al vapor de humedad y al oxígeno de las películas multicapa descritas en lo que antecede, se calculan las propiedades de barrera teóricas para las películas en capas, utilizando un modelo establecido para predecir las propiedades de películas multicapa a partir de las propiedades de las capas de película individuales. Como es sabido en la técnica, las permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno de una película multicapa se pueden calcular o predecir a partir de datos de testigo monocapa (véase W. J. Schrenk y T. Alfrey, Jr., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, noviembre de 1969, vol. 9, n.º 6; págs. 398-399). Este modelo serial para conjuntos en capas da la permeabilidad gaseosa como

$$10 \quad P = \left( \frac{\phi_A}{P_A} + \frac{1-\phi_A}{P_B} \right)^{-1} \quad (\text{Ecuación 1})$$

#### Métodos de ensayo

15 Se cortan con micrótopo películas incrustadas, en dirección perpendicular al espesor, a  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con un crioultramicrotopo (MT6000-XL de RMC) y se examinan los cortes en un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para visualizar las capas y la morfología interna de las capas. Se registran simultáneamente, a temperatura ambiente en aire, imágenes de fase y altura del corte, utilizando el modo de palpación de la sonda de barrido Nanoscope IIIa MultiMode (Digital Instruments). Aunque existe cierta falta de uniformidad, se observa que el espesor medio de la capa es bastante próximo al espesor nominal de capa calculado a partir del espesor de la película, la proporción de composición y el número total de capas.

20 Las permeabilidades al vapor de agua a  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , humedad relativa 100% y presión 101 kPa (1 atm) se miden con un aparato MOCON Permatran-W 3/31. El instrumento se calibra con película de poliéster de  $25\text{ }\mu\text{m}$  de espesor certificada por el National Institute of Standards and Technology, con características conocidas de transporte de vapor de agua. Se preparan las muestras, y se determina la WVTR, conforme a ASTM F1249.

25 Las permeabilidades al oxígeno a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , humedad relativa 0% y presión 101 kPa (1 atm) se miden con un aparato MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento se calibra con película de Mylar certificada por el National Institute of Standards and Technology, con características conocidas de transporte de  $\text{O}_2$ . Se preparan las muestras, y se determina la WVTR, conforme a ASTM D3985.

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

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

30 donde

$\phi_B$  es la fracción en volumen de la barrera,  $\phi_C$  es la fracción en volumen del polímero de confinamiento y  $\phi_{\text{superf.}}$  es la fracción en volumen de la capa superficial,  $P_B$  es la permeabilidad efectiva de la barrera,  $P_C$  es la permeabilidad del polímero de confinamiento y  $P_{\text{superf.}}$  es la permeabilidad del polímero de la capa superficial.

35 Las películas de barrera típicas tienen capas superficiales u otras capas que presentan propiedades de barrera tan reducidas que no contribuyen significativamente a la barrera global. Así, la capa de barrera domina típicamente la permeabilidad de la película.

La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) se define como la permeación de humedad medida a través de una película, y está relacionada con la permeabilidad  $P$  de la película y con el espesor total,  $t$ , de la película por

$$\text{WVTR} = P / t$$

40 Así pues, la película de barrera en microcapas que tiene capas de restricción y capas superficiales externas tiene una WVTR compleja relacionada con el espesor total de cada material, dada por:

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

donde  $t_B$  es el espesor total de la barrera,  $t_C$  es el espesor total del polímero de confinamiento y  $t_{\text{superf.}}$  es el espesor total de la capa superficial.

45 La WVTR mide la tasa de transmisión de vapor de agua en toda la estructura de la película, e influyen en ella

diversos valores de permeabilidad.

En la Tabla 3 siguiente se exponen la permeabilidad efectiva ( $P_{ef}$ ), la permeabilidad a la humedad ( $P_{humedad}$ ) y la WVTR para una muestra comparativa (HDPE sin microcapas) y los Ejemplos 1-4.

Tabla 3

Ejemplo	Capa A	Capa B	Capas superficiales	Espesor total	Capa A	Capa B	Capas superficiales	Espesor de capa A	P <sub>af</sub> * humedad HDPE	P humedad capa superf. LLDPE	P humedad COC	P humedad película	WVTR película
				µm (milésimas de pulgada)	% en volumen	% en volumen	% en volumen	nm	g por 25,4 µm/m <sup>2</sup> /24 h de pulgada/m <sup>2</sup> /24 h @ 38 °C, H. R. 100%	g por 25,4 µm/m <sup>2</sup> /24 h (g por milésima de pulgada/m <sup>2</sup> /24 h) @ 38 °C, H. R. 100%			
MC*	Surpass HPs166	Zeonor 1420R	92,5% Dowlex 2045 + adición de 7,5% de mezcla madre (m. m.)	63,5 (2,5)	56%	16%	28%	35.560	3,3	20,6	4,7	4,60	1,84
1	Surpass HPs167	Zeonor 1420R	92,5% Dowlex 2045 + adición de 7,5% de m. m.	63,5 (2,5)	56%	16%	28%	278	1,70	20,6	4,7	2,65	1,06
2	Surpass HPs167	Zeonor 1420R	92,5% Dowlex 2045 + adición de 7,5% de m. m.	63,5 (2,5)	56%	10%	28%	278	1,55	20,6	4,7	2,45	0,98
3	Surpass HPs167	Zeonor 1420R	92,5% Dowlex 2045 + adición de 7,5% de m. m.	63,5 (2,5)	56,7%	16%	28%	278	1,40	20,6	4,7	2,23	0,89
4	Surpass HPs167	Zeonor 1420R	92,5% Dowlex 2045 + adición de 7,5% de m. m.	63,5 (2,5)	56%	16%	28%	278	1,08	20,6	4,7	1,77	0,71

MC\* - muestra comparativa

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una película multicapa colada que comprende:  
extruir una película multicapa colada con un componente de núcleo que comprende de 15 a 1.000 capas alternas de material de capa A y material de capa B, teniendo el material de capa A una temperatura de cristalización,  $T_{1c}$ ;
- 5    traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire entre una salida de tobera y un punto de contacto con rodillo;  
desplazar la película multicapa por el rodillo a una velocidad de 20 kg/h a 1.000 kg/h;  
mantener el rodillo a una temperatura de  $T_{1c} - 30\text{ °C}$  a  $T_{1c}$ ; y
- 10   formar una película multicapa colada con una capa A que tiene un espesor de 50 nm a 500 nm y una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 2,33 g por  $25,4\ \mu\text{m}^2/24\ \text{h}$  (de 0,77 a 2,33 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24\ \text{h}$ );  
caracterizado por que el espacio de aire tiene una longitud de 75 mm a 800 mm.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende extruir un componente de núcleo con polietileno de alta densidad para el material de capa A.
- 15   3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende extruir un componente de núcleo con un material de capa B que tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_{2g}$ ) que es mayor que  $T_{1c}$ .
4. El procedimiento según la reivindicación 3, donde se selecciona el material de capa B de manera que la  $T_{2g}$  sea al menos  $20\text{ °C}$  mayor que  $T_{1c}$ .
5. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende extruir un componente de núcleo con un material de capa B que tiene una temperatura de cristalización ( $T_{2c}$ ) que es mayor que  $T_{1c}$ .
- 20   6. El procedimiento según la reivindicación 5, que comprende seleccionar un material de capa B de manera que la  $T_{2c}$  sea al menos  $20\text{ °C}$  mayor que  $T_{1c}$ .
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende extruir un componente de núcleo con un polietileno de alta densidad para el material de capa A y material de capa B seleccionado del grupo consistente en un polímero de olefina cíclica, un polímero a base de propileno, un policarbonato y combinaciones de estos.
- 25   8. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende seleccionar un polímero a base de propileno para el material de capa A y un polímero de olefina cíclica para el material de capa B.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende mantener el rodillo a una temperatura superior a  $80\text{ °C}$ .
- 30   10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende traspasar la película multicapa a través de un espacio de aire que tiene una longitud de 200 mm a 500 mm.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el desplazamiento comprende poner en contacto la película multicapa con el rodillo durante una duración de 0,1 segundos a 5 segundos.
- 35   12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende coextruir capas superficiales opuestas sobre el componente de núcleo y formar una película multicapa que tiene un espesor de 25 micrómetros a 7,5 mm.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende formar una película multicapa en donde la capa A y la capa B tienen cada una un espesor medio de capa de 200 nm a 300 nm.
- 40   14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende desplazar la película multicapa por un rodillo que tiene una temperatura de  $93\text{ °C}$  a  $110\text{ °C}$ ; y formar una película multicapa con capa A que tiene un espesor de 200 nm a 300 nm y una permeabilidad efectiva a la humedad de 0,77 a 1,50 g por  $25,4\ \mu\text{m}^2/24\ \text{h}$  (de 0,77 a 1,50 g por milésima de pulgada/ $\text{m}^2/24\ \text{h}$ ).



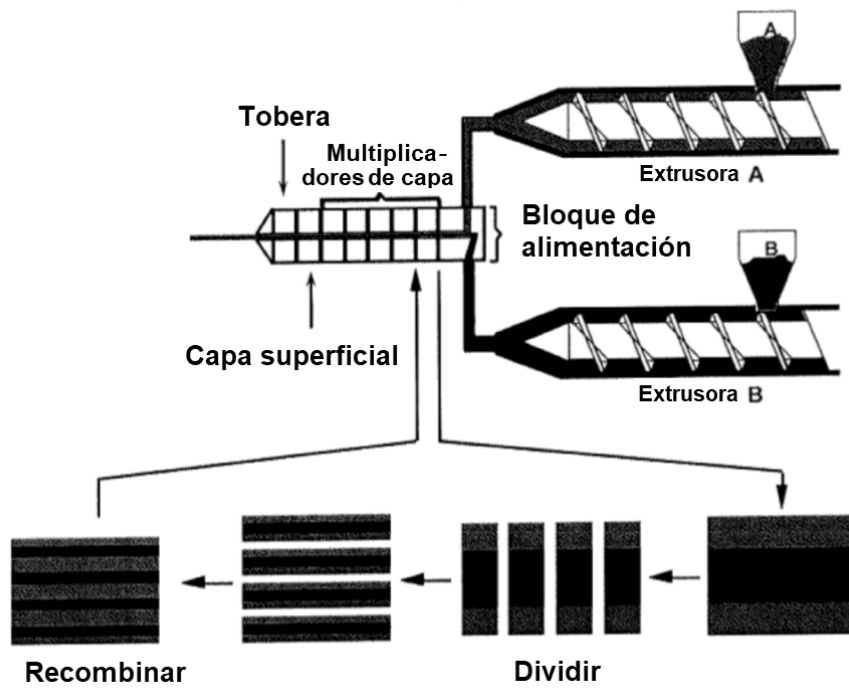


Figura 1. Disposición experimental de línea de película colada

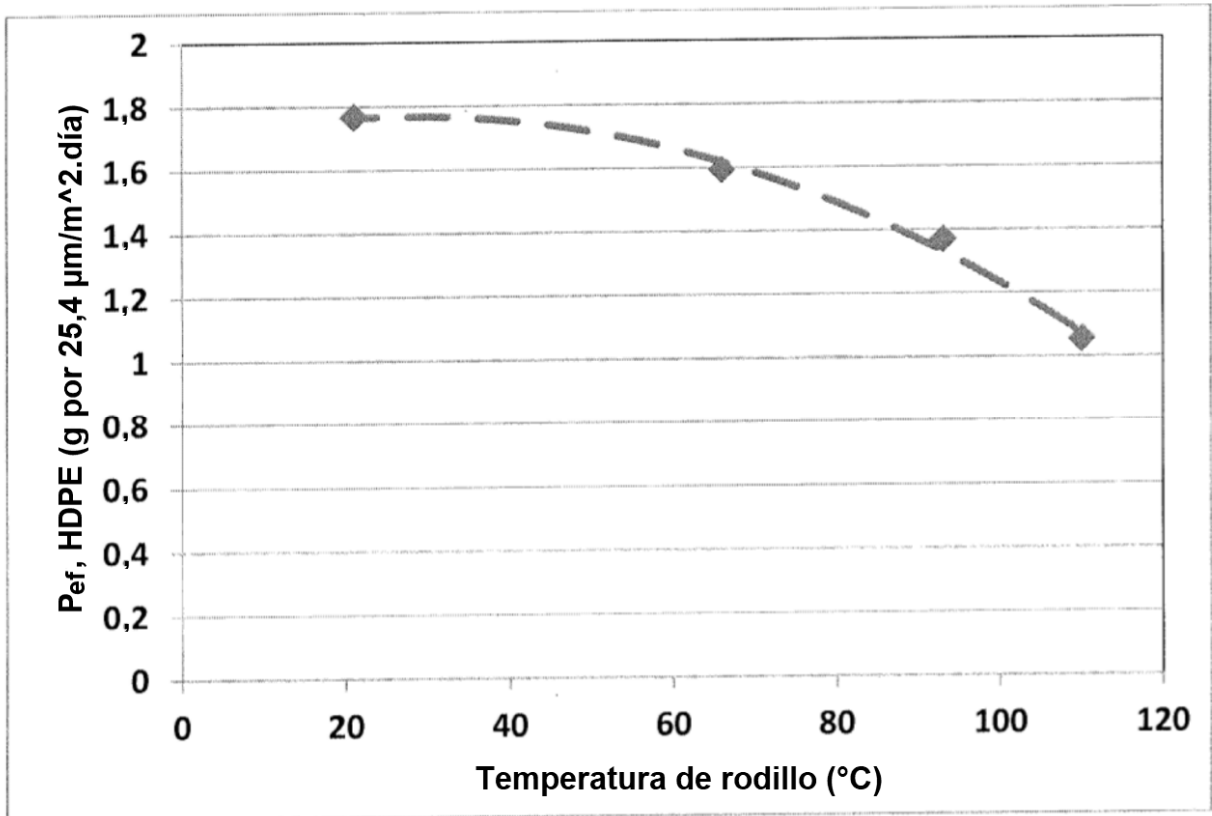


Figura 2. Permeabilidad efectiva frente a temperatura de rodillo