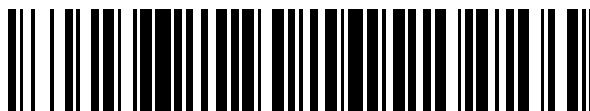


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 347 140**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2003 E 03018777 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **09.01.2013 EP 1396337**

54

Título: **Películas de envasado que contienen capas coextruídas de poliéster y nilón**

30

Prioridad:

09.09.2002 US 237949

45

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

26.04.2013

73

Titular/es:

**CURWOOD, INC. (100.0%)
2200 BADGER AVENUE
OSHKOSH, WISCONSIN 54904, US**

72

Inventor/es:

**SCHELL, THOMAS ANDREW;
POCKAT, GREGORY ROBERT y
LISCHEFSKI, ANDREW JOHN**

74

Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 347 140 T5

DESCRIPCIÓN

Películas de envasado que contienen capas coextruídas de poliéster y nilón.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a estructuras multicapa termoformables para aplicaciones como película para envasar. Particularmente, la invención se refiere a estructuras de poliéster y nilón formadas en películas de embalaje.

Estructuras multicapa de termoformación conformadas en películas flexibles se usan para envasar artículos alimenticios y medicinales, para proteger los artículos frente a contaminación y maltrato externos y para proporcionar al artículo un atractivo envase para su venta final.

10 Hay gran interés comercial en la industria del envasado por una estructura de película que proporcione una mayor resistencia mecánica, mejores propiedades ópticas y de barrera a los gases, y una termoformabilidad mejorada.

Sumario de la invención

15 La presente invención se refiere a una estructura multicapa termoformable según la reivindicación 1, que comprende una primera capa de poliéster; una segunda capa de un adhesivo; una tercera capa de nilón que consiste esencialmente, en una mezcla de nilón en el que la mezcla contiene no más de aproximadamente 29% (en peso) de nilón amorfo; y donde la primera capa, la segunda capa y la tercera capa se forman en una película flexible mediante un proceso de coextrusión. Películas que combinan diferentes capas en una única estructura pueden fabricarse por coextrusión del fundido por ranura o de soplado de burbuja simple. El proceso por matriz plana o de fundido por ranura incluye extruir un material polímero a través de una matriz sobre un rodillo frío y enrollar la película en un rodillo para su procesamiento posterior. En el proceso de coextrusión por soplado de burbuja simple, el material polímero es empujado por una matriz y alrededor de un mandril, y luego sale con forma tubular. El tubo o burbuja se expande soplando aire a través del centro del mandril hasta un espesor deseado y, después, se refrigera o se enfría rápidamente. Las películas fabricadas por el método de fundido por ranura o por el de soplado de burbuja simple, como se ha descrito anteriormente, son no orientadas en contraposición a los métodos de fabricación que inducen altos niveles de orientación en películas tales como el proceso de doble burbuja o de marco de tender.

20

25

Opcionalmente, la primera y tercera capas contactan directamente con los lados opuestos de la segunda capa.

En una realización, la primera, segunda y tercera estructura estratificada se usan para formar una película flexible de siete capas.

30 Las películas adecuadas de la presente invención pueden caracterizarse de ser no orientadas y/o de tener un porcentaje de alargamiento hasta rotura a temperatura ambiente mayor que aproximadamente 250° en cualquiera o en ambas dirección máquina (MD) y dirección transversal (TD), y/o de tener un valor de contracción por calor menor que aproximadamente 5% a 90°C (MD y TD)

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig.1 es una vista en sección transversal de una estructura multicapa que tiene tres capas de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 2 es una vista en sección transversal de una estructura multicapa que tiene siete capas de acuerdo con la presente invención.

40 La Fig. 3 es una vista en sección transversal de una estructura multicapa que tiene siete capas alternativas de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 4 es una vista en sección transversal de una estructura multicapa que tiene otras siete capas alternativas de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

45 Con referencia a los dibujos, se ha visto en la Fig. 1 una estructura 10 multicapa de tres capas que tiene una primera capa 11, una segunda capa 12, y una tercera capa 13 conformadas en una película mediante coextrusión. La primera capa 11 de la estructura multicapa 10 comprende un poliéster; una segunda capa 12 de un adhesivo; y una tercera capa 13 que comprende una mezcla de nilón en la que la tercera capa contiene no más del 29 % (en peso) de nilón amorfo.

50 En la Fig. 2 se muestra una estructura 20 multicapa de siete capas que tiene una primera capa 21, una segunda capa 22, una tercera capa 23, una cuarta capa 24, una quinta capa 25, una sexta capa 26 y una séptima capa 27. La estructura multicapa 20 puede tener una primera capa 21 que comprende poliéster, una segunda capa 22 y una

quinta capa 25, comprendiendo cada una de ellas un adhesivo; una tercera capa 23 y una quinta capa 25 que comprende una mezcla de nilón en la que la tercera capa contiene no más del 29% (en peso) de nilón amorfo; una cuarta capa 24 que comprende una barrera contra el oxígeno u, opcionalmente, un adhesivo; y una séptima capa 27 que comprende un sellante.

- 5 En la Fig. 3, se muestra una estructura 30 multicapa de siete capas que tiene una primera capa 31, una segunda capa 32, una tercera capa 33, una cuarta capa 34, una quinta capa 35, una sexta capa 36 y una séptima capa 37. La estructura 30 puede tener una primera capa que comprende poliéster; una segunda capa 32, una tercera capa 33 y una sexta capa 36, comprendiendo cada una de ellas un adhesivo; una cuarta capa 34 que comprende una mezcla de nilón en la que la tercera capa contiene no más del 29% (en peso) de nilón amorfo; una quinta capa 35 que comprende una barrera contra el oxígeno; y una séptima capa que comprende un sellante.

- 10 En la Fig. 4, se muestra una estructura 40 multicapa de siete capas que tiene una primera capa 41, una segunda capa 42, una tercera capa 43, una cuarta capa 44, una quinta capa 45, una sexta capa 46 y una séptima capa 47. La estructura 40 puede tener una primera capa 41 que comprende un poliéster; una segunda capa 42 una cuarta capa 44 y una sexta capa 46, comprendiendo cada una de ellas un adhesivo; una tercera capa 43 que comprende un homopolímero o copolímero de una poliolefina; una quinta capa de una mezcla de nilón en la que la tercera capa contiene no más del 29% (en peso) de nilón amorfo; y una séptima capa 47 que comprende un sellante.

- 15 Como aquí se utiliza, el término "poliéster" se refiere a unos homopolímeros y copolímeros sintéticos que tienen enlaces éster entre unidades de monómeros que pueden formarse por métodos de polimerización por condensación. Los polímeros de este tipo son preferiblemente poliésteres aromáticos y, más preferiblemente, homopolímeros y copolímeros de poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y mezclas de los mismos. Los poliésteres aromáticos adecuados pueden tener una viscosidad intrínseca entre 0,60 y 1,0, preferiblemente entre 0,60 y 0,80.

- 20 Con referencia a la estructura multicapa 10, la primera capa 11 proporciona una superior estabilidad dimensional a la película durante el proceso de termoformado y puede servir como una capa superficial en la estructura de la película. El espesor de la primera capa puede ser mayor que o menor que 127 μm (5 mil) o menor que 76 μm (3 mil) y está típicamente entre 6,35 μm (0,25 mil) y aproximadamente 127 μm (5 mil), preferiblemente entre aproximadamente 6,35 μm (0,25 mil) y aproximadamente 76 μm (3,0 mil). Ejemplos de poliésteres preferidos están disponibles bajo las marcas comerciales EASTAPAK® PET Polyester 9663, EASTAPAK® Polymer 9921 y EASTAR® Copolyester 6763, todos de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee, EE.UU.

- 25 La segunda capa 12 es un material adhesivo, por ejemplo seleccionado del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, especialmente copolímeros de etileno, acrilatos de alquilo tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, o ésteres vinílicos tal como etileno-acetato de vinilo, especialmente copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etileno-alfa olefina (EAO), olefina y mezclas de las mismas.

- 30 "Olefina" se usa aquí, en general, para incluir polímeros tal como polietileno, copolímeros de etileno con una pequeña cantidad de un copolímero tal como acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alfa olefina (LLDPE), polipropileno, polibuteno y otras resinas polímeras que caen dentro de la clasificación de la familia de las "olefinas".

- 35 Como aquí se utiliza, el término "modificado" se refiere a un derivado químico por ejemplo uno que tiene cualquier forma de funcionalidad anhídrido tal como anhídrido de ácido maleico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc.; injertado en un polímero, copolimerizado con un polímero o mezclado con uno o más polímeros, y se incluyen también derivados de tales funcionalidades, tal como ácidos, ésteres y sales metálicas derivadas de los mismos.

- 40 Una de las principales funciones servidas por la segunda capa 12 es una capa enlazante, es decir que une la primera capa 11 con la tercera capa 13. Preferiblemente, las capas primera y tercera contactan directamente con los lados opuestos de la segunda capa pero, opcionalmente, una o más capas adicionales pueden ser coextruidas entre la primera y la tercera capas mientras estas capas intermedias junto con la estratificación adhesiva tienen suficiente adherencia y la correspondiente resistencia a la desestratificación para el uso pretendido, por ejemplo como película termoformable. El espesor de la segunda capa está entre aproximadamente 3,75 μm (0,15 mil) y aproximadamente 127 μm (5,0 mil), preferiblemente entre aproximadamente 75 μm (0,3 mil) y aproximadamente 10 μm (0,4 mil). Ejemplos de adhesivos comercialmente disponibles adecuados se venden por Rohm and Haas, Filadelfia, Pensilvania, EE.UU. bajo la marca comercial TYMOR® 72X06; Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. de Tokio, Japón, bajo la marca comercial ADMER® SF700; y DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. bajo la marca comercial BYNEL® 41E687.

- 45 La tercera capa 13 comprende una mezcla de nilón. Nilones adecuados incluyen homopolímeros y copolímeros de nilón tal como los seleccionados del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poli(undecanolactama)), nilón 12 (poli(lauril-lactama)) y aleaciones o mezclas de los mismos.

La tercera capa comprende entre aproximadamente 100% (en peso) hasta aproximadamente 71 % (en peso) de un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (poli(caprolactama)), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poli(undecanolactama)), nilón 12 (poli(lauryl-lactama)) y aleaciones o mezclas de los mismos; mezclado entre aproximadamente 0% (en peso) y aproximadamente 29 % (en peso) de un nilón amorfo.

La convención de nomenclatura basada en una fuente genérica se usa para nombrar a los polímeros y copolímeros de nilón anteriormente mencionados. Véase, "Generic Source-Based Nomenclature For Polymers", Pure Applied Chemistry, Vol. 73, n° 9, pág. 1511-1519 (International Union of Pure and Applied Chemistry 2001).

La tercera capa tiene, típicamente, un espesor entre aproximadamente 0,5 mil y aproximadamente 4 mil y comprende, preferiblemente, entre aproximadamente 5% y, aproximadamente, 20% del espesor total de la primera, segunda y tercera capas combinadas. Ejemplos de nilón comercialmente disponibles y se venden bajo la marca comercial ULTRAMID® C35 o ULTRAMID® B36 de BASF, Mount Olive, Nueva Jersey, EE.UU., y 66 ZYTEL® 42A NC010 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. Un ejemplo comercial de un nilón amorfo se vende bajo la marca comercial SELAR® PA 3426 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.

Como aquí se utiliza, la expresión "nilón amorfo" se refiere a nilones con ausencia de una disposición tridimensional regular de las moléculas o subunidades de moléculas que se extienden en todas las distancias, que son relativamente grandes para dimensiones atómicas. Sin embargo, la regularidad de la estructura existe a escala local. Véase, "Amorphous Polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª edición, pág. 789-842 (J. Wiley & Sons, Inc. 1985). En particular, la expresión "poliamida amorfa" usada con respecto a la presente invención se refiere a un material reconocido por el experto en la técnica de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) de no tener temperatura de fusión medible (menos de 0,5 cal/g) o no tener calor de fusión medido por DSC usando la ASTM 3417-83. Tales nilones incluyen los nilones amorfos preparados a partir de reacciones de polimerización por condensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, una diamina alifática se combina con un ácido dicarboxílico aromático, o una diamina aromática se combina con un ácido dicarboxílico alifático para dar nilones amorfos adecuados.

La primera, segunda y tercera capas se combinan en una película multicapa mediante extrusión por soplado de burbuja simple o de fundido por ranura. Cuando los polímeros se extruyen en películas monocapa o multicapas usando métodos de fundido tales como el método de fundido por ranura, tienden a formar "bandas de calibre", que son tiras estrechas de extrudato grueso que pasa de forma continua en la dirección de la máquina. Las bandas de calibre se acumulan a medida que la película se enrolla en un rodillo, que acentúa las variaciones en el espesor de película y, finalmente, da como resultado una película no deseable. Por esta razón, se prefiere que la estructura multicapa de la presente invención se construya en una película multicapa mediante el método de soplado de burbuja simple. Como se usa aquí, el término "coextruido" se refiere al proceso de extrusión de dos o más materiales a través de una única matriz con dos o más orificios dispuestos de manera que los extrudatos salen y se funden juntos en una estructura de película antes de enfriarse y solidificarse, por ejemplo, mediante agua, metal frío o temple al aire. De acuerdo con la presente invención, la película preferida es no orientada.

La estructura multicapa 10 se forma en una película flexible mediante un proceso de coextrusión; y preferiblemente mediante un proceso de coextrusión por soplado de burbuja simple o de fundido por ranura, lo más preferiblemente mediante un proceso de película por soplado de burbuja simple.

De acuerdo con la presente invención, la estructura multicapa 10 con tres capas formadas en una película flexible tiene un espesor menor que 406 μm (16 mil), más preferiblemente menor que 254 μm (10 mil), y lo más preferiblemente, desde 76 μm (3 mil) a 178 μm (7 mil). En presente invención, la estructura multicapa 20 con siete capas formadas en una película flexible tiene un espesor menor que 406 μm (16 mil), más preferiblemente menor que 254 μm (10 mil), y lo más preferiblemente, desde 76 μm (3 mil) hasta 178 μm (7 mil).

Además, la estructura multicapa 10 formada en una película flexible tiene un valor de contracción por calor menor que 5% a 90°C; preferiblemente menor que 2% a 90°C medido de acuerdo con el método de Ensayo de Contracción por Calor. El Ensayo de Contracción por Calor se define por tener valores obtenidos midiendo la contracción libre a 90°C durante cinco segundos. Se cortan cuatro muestras de ensayo a 10 cm en la dirección de la máquina por 10 cm en la dirección transversal. Cada muestra se sumerge completamente durante 5 segundos en un baño de agua a 90°C (u otro líquido no reactivo especificado). Se mide la distancia entre los extremos de la muestra contraída. La diferencia de la distancia medida para la muestra contraída y para el original de 10 cm se multiplica por diez para obtener el porcentaje de contracción de la muestra en cada dirección. La contracción en la dirección máquina (M.D.) para las cuatro muestras se promedia para el valor de contracción en la dirección de la máquina de la muestra de película dada, y la contracción en la dirección transversal (T.D.) para las cuatro muestras se promedia para el valor de contracción en la dirección transversal.

También se prefiere que la estructura multicapa 10 formada en una película flexible tenga un porcentaje de alargamiento hasta rotura a temperatura ambiente mayor que aproximadamente 250 en cualquiera o en ambas

dirección máquina y dirección transversal. El porcentaje de alargamiento hasta rotura puede medirse según el procedimiento subrayado por la ASTM D-882, Método A.

De acuerdo con la presente invención, la estructura multicapa 10 puede ser formada de forma ventajosa en una película flexible que contiene menos que 500 ppm de una sal de un metal de transición seleccionado del grupo constituido por manganeso II, manganeso III, hierro II, hierro III, cobalto II, cobalto III, níquel II, níquel III, cobre I, cobre II, rodio II, rodio III, rodio IV y rutenio.

Pequeñas cantidades de aditivos tales como agentes de deslizamiento o antiadherente, pigmentos, auxiliares de proceso y similares pueden ser incluidos en cualquiera de las capas en la estructura multicapa 10 o en cualquier capa adicional añadida a esta estructura que se conforma en una película flexible.

Una característica digna de mención de las películas flexibles formadas a partir de la estructura multicapa 10 de esta invención es que proporcionan mejores propiedades ópticas, es decir, mayor brillo. El brillo puede medirse usando el método de ensayo descrito por la ASTM D-2457 a un ángulo de 45°. De acuerdo con la presente invención, la estructura multicapa 10 formada en una película tiene un valor de brillo mayor que aproximadamente 65 Unidades Hunter (HU).

La estructura multicapa 10 puede usarse sola, es decir, como una película de tres capas. Para ciertas aplicaciones de envasado, puede ser ventajoso incluir la estructura 10 de tres capas como una subestructura en una mayor película flexible multicapa. En una configuración de este tipo, la estructura 10 que incorpora una mayor película multicapa como subestructura puede poseer ventajosamente propiedades y ventajas resultantes de la estructura 10 de tres capas como se ha discutido anteriormente, pero también puede poseer propiedades y ventajas adicionales que son consecuencia de las capas adicionales.

Las estructuras de películas multicapa mayores que incorporan la estructura 10 como una subestructura pueden tener al menos una capa adicional adherida a la estructura 10 por varios métodos conocidos por los expertos en la técnica que incluyen estratificación térmica, estratificación adhesiva, revestimiento por coextrusión, y estratificación por coextrusión.

La coextrusión de fundido por ranura o de soplado de burbuja simple de la estructura 10 con capas poliméricas adicionales produce la estructura 20 multicapa. La estructura 20 multicapa formada en una película flexible incluye una cuarta capa 24 que puede comprender una barrera para los gases o un segundo adhesivo.

Cuando la estructura 20 multicapa incluye una barrera para gases como cuarta capa 24, es preferible que la barrera sea una barrera contra el oxígeno. Las barreras contra el oxígeno preferidas incluyen copolímero de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de poli(cloruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, copolímero de acrilonitrilo, y mezcla de los mismos. Una barrera contra el oxígeno más preferida es un copolímero de etileno y alcohol vinílico, que está disponible comercialmente bajo la marca comercial SOARNOL ET3803 obtenido de The Nippon Synthetic Chemical Industry Company, Ltd. (Nippon Gohsei), Osaka, Japón.

Una característica digna de mención de la película flexible formada de la estructura 20 multicapa donde la cuarta etapa 24 es una barrera contra el oxígeno es que la película exhibe excelentes propiedades barrera. La resistencia a la permeabilidad o barrera contra el oxígeno puede medirse usando el procedimiento ASTM D-3985. En consecuencia, la estructura multicapa 10 formada en una película flexible donde la cuarta etapa 24 es una barrera contra el oxígeno tiene una velocidad de transmisión de oxígeno menor que aproximadamente 15,5 cc/m² durante 24 horas a 1 atmósfera.

Cuando la estructura 20 multicapa incluye un adhesivo como cuarta capa 24, la función de la cuarta etapa 24 es unir entre sí la capa 23 y la capa 25. Materiales adecuados que pueden ser usados como adhesivos se seleccionan de un grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de acrilatos de alquilo tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo o ésteres de vinilo tal como acetato de vinilo, especialmente copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), etileno-alfaolefina (EAO), olefina y mezcla de los mismos. Adhesivos preferidos son similares a los útiles en la segunda capa y pueden incluir anhídrido y/o caucho modificado con EVA y EAO.

La estructura 20 multicapa formada en una película flexible incluye, preferiblemente, una quinta capa 25 que comprende nilón o mezcla de nilones. La quinta capa comprende un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poliundecanolactama), nilón 12 (poli(lauril-lactama)) y aleaciones o mezcla de los mismos.

Preferiblemente, la quinta capa es una mezcla de entre aproximadamente 100% (en peso) hasta aproximadamente 71% (en peso) de un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-

dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poli(undecanolactama)), nilón 12 (poli(lauril-lactama)) y aleaciones o mezcla de los mismos; y entre aproximadamente 0% (en peso) y aproximadamente 29% (en peso) de un nilón amorfo.

5 Ejemplos de nilones comercialmente disponibles se venden bajo la marca comercial ULTRAMID® C35 o ULTRAMID® B36 de BASF, Mount Olive, Nueva Jersey, EE.UU., y 66 ZYTEL® 42A NC010 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. Un ejemplo comercial de un nilón amorfo se vende bajo la marca comercial SELAR® PA 3426 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.

10 La estructura multicapa 20 formada en una película flexible puede comprender además una sexta capa 26 que es un adhesivo. La sexta capa 26 funciona como un adhesivo para unir entre sí la capa 25 y la capa 27. Materiales adecuados como adhesivo se seleccionan de un grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de acrilatos de alquilo tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo o ésteres de vinilo tal como acetato de vinilo, especialmente copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), de etileno-alfaolefina (EAO), olefina y mezcla de los mismos. Adhesivos preferidos son similares a los útiles en la segunda capa y pueden incluir anhídrido y/o caucho modificado con EVA y EAO.

15 Un ejemplo de un material comercialmente disponible se vende bajo la marca comercial BYNEL® 41E687 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. Cuando las capas están siendo estratificadas juntas como parte de la estructura que contiene la coextrusión requerida, después se adhiere el adhesivo al estratificado de una o más capas añadidas puede escogerse también a partir de adhesivos químicos tales como adhesivos de uretano o de isocianato.

20 La estructura 20 multicapa formada en una película flexible incluye preferiblemente una séptima capa 27 que comprende un sellante. Como aquí se utiliza, el término "sellante" se refiere a una capa que es termosellable por sí misma, es decir, puede unirse por fusión mediante medios de calentamiento indirecto convencionales que generan suficiente calor sobre al menos una superficie en contacto con la película para la conducción hasta la superficie contigua de contacto con la película y a la formación de una interface de unión entre ellas sin pérdida de la integridad de la película. De forma ventajosa, la interface de unión puede ser estable de forma térmicamente suficiente para impedir la fuga de gas o líquido a través de allí.

25 Ejemplos de materiales adecuados para la séptima capa 27 en la estructura 20 multicapa incluye un sellante seleccionado de un grupo constituido por un ionómero, copolímero heterogéneo de etileno-alfaolefina, un copolímero homogéneo de etileno-alfaolefina, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un copolímero de etileno y acrilato de metilo, un copolímero de etileno y propileno, un homopolímero o copolímero de polibutileno, y mezclas de los mismos.

La invención se describirá ahora de forma adicional en los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1 a 4

35 Debe comprenderse que la presente invención no se restringe a los siguientes ejemplos dentro del alcance de la invención.

40 En todos los ejemplos siguientes, todas las estructuras de película se produjeron usando un aparato y método para la coextrusión con burbuja simple. El aparato de película por soplado de burbuja simple incluye una cabeza de matriz circular de boquilla múltiple para película con soplado de burbuja a través de la cual la composición de la película se fuerza a pasar y se conforma en una burbuja cilíndrica. La burbuja se enfría bruscamente de forma inmediata, por ejemplo mediante baño de agua enfriada, superficie sólida y/o aire, y después por último se colapsa y se conforma en una película.

Ejemplo 1

45 Por Ejemplo 1, la primera capa 11 comprende aditivos de poliéster y poliéster, que se secan antes de ser mezclados juntos. El poliéster comprende un copolímero de tereftalato de poliéster que tiene una densidad informada de aproximadamente 1,27 g/cm³, una viscosidad inherente de 0,70, un brillo a 45° de 108 Unidades Hunter (HU) y está disponible bajo la marca comercial EASTAR Copolyester 6763 de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee, EE.UU. Una segunda capa 12 es una resina adhesiva que tiene una densidad de 0,941 g/cm³, un índice de fluidez del fundido de 5,0 g/10 minutos, una temperatura de ablandamiento Vicat de 48°C y está disponible bajo la marca comercial TYMOR® 72X06 de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania, EE.UU. La tercera capa 50 13 es una mezcla de nilón 6 que tiene una densidad de 1,12 g/cm³, una temperatura de fusión de 220°C, una temperatura de recristalización (medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC)) de 176°C, estando disponible bajo la marca comercial ULTRAMID® B36 de BASF Corporation, Mount Olive, Nueva Jersey, EE.UU., y un nilón amorfo que tiene una densidad de 1,19 g/cm³, una temperatura de transición vítrea de 127°C, una temperatura de flexión por calor de 455 KPa (66 psi) de 126°C y se vende bajo la marca comercial SELAR® PA 3426 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. 55

En el Ejemplo 1, de acuerdo con la presente invención, una estructura termoconformable multicapa se forma en una película por el siguiente procedimiento:

Cada capa se funde plastificada en una extrusora separada conectada a una matriz de coextrusión anular desde la cual las capas plastificadas con calor se coextruyen formando un tubo o una burbuja simple. La burbuja tiene una primera capa, una segunda capa y una tercera capa. La primera y tercera capas se unen directamente a los lados opuestos de la segunda capa central.

Para cada capa, la resina o mezcla de resinas se suministra desde una tolva en una extrusora adosada de un solo tornillo donde la resina o mezcla de resinas se plastifican y extruyen con calor a través de una matriz de coextrusión de tres capas en un tubo o en una burbuja simple. La temperatura del barril de la extrusora para la primera capa es de 500°F (260°C) y para la segunda y tercera capas es aproximadamente de 520°F (271°C). La burbuja se mantiene a una anchura de menos de 134,6 cm (53 pulgadas). La burbuja multicapa extruída se enfría contra una superficie sólida enfriada. La burbuja enfriada se aplanan por paso a través de un par de rodillos estiradores posteriores y la película resultante del Ejemplo 1 tiene un calibre medio de aproximadamente 5 mil.

Con referencia a la FIG. 1, una estructura multicapa 10 se conforma en una película de acuerdo con la presente invención que tiene las siguientes tres capas:

Capa 1: 97,5% poli(tereftalato de etileno) + 1,5% aditivo antiadherente + 1,0% agente de deslizamiento (20% del peso total de las capas 1-3).

Capa 2: Adhesivo (55% del peso total de las capas 1-3).

Capa 3: 85% nilón 6 + 15% nilón amorfo (25% del peso total de las capas 1-3).

EJEMPLOS 2-4

Por Ejemplo 2, la primera capa 21 comprende un homopolímero de tereftalato de poliéster que tiene una densidad cristalina informada de aproximadamente 1,4 g/cm³, una viscosidad inherente de 0,80, un brillo a 45° de 108 Unidades Hunter (HU) y está disponible bajo la marca comercial EASTAPAK Polymer 9921 de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee, EE.UU.

Por Ejemplo 3-4, la primera capa 21 comprendía un copolímero de tereftalato de poliéster y aditivos de poliéster, que se secan antes de ser mezclados juntos. El copolímero de tereftalato de poliéster tiene una densidad informada de aproximadamente 1,27 g/cm³, una viscosidad inherente de 0,70, un brillo a 45° de 108 Unidades Hunter (HU) y estaba disponible bajo la marca comercial EASTAR Copolyester 6763 de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee, EE.UU.

Por Ejemplo 2-4, la segunda capa 22 y la sexta capa 26 eran materiales adhesivos idénticos que tienen una densidad informada de 0,88 g/cm³, un índice de fusión a 190°C de 1,0 g/10 min. y estaba disponible bajo la marca comercial ADMER® SF700 de Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Tokio, Japón. La tercera capa 23 y la quinta capa 25 fueron mezclas idénticas de nilón 6 que tiene una densidad de 1,12 g/cm³, una temperatura de fusión de 220°C, una temperatura de recristalización (medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC)) de 176°C, estando disponible bajo la marca comercial ULTRAMID® B36 de BASF Corporation, Mount Olive, Nueva Jersey, EE.UU., y un nilón amorfo que tiene una densidad de 1,19 g/cm³, una temperatura de transición vítrea de 127°C, una temperatura de flexión con calor a 455 KPa (66 psi) de 126°C y se vende bajo la marca comercial SELAR® PA 3426 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.

Por Ejemplo 2-3, la cuarta capa 24 comprendía copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) que tiene una densidad en masa informada de 0,64-0,74 g/cm³, una densidad relativa de 1,13-1,22 g/cm³, una temperatura de fusión de 164-188°C y estaba disponible bajo la marca comercial SOARNOL® ET3803 de Nippon Synthetic Chemical Industry Company, Ltd. (Nippon Gohsei), Osaka, Japón.

En el Ejemplo 4, la cuarta capa 24 era un material adhesivo que tiene una densidad de 0,941 g/cm³, un índice de fluidez del fluido de 5,0 g/10 minutos, una temperatura de ablandamiento Vicat de 48°C, y estaba disponible bajo la marca comercial TYMOR® 72X06 de Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pensilvania, EE.UU.

Por Ejemplos 2-4, la séptima capa 27 comprende una sal de cinc parcial de copolímeros de etileno y ácido metacrílico que tiene una densidad de 0,940 g/cm³, un índice de fluidez del fundido a 190°C de 1,30 g/10 min., una temperatura de ablandamiento Vicat de 165°F (73,9°C), y estaba disponible bajo la marca comercial SURLYN® 1601 de DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, EE.UU.

En los ejemplos 2-4, una extrusora era usada para cada capa. Cada extrusora era conectada a una matriz de coextrusión anular desde la cual las resinas plastificadas en caliente eran coextruidas conformando un tubo o una burbuja que tiene siete capas.

La resina o mezcla de resinas se suministraba desde una tolva en una extrusora adosada de un solo tornillo en la que el plastificado en caliente y extruído a través de una matriz de coextrusión de siete capas en un tubo o en una

burbuja. La temperatura del barril de la extrusora para la primera capa era de aproximadamente 500°F (260°C); para la segunda capa 510°F (266°C); y para la tercera a séptima capas, aproximadamente 520°F (271°C). La burbuja se mantiene a una anchura de menos de 134,6 cm (53 pulgadas). La burbuja multicapa extruída se enfría contra una superficie sólida enfriada. La burbuja enfriada se aplanada mediante el paso a través de un par de rodillos estiradores posteriores y la película resultante del Ejemplo 2-4 tiene un calibre medio de entre 4 mil a 6 mil.

Con referencia a la FIG. 2, una estructura multicapa 20 se conformaba en una película de acuerdo con la presente invención que tiene las siguientes siete capas:

Ejemplo 2

Capa 21: Poli(tereftalato de etileno) + (20% del peso total de las capas 1-7).

Capa 22: Adhesivo (13% del peso total de las capas 1-7).

Capa 23: 85% de nilón 6 + 15% nilón amorfo (14% del peso total de las capas 1-7).

Capa 24: Barrera de oxígeno (9% del peso total de las capas 1-7).

Capa 25: 85% de nilón 6 + 15% de nilón amorfo (14% del peso total de las capas 1-7).

Capa 26: Adhesivo (12% del peso total de las capas 1-7).

Capa 27: Sellante (18% del peso total de las capas 1-7).

La película tenía un espesor total de aproximadamente 127 µm (5 mil).

Ejemplo 3

Capa 21: 98,5% de poli(tereftalato de etileno) + 1,0% de aditivo antiadherente + 0,5% de agente de deslizamiento (25% del peso total de las capas 1-7).

Capa 22: Adhesivo (11% del peso total de las capas 1-7).

Capa 23: 85% de nilón 6 + 15% de nilón amorfo (14% del peso total de las capas 1-7).

Capa 24: Barrera de oxígeno (9% del peso total de las capas 1-7).

Capa 25: 85% de poliamida 6 + 15% de poliamida amorfa (14% del peso total de las capas 1-7).

Capa 26: Adhesivo (10% del peso total de las capas 1-7).

Capa 27: Sellante (17% del peso total de las capas 1-7).

La película tenía un espesor total de aproximadamente 101,6 µm (4 mil).

Ejemplo 4

Capa 21: 97,5% de poli(tereftalato de etileno) + 1,5% de aditivo antiadherente + 1,0% de agente de deslizamiento (15% del peso total de las capas 1-7).

Capa 22: Adhesivo (11% del peso total de las capas 1-7).

Capa 23: 85% de nilón 6 + 15% de nilón amorfo (9% del peso total de las capas 1-7).

Capa 24: Adhesivo (9% del peso total de las capas 1-7).

Capa 25: 85% de nilón 6 + 15% de nilón amorfo (9% del peso total de las capas 1-7).

Capa 26: Adhesivo (21% del peso total de las capas 1-7).

Capa 27: Sellante (26% del peso total de las capas 1-7).

La película tenía un espesor total de aproximadamente 101,6 µm (4 mil).

La Tabla 1 muestra una comparación de la cantidad de alargamiento en la dirección de la máquina y en la dirección transversal de las películas que tienen diferentes espesores en una estructura de siete capas. La Tabla 2 muestra una comparación de la cantidad de encogimiento en la dirección máquina y en la dirección transversal de películas que tienen diferentes espesores en una estructura de siete capas.

Tabla 1

<u>COMPARACIÓN DE % DE ALARGAMIENTO PARA EJEMPLO 1</u>						
76,2 μm (3 mil)		127 μm (5 mil)		254 μm (10 mil)		
Máquina/Transversal		Máquina/Transversal		Máquina/Transversal		
	386,8	484,4	519,6	575,0	643,6	612,9
	469,1	434,1	516,8	529,8	630,8	600,4
	412,1	459,3	513,4	579,2	615,2	599,2
	429,3	458,7	518,9	562,3	637,1	639,0
	406,1	427,1	484,0	551,8	605,1	590,2
MEDIA	420,7	452,7	510,5	559,6	626,4	608,3

Tabla 2

<u>COMPARACIÓN DE % DE CONTRACCIÓN PARA EL EJEMPLO 1</u>		
Espesor	Dirección Máquina	Dirección Transversal
76,2 μm (3 mil)	0,0%	0,0%
127 μm (5 mil)	1,5%	0,5%
254 μm (10 mil)	1,0%	0,0%

De forma particular, se muestran y se describen varias características de la invención junto con las realizaciones ilustradas de la invención. Sin embargo, debe comprenderse que las disposiciones particulares no limitan, sino que simplemente ilustran, y de la invención se dará su interpretación más completa dentro de los términos de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura multiestratificada que comprende:
 - a) una primera capa de poliéster;
 - b) una segunda capa de un adhesivo;
 - 5 c) una tercera capa de una mezcla de nilón de entre aproximadamente 100% (en peso) hasta aproximadamente 71% (en peso) de un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poliundecanolactama),
10 nilón 12 (poli(lauril-lactama) y aleaciones o mezcla de los mismos; y entre aproximadamente 0% (en peso) hasta aproximadamente 29% (en peso) de un nilón amorfo;dicha primera capa, dicha segunda capa y dicha tercera capa se forman en forma de una película flexible mediante un proceso de coextrusión, en el que
 - 15 (i) dicha película tiene un valor de contracción por calor resultante de dicho proceso de coextrusión menor que 5% en la dirección de la máquina a 90°C y menor que 5% en la dirección transversal a 90°C medido de acuerdo con el método de Ensayo de Contracción por Calor; y
 - (ii) dicha película tiene un porcentaje de alargamiento hasta rotura a temperatura ambiente resultante de dicho proceso de coextrusión mayor que 250 en la dirección de la máquina y/o mayor que 250 en la dirección transversal medido de acuerdo con el protocolo de ensayo del Método A de la ASTM D-882.
- 20 2. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película se produce mediante una coextrusión en fundido por ranura o soplado de burbuja simple.
3. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, en la que dicha primera capa es una capa de la superficie externa de dicha película.
4. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la
25 que dicha segunda capa se adhiere directamente a dicha primera capa.
5. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha película tiene un espesor menor que 406 µm (16 mil).
6. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicha película tiene un espesor menor que 254 µm (10 mil).
- 30 7. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicha película tiene un espesor entre 76 µm (3 mil) a 178 µm (7 mil).
8. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha película tiene un valor de contracción por calor resultante de dicho proceso de coextrusión menor que 2% en la dirección de la máquina a 90°C y menor que 2% en la dirección transversal a 90°C medido de acuerdo con el
35 método de Ensayo de contracción con calor.
9. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha película contiene menos de 500 ppm de una sal de un metal de transición seleccionado del grupo constituido por manganeso II, manganeso III, hierro II, hierro III, cobalto II, cobalto III, níquel II, níquel III, cobre I, cobre II, rodio II, rodio III, rodio IV y rutenio.
- 40 10. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha película tiene un valor de brillo de más de 65 Unidades Hunter (HU) medido de acuerdo con el método de ensayo ASTM D-2457.
11. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha primera capa se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero de un éster
45 aromático, y una mezcla de los mismos.
12. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 11, en la que dicha primera capa se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero de tereftalato de etileno, naftalato de etileno y mezclas de los mismos.
13. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la
50 que dicha película comprende aditivos de proceso.

14. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilatos de alquilo, ésteres de vinilo, etileno-alfaolefinas y mezclas de los mismos.
- 5 15. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 14, en la que dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etileno-alfaolefinas y mezclas de los mismos.
- 10 16. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos una capa adicional se adhiere a dicha película mediante estratificación térmica, estratificación adhesiva, revestimiento por coextrusión, o estratificación por coextrusión.
17. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una cuarta capa de una barrera contra el oxígeno o un adhesivo.
- 15 18. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha barrera de oxígeno se selecciona del grupo constituido por un copolímero de etileno y alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilideno), copolímeros de poli(cloruro de vinilideno), poliacrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo, y mezclas de los mismos.
- 20 19. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 18, en la que dicha barrera contra el oxígeno tiene una velocidad de transición de oxígeno resultante de dicha barrera contra el oxígeno de menos que 15,5 cc/m² durante 24 horas a 1 atmósfera medido de acuerdo con el método de ensayo ASTM D-3985.
21. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 17 o con la reivindicación 18, en la que dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilatos de alquilo, ésteres de vinilo, etileno-alfa olefinas y mezclas de los mismos.
- 25 21. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 20, en la que dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, etileno-alfa olefinas y mezcla de los mismos.
22. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una quinta capa que comprende un nilón o una mezcla de nilones.
- 30 23. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 22, en la que dicha quinta capa es un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poliundecanolactama), nilón 12 (poli(lauril-lactama)) y aleaciones o mezclas de los mismos.
- 35 24. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 23, en la que dicha quinta capa es una mezcla entre aproximadamente 100% (en peso) hasta aproximadamente 71% (en peso) de un nilón seleccionado del grupo constituido por nilón 4,6 (poli(tetrametilen-adipamida)), nilón 6 (policaprolactama), nilón 6,6 (poli(hexametilen-adipamida)), nilón 6,9 (poli(hexametilen-nonanodiamida)), nilón 6,10 (poli(hexametilen-sebacamida)), nilón 6,12 (poli(hexametilen-dodecanodiamida)), nilón 6/12 (poli(caprolactama-co-dodecanodiamida)), nilón 6,6/6 (poli(hexametilen-adipamida-co-caprolactama)), nilón 11 (poliundecanolactama), nilón 12 (poli(lauril-lactama)) y aleaciones o mezclas de los mismos; y entre aproximadamente 0% (en peso) hasta aproximadamente 29% (en peso) de un nilón amorfo.
- 40 25. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una sexta capa de un adhesivo.
- 45 26. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 25, donde dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilatos de alquilo, ésteres de vinilo, etileno-alfaolefinas y mezclas de los mismos.
- 50 27. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 26, en la que dicho adhesivo se selecciona del grupo constituido por un homopolímero o copolímero, modificado o no modificado, de etileno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, etileno-alfa olefinas y mezclas de los mismos.
28. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una séptima capa de un sellante.
29. Una estructura multiestratificada de acuerdo con la reivindicación 28, en la que dicho sellante se selecciona del grupo constituido por un ionómero, un copolímero heterogéneo de etileno-alfaolefina, un copolímero homogéneo

de etileno-alfaolefina, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno-acrilato de metilo, un copolímero de etileno-propileno, un homopolímero o copolímero de polibutileno, y mezclas de los mismos.

30. Una estructura multiestratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que dicha primera capa, dicha segunda capa y dicha tercera capa forman una subestructura de una película multiestratificada mayor que está siendo coextruída.

5

FIG. 1

10

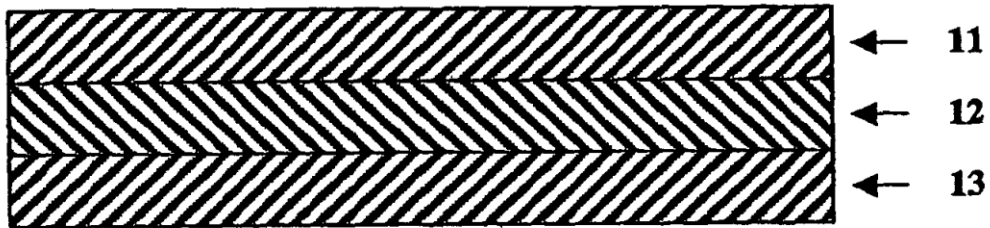


FIG. 2

20

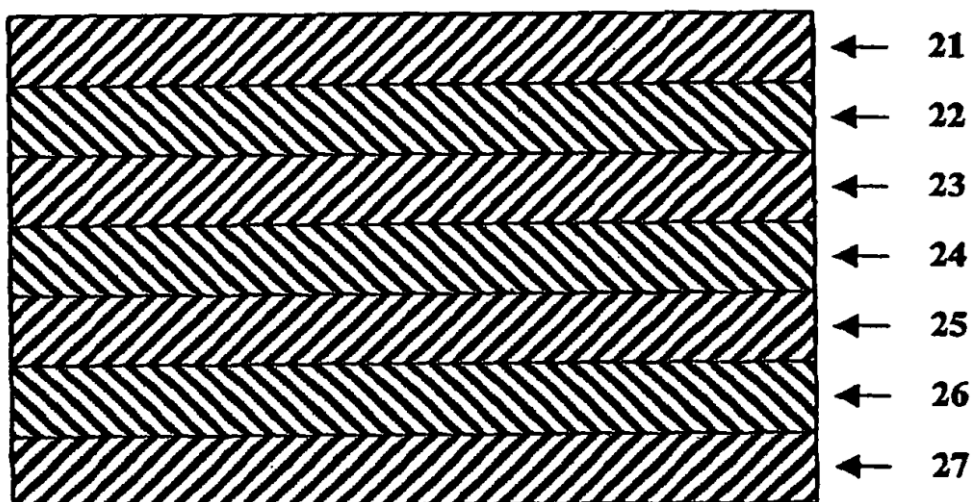


FIG. 3

30

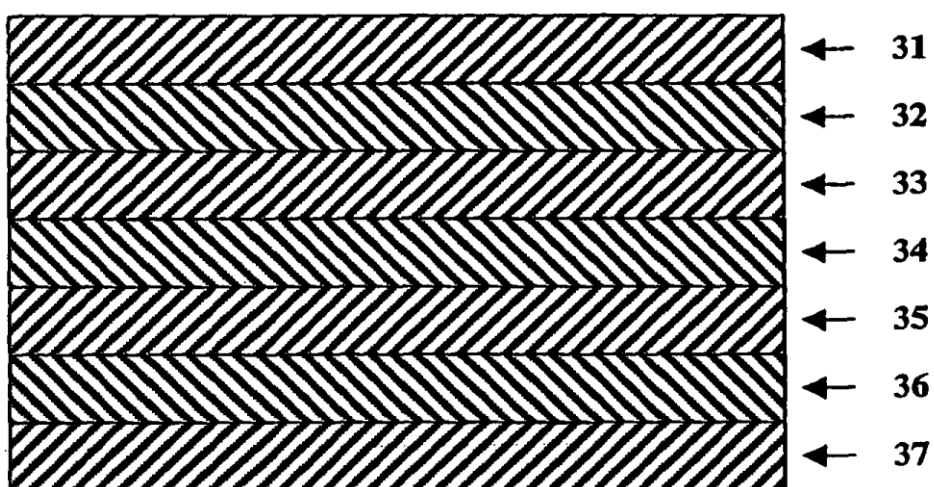


FIG. 4

40

