



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 361**

51 Int. Cl.:
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04766276 .2**
96 Fecha de presentación : **21.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1651438**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Película orientada de alto módulo de múltiples capas.**

30 Prioridad: **30.07.2003 EP 03017259**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

73 Titular/es: **CRYOVAC, Inc.**
100 Rogers Bridge Road
Duncan, South Carolina 29334, US

72 Inventor/es: **Forloni, Roberto y**
Longo, Eugenio

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 361 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película orientada de alto módulo de múltiples capas

Ámbito Técnico

5 La presente invención se refiere a una película orientada de alto módulo de múltiples capas con una primera capa externa que comprende un poliéster o copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y unas capas centrales sin poliamida o poliéster.

10 La invención también se refiere a un proceso para la fabricación de la nueva película y al uso de la nueva película en aplicaciones de empaquetado.

Técnica anterior

15 Las películas orientadas con una primera capa externa de un poliéster o copoliéster, una segunda capa externa de una poliolefina, y una capa de barrera de gases de EVOH se han descrito en la bibliografía de patentes, véase por ejemplo los documentos EP-A-476.836, WO 99/55528, WO 99/44824, WO 99/44823, EP-A-1.190.847 y WO 01/98081.

En todos esos casos, las estructuras que contienen una primera capa externa de poliéster, una segunda capa externa de poliolefina y una capa central de EVOH también contienen una capa central de poliamida o poliéster.

20 En particular, el documento EP-A-476.836 describe una película laminada orientada con una capa superficial de un poliéster, una capa central de EVOH, una capa intermedia de determinadas poliamidas y una capa de termosellado de poliolefina. En las estructuras se reivindica que debe haber presente una relación de espesor dada entre la capa externa de poliéster y la capa central de poliamida, lo que mejora la capacidad de orientación de la cinta. Las películas descritas allí se dice que tienen excelente capacidad de procesamiento en estiramiento, termosellado y propiedades de empaquetado y buena transparencia después de termoesterilización.

25 Los documentos WO 99/44824 y WO 99/44823 describen películas termocontraíbles que contienen EVOH con por lo menos cuatro capas, es decir, una primera capa externa que comprende entre otros un polietileno, una segunda capa externa que posiblemente comprende un poliéster, una capa central de EVOH y una capa central adicional de poliamida o de poliéster. Las bolsas obtenidas de las mismas pueden ser apiladas una encima de otra y se sellan al mismo tiempo y la presencia de la capa central de poliamida o de poliéster se dice que da entre otras cosas una mayor resistencia al impacto y hace que la cinta sea más fácilmente orientable.

30 Los documentos WO 99/55528, EP-A-1.190.847 y WO 01/98081 se refieren a estructuras termocontraíbles en las que además de las capas externas de poliéster y poliolefina, hay siempre presente una capa central de poliamida y, opcionalmente, también una capa central de EVOH. Estas películas se dice que cumplen diversas propiedades necesarias para un material de empaquetado, mediante, por ejemplo, un control de la tensión de termocontracción y de la termocontracción.

35 En todos los documentos anteriores el proceso descrito en realidad para la fabricación de estas películas es el proceso denominado de burbujas atrapadas. De acuerdo con esta técnica, la alimentación de polímero se extruye a través de una boquilla anular para producir un tubo grueso, llamado "cinta". Dicho tubo se temple rápidamente a la salida de la boquilla de extrusión con el fin de controlar la cristalización, a continuación se recalienta a la temperatura de orientación convenientemente seleccionada y se orienta transversalmente por inflado con un gas para ampliar su diámetro y longitudinalmente mediante el desplazamiento de los rodillos de presión que mantienen la burbuja con una velocidad diferencial.

40 Ahora se ha descubierto que es posible obtener películas orientadas biaxialmente con una primera capa externa de un poliéster o copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, y una capa central que comprende EVOH, sin necesidad de una capa central de poliamida o de poliéster, mediante la realización de la orientación biaxial de la cinta extruida al mismo tiempo mediante un bastidor tensor.

Se ha encontrado que las películas que se obtienen de este modo tienen un módulo alto en por lo menos una dirección, y por lo tanto son muy útiles para la mayoría de los sistemas de empaquetado utilizados actualmente, ya que es sabido que para una buena maquinabilidad, así como para una buena capacidad de impresión, el material de empaquetado debe ser rígido, es decir, debe tener un alto módulo.

50 Las películas de la presente invención, en particular, se caracterizan por un módulo que es superior a 6.000 kg/cm² en por lo menos una dirección.

Las películas preferidas según la presente invención tienen un módulo que es superior a 6.500 kg/cm^2 en por lo menos una dirección, y más preferidas son las películas que tienen un módulo superior a 7.000 kg/cm^2 en por lo menos una dirección.

5 También se ha encontrado que cuando se obtiene una estructura termocontraíble, es posible conjugar una alta contracción libre con una baja fuerza de contracción, particularmente en la dirección transversal. Esto sería una ventaja en todas las aplicaciones de empaquetado, cuando el producto a empaquetar sea sensible a la máxima fuerza de contracción y, en particular, pueda ser aplastado o distorsionado por las películas con una alta fuerza de contracción cuando estas películas se contraen alrededor del producto.

10 Las películas preferidas termocontraíbles según la presente invención tienen en realidad una contracción libre de por lo menos el 10% en cada dirección a 120°C y una máxima tensión de contracción en la dirección transversal, en el intervalo de temperatura de 20 a 180°C de menos de 5 kg/cm^2 , preferiblemente menos de 3 kg/cm^2 , y aún más preferiblemente menos de 1 kg/cm^2 .

Descripción de la Invención

15 Un primer objeto de la presente invención es por tanto una película termoplástica de múltiples capas orientada biaxialmente que comprende una primera capa externa que comprende un poliéster o copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, un capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y sin capas centrales de poliamida o de poliéster, dicha película tiene un módulo (evaluado según ASTM D882) superior a 6.000 kg/cm^2 , preferiblemente superior a 6.500 kg/cm^2 , y más preferiblemente superior a 7.000 kg/cm^2 , por lo menos en una dirección.

20 En una realización, la película termoplástica de múltiples capas orientada biaxialmente de la presente invención es termocontraíble y tiene una contracción libre de por lo menos el 10% en cada dirección a 120°C y una máxima tensión de contracción en la dirección transversal, en el intervalo de temperatura de 20 a 180°C , de menos de 5 kg/cm^2 , más preferiblemente menos de 3 kg/cm^2 y aún más preferiblemente menos de 1 kg/cm^2 .

25 En otra realización la película termoplástica de múltiples capas orientada biaxialmente de la presente invención es una película termoendurecible, no termocontraíble, con una contracción libre a 120°C que es $< 10\%$, preferentemente $< 5\%$, más preferiblemente $< 3\%$ en cada dirección.

30 Un segundo objeto es el proceso para la fabricación de una película del primer objeto mediante extrusión simultánea de una cinta a través de una boquilla plana seguida de orientación biaxial, con una relación de orientación generalmente comprendida entre 2:1 y 5:1 en cada dirección, por medio de un bastidor tensor, dicha etapa de orientación se sigue opcionalmente por una etapa de termoendurecimiento.

La orientación biaxial se lleva a cabo simultáneamente en ambas direcciones, mediante un bastidor tensor simultáneo.

Un tercer objeto de la presente invención es el uso de una película según el primer objeto en aplicaciones de empaquetado.

35 Modo de la invención

Definiciones

40 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "película" se utiliza en un sentido genérico para incluir una banda plástica, sin importar si se trata de una película o una hoja. Normalmente, las películas de la presente invención y utilizadas en la misma tienen un espesor de $150 \mu\text{m}$ o menos, preferiblemente tienen un espesor de $120 \mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente un espesor de $100 \mu\text{m}$ o menos, aún más preferiblemente un espesor de $75 \mu\text{m}$ o menos, y, sin embargo, aún más preferiblemente, un espesor de $60 \mu\text{m}$ o menos.

Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "capa externa" se refiere a cualquier capa de película que tenga sólo una de sus superficies principales directamente adherida a otra capa de la película.

45 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "capa interna" se refiere a cualquier capa que tenga sus dos superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "capa interior" cuando se refiere a un paquete hecho utilizando la película de múltiples capas de la invención se refiere a la capa externa de la película que está más cerca del producto envasado, en relación con las otras capas de la misma.

50 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "capa exterior" cuando se refiere a un paquete hecho utilizando la película de múltiples capas de la invención se refiere a la capa externa de la película que está más alejada del producto envasado, en relación con las otras capas de la misma.

Tal como se utiliza aquí, el término "central", y la frase de "capa central", se refiere a cualquier capa interna que tiene preferiblemente una función distinta a actuar como un adhesivo o agente compatibilizador para adherir dos capas entre sí.

5 Tal como se utiliza en esta memoria, las frases "capa de sellado", "capa de termosellado", y "capa de sellador", se refieren a una capa externa involucrada en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de la misma u otra película y/o a otro artículo que no sea una película. Con respecto a los paquetes que tienen solo sellados de tipo aleta, en oposición con los sellados de tipo solapa, la frase "capa de sellador" generalmente se refiere a la capa interior de un paquete.

10 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "capa de unión" se refiere a cualquier capa interna que tenga el propósito principal de adherir dos capas entre sí. Los polímeros preferidos para su uso en las capas de unión incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas convenientemente modificadas y sus mezclas con poliolefinas.

Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "dirección de la máquina", abreviada en esta memoria como "MD", se refiere a una dirección "a lo largo de la longitud" de la película, es decir, en la dirección de la película a medida que la película se forma durante la extrusión y/o revestimiento.

15 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "dirección transversal", abreviada en esta memoria como "TD", se refiere a una dirección a través de la película, perpendicular a la máquina o la dirección longitudinal.

Tal como se utiliza en este documento, las frases "relación de orientación" y "relación de estiramiento" se refieren al producto de la multiplicación de la extensión a la que se expande el material de película de plástico en las dos direcciones perpendiculares entre sí, es decir, la dirección de la máquina y la dirección transversal.

20 Tal como se utiliza en esta memoria, las frases "termocontraíble", "termocontracción", y similares, se refieren a la tendencia de la película a contraerse con la aplicación de calor, es decir, contraerse al ser calentada, de modo que el tamaño de la película disminuye mientras que la película está en un estado sin restricciones. Tal como se utiliza en esta memoria dicho término se refiere a películas con una contracción libre en por lo menos en una dirección, según lo medido por ASTM D 2732, de por lo menos el 10% a 120°C.

25 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, e incluye homopolímeros y copolímeros.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "homopolímero" se utiliza con referencia a un polímero resultante de la polimerización de un monómero individual, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un solo tipo de polímero, es decir, unidad repetitiva.

30 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de por lo menos dos monómeros diferentes. El término "copolímero" también incluye copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

35 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "polímero heterogéneo" se refiere a los productos de reacción de polimerización de una variación relativamente amplia en peso molecular y una variación relativamente amplia en la distribución de la composición, es decir, polímeros típicos preparados, por ejemplo, utilizando catalizadores convencionales de Ziegler-Natta. Aunque hay algunas excepciones (por ejemplo, copolímeros lineales homogéneos de etileno-a-olefina TAFMER™ producidos por Mitsui, utilizando catalizadores Ziegler-Natta), los polímeros heterogéneos normalmente contienen una variedad relativamente amplia de longitudes de cadena y porcentajes de comonómeros.

40 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "polímero homogéneo" se refiere a productos de la reacción de polimerización de distribución de peso molecular relativamente estrecha y distribución de la composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, en que los polímeros homogéneos exhiben una secuencia relativamente uniforme de comonómeros dentro de una cadena, un reflejo de la distribución de secuencias en todas las cadenas, y una similitud de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Además, los polímeros homogéneos se preparan normalmente utilizando metaloceno u otros catalizadores de tipo de un solo sitio, en lugar de utilizar catalizadores Ziegler Natta.

45
50 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "poliolefina" se refiere al polímero o copolímero resultante de la polimerización o copolimerización de monómeros de hidrocarburos alifáticos no saturados, lineales o cíclicos, rectos o ramificados, que pueden ser sustituidos o no sustituidos. Más específicamente, incluido en el término poliolefina hay homopolímeros de olefinas de formación de películas, copolímeros de olefinas, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico que se puede co-polimerizar con la olefina, por ejemplo, monómeros de vinilo. Ejemplos específicos incluyen el homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, copolímero de etileno-a-olefina, copolímero de propileno-a-olefina, copolímero de buteno-a-olefina, copolímero de

5 etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado, (por ejemplo, los copolímeros de etileno-(C1-C4)-acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, tales como por ejemplo copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, y copolímero de etileno-ácido metilacrílico), resina de ionómero, polimetilpenteno, etc.

10 Tal como se utiliza en esta memoria el término "poliolefina modificada" incluye los polímeros modificados preparados por co-polimerización del homopolímero de la olefina o copolímero de la misma con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo, tales como el anhídrido, éster o sal de metal. También se incluyen los polímeros modificados obtenidos mediante la incorporación en el homopolímero o copolímero de olefina, por mezcla, o preferentemente por injerto, de un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo, tales como el anhídrido, éster o sal de metal.

15 Tal como se utiliza en esta memoria, la frase "copolímero de etileno-a-olefina" se refiere a materiales heterogéneos tales como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, con una densidad por lo general en el intervalo de 0,915 g/cm³ a 0,930 g/cm³), polietileno lineal de densidad media (LMDPE, con una densidad por lo general en el intervalo de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³), polietileno de densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE, con una densidad por lo general inferior a 0,915 g/cm³); y polímeros homogéneos tales como resinas de copolímero homogéneo de etileno-a-olefina catalizadas con metaloceno y resinas de copolímero homogéneo de etileno-a-olefina lineal que pueden obtenerse en condiciones de catálisis homogénea, pero utilizando catalizadores Ziegler-Natta (resinas Tafmei® de Mitsui). Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de C₄ a C₁₀ a-olefina, tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, en el que las moléculas de los copolímeros comprenden largas cadenas con relativamente pocas ramas laterales de la cadena o estructuras reticuladas.

25 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "adherido", se aplica a capas de película, en términos generales se refiere a la adhesión de una primera capa a una segunda capa ya sea con o sin adhesivo, una capa de unión o cualquier otra capa entremedio, y la palabra "entre", como se aplica a una capa que se expresa que está entre otras dos capas específicas, incluye tanto la adhesión directa de la capa sujeta a las otras dos capas entre las que está, así como a la falta de adhesión directa a una o ambas de las otras dos capas entre las que está la capa sujeto, es decir, una o más capas adicionales pueden imponerse entre la capa sujeto y una o más de las capas entre las que está la capa sujeto.

30 Por el contrario, tal como se utiliza en esta memoria, la frase "directamente adherida" se define como la adherencia de la capa sujeto a la capa objeto, sin una capa de unión, adhesivo u otra capa entremedio.

35 Tal como se utiliza en esta memoria, "EVOH" se refiere a copolímero de alcohol de etileno/vinilo. EVOH incluye copolímeros de acetato de etileno/vinilo saponificados o hidrolizados, y se refiere a un copolímero de alcohol vinílico, que tiene un comonómero de etileno, y se prepara, por ejemplo, mediante hidrólisis de copolímeros de acetato vinílico. El grado de hidrólisis es preferentemente por lo menos el 50%, y más preferiblemente, por lo menos el 85%. Preferiblemente, el EVOH comprende de 28 a 48 % en moles de etileno, más preferiblemente, de 32 a 44 % en moles de etileno.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "poliamida" se refiere tanto a los homopolímeros de poliamida como a copolímeros de poliamida, también llamados copoliamidas.

40 Tal como se utiliza en esta memoria el término "co-poliamida" por otra parte identifica el producto de poliamida construido a partir de por lo menos dos materiales de partida diferentes, es decir, lactámicos, ácidos aminocarboxílicos, cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en cualquier proporción; este término por lo tanto también abarca ter-poliamidas y, en general, múltiples poliamidas.

45 Tal como se utiliza en esta memoria los términos "proporción importante" y "proporción menor" cuando se refieren a una resina como un componente de una capa, se refieren a una cantidad, respectivamente, superior al 50% en peso o inferior al 50 % en peso de dicha resina calculado sobre el peso total de la capa.

Tal como se utiliza en esta memoria los términos "capa de poliamida" o "capa de poliéster" se pretenden para hacer referencia a las capas que comprenden una proporción importante de poliamida o de poliéster, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

50 En la película de acuerdo con la presente invención, la primera capa externa, que durante el uso de la película en aplicaciones de empaquetado será la capa exterior, resistente al abuso, opcionalmente impresa, comprende un poliéster o copoliéster que forma la película. Los poliésteres y copoliésteres adecuados de formación de películas pueden ser cristalinos, semi-cristalinos o amorfos. Ya sea cristalino o semi-cristalino su punto de fusión está preferiblemente comprendido entre 100°C y 260°C, y preferiblemente es más alto, por lo menos 10°C más alto, y aún más preferiblemente por lo menos 20°C, que el punto de fusión de la resina de poliolefina de la segunda capa

- externa, con el fin de favorecer el termosellado de la película a través de dicha segunda capa externa. La Tg de los poliésteres o copoliésteres de formación de película utilizados para la primera capa externa debe ser inferior a 130°C, con el fin de permitir la orientación de la estructura extruida a temperaturas convencionales. Preferiblemente, dicha Tg estará por debajo de 110°C, más preferiblemente por debajo de 100°C, y aún más preferiblemente por debajo de 90°C.
- 5 Poliésteres y copoliésteres preferidos son los polímeros que contienen anillos aromáticos.
- Poliésteres homopoliméricos lineales convenientes incluyen, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(1,2-propileno-tereftalato), poli(etileno 2,5-dimetil-tereftalato), poli(tereftalato de butileno), poli(isoftalato de etileno), polietileno 5-t-butil-isoftalato) y poli (butileno 2,6-naftalato).
- 10 Copolímeros adecuados pueden ser los copolímeros aleatorios, es decir, esos copolímeros en los que diversos componentes se incorporan al azar en la cadena del copolímero; copolímeros alternos o con patrón, es decir esos copolímeros cuyas unidades constituyentes se encuentran con un patrón regular de sucesión a lo largo de las cadenas moleculares; o copolímeros en bloques o segmentados.
- 15 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se pueden incluir en la resina de copoliéster son el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-dimetil-tereftálico, ácido 5-t-butil isoftálico, ácido dicarboxílico de naftaleno, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido dicarboxílico de éter difenil, ácido sebácico, ácido adípico y ácido azelaico. Ejemplos de dioles que se pueden incluir en las resinas de copoliéster son glicol de etileno, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.
- 20 En el copoliéster por lo menos uno de los ácidos carboxílicos o de los dioles se utiliza en combinación de por lo menos dos especies.
- La primera capa externa también puede comprender una mezcla de por lo menos dos componentes seleccionados de forma independiente a partir de poliésteres y copoliésteres.
- Dicha capa también puede comprender proporciones menores de otros polímeros y/o copolímeros compatibles mezclados en la misma, tales como poliamidas y copoliamidas, poliuretanos y polímeros similares.
- 25 Preferiblemente sin embargo dicha primera capa externa comprenderá por lo menos un 70% en peso, más preferiblemente por lo menos un 80% en peso, y aún más preferiblemente por lo menos un 90% en peso calculado sobre la base del peso total de la capa, de uno o más poliésteres y/o uno o más copoliésteres.
- En una realización más preferida, dicha primera capa externa estará hecha esencialmente de uno o más poliésteres y/o uno o más copoliésteres.
- 30 Dicha primera capa externa también puede contener agentes nucleantes como se conoce en la técnica (véase, por ejemplo, la Tabla 1 de *Literature Review* (revisión de bibliografía) de H. Zhou disponible en la dirección de Internet www.crd.ge.com como 98CRD138). Una clase de agentes nucleantes particularmente preferidos son los compuestos inorgánicos tales como el talco, silicato, arcilla, dióxido de titanio y similares. Estos compuestos pueden ser utilizados en una cantidad inferior al 5% en peso, normalmente en una cantidad de 1 a 2% en peso del peso total de la capa. Otros agentes nucleantes preferidos son determinados polímeros compatibles, tales como
- 35 fluoropolímeros (PTFE) y los polímeros de más rápida cristalización que puede ser mezclados con el poliéster y/o copoliéster de la primera capa externa en una cantidad de hasta por ejemplo el 5-10% en peso.
- El espesor de la dicha primera capa externa será normalmente de hasta un 45% del espesor de la estructura total, preferiblemente hasta un 40%, más preferiblemente hasta el 35% del espesor total.
- 40 Normalmente, el espesor de dicha primera capa externa estará comprendido entre el 8 y el 40%, y preferiblemente entre el 10 y el 35%, del espesor total de la película.
- La segunda capa externa, que en el paquete final será la interior, capa preferentemente termosellable, comprenderá uno o varios polímeros seleccionados del grupo de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno.
- 45 Homopolímeros y copolímeros de etileno adecuados para la segunda capa externa se seleccionan del grupo consistente en homopolímeros de etileno (polietileno), copolímeros de etileno-a-olefina homogéneos o heterogéneos, copolímeros de etilenoacetato vinílico, copolímeros de etileno-(C1 -C4)acrilato o –metacrilato de alquilo, tales como los copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo y copolímeros de etileno-metacrilato de metilo,
- 50 copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico y sus mezclas en cualquier proporción.

5 Homopolímeros y copolímeros de etileno preferidos para dicha segunda capa externa son, por ejemplo el polietileno con una densidad desde $0,900 \text{ g/cm}^3$ a $0,950 \text{ g/cm}^3$, copolímeros de etileno-a-olefina heterogéneos y homogéneos con una densidad desde $0,880 \text{ g/cm}^3$ a $0,945 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente desde $0,885 \text{ g/cm}^3$ a $0,940 \text{ g/cm}^3$, aún más preferiblemente desde $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,935 \text{ g/cm}^3$, y copolímeros de etileno-acetato vinílico que comprenden del 3 al 28%, preferentemente, del 4 al 20%, más preferiblemente del 4,5 al 18% de monómero de acetato vinílico, y mezclas de los mismos.

10 Incluso homopolímero y copolímeros de etileno más preferidos para dicha segunda capa externa se seleccionan del grupo que consiste en copolímeros de etileno-a-olefina heterogéneos con una densidad desde $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,940 \text{ g/cm}^3$, copolímeros de etileno-a-olefina homogéneos con una densidad de $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,925 \text{ g/cm}^3$, copolímeros de etileno-acetato vinílico que comprenden del 4,5 al 18% de monómero de acetato vinílico, y mezclas de los mismos.

15 En una realización de la presente invención, la segunda capa externa comprende una mezcla de por lo menos dos copolímeros diferentes de etileno-a-olefina, con una densidad desde $0,890 \text{ g/cm}^3$ a $0,935 \text{ g/cm}^3$, más preferiblemente una mezcla de un copolímero homogéneo y uno heterogéneo de etileno-a-olefina, opcionalmente mezclado con copolímero de etileno-acetato vinílico.

Preferiblemente, homopolímeros o copolímeros de etileno para dicha segunda capa externa tienen un índice de fusión de 0,3 a 10 g/10min, más preferentemente de 0,5 a 8 g/10min, aún más preferiblemente de 0,8 a 7 g/10min, aún más preferiblemente de 1 a 6 g/10min (medido según ASTM D1238 -190°C, 2,16 kg).

20 Homopolímeros y copolímeros de propileno adecuados para la segunda capa externa se seleccionan del grupo que consiste en homopolímeros de propileno (polipropileno), cristalinos o muy amorfos (es decir, un polipropileno con una fracción cristalina de no más del 10% en peso) y copolímeros de propileno con hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 35% en peso de etileno y/o una (C₄-C₁₀)-a-olefina, y sus mezclas en cualquier proporción.

25 Homopolímeros y copolímeros de propileno preferidos para dicha segunda capa externa son, por ejemplo, copolímeros de propileno y polipropileno con hasta el 35% en peso de etileno y/o buteno-1, penteno-1 o hexeno-1, y mezclas de los mismos en cualquier proporción.

30 Incluso homopolímeros y copolímeros de propileno más preferidos para dicha segunda capa externa se seleccionan del grupo que consiste en polipropileno muy amorfo, copolímeros de etileno-propileno con un contenido de etileno inferior al 25% en peso, más preferiblemente inferior al 15% en peso, y aún más preferiblemente inferior al 12% en peso, copolímeros de propileno-etileno-buteno y copolímeros de propileno-buteno-etileno con un contenido total de etileno y buteno inferior al 40% en peso, preferentemente inferior al 30% en peso, y aún más preferentemente inferior al 20% en peso.

Preferiblemente, los homopolímeros o copolímeros de propileno para dicha segunda capa externa tienen un índice de fusión de 0,5 a 20 g/10min, más preferentemente de 0,8 a 12 g/10min, aún más preferiblemente de 1 a 10 g/10min (medido según ASTM D1238 - 230°C, 2,16 kg).

35 Dicha segunda capa externa puede contener también una mezcla de uno o más homopolímeros y/o copolímeros de etileno con uno o más homopolímeros y/o copolímeros de propileno, en cualquier proporción.

Preferiblemente sin embargo, dicha segunda capa externa comprenderá un homopolímero o copolímero de etileno.

40 La segunda capa externa también puede comprender una mezcla de una proporción importante de uno o más polímeros del grupo de homopolímeros y copolímeros de etileno y homopolímero y copolímeros de propileno, con una menor proporción de una o varias otras poliolefinas o poliolefinas modificadas, tales como homopolímeros de polibuteno, copolímeros de buteno-(C₅-C₁₀)-a-olefina, ionómeros, copolímeros de etileno-a-olefina con anhídrido injertado, copolímeros de etileno-acetato vinílico con anhídrido injertado, homopolímero de propileno con anhídrido injertado, copolímero de propileno con anhídrido injertado, o copolímeros de etileno-acetato vinílico con caucho modificado.

45 Dichos polímeros adicionales se pueden mezclar con los polímeros básicos de dicha segunda capa externa en una cantidad que normalmente es hasta un 40% en peso, preferiblemente hasta un 30% en peso, más preferiblemente hasta un 20% en peso, y aún más preferiblemente hasta un 10% en peso.

50 En una realización preferida, sin embargo, dicha segunda capa externa consistirá esencialmente en uno o más polímeros seleccionados del grupo de homopolímeros y copolímeros de etileno y homopolímeros y copolímeros de propileno.

El espesor de dicha segunda capa externa puede variar ampliamente dependiendo de la estructura general de la película final. Más particularmente puede variar desde 1 a 2 μm hasta el 60% o más del espesor total de la película.

Por lo general, es por lo menos el 5% del espesor total de la estructura, estando normalmente comprendida entre el 5 y el 60% del espesor total de la película.

La película según la presente invención también contiene una capa central, que actúa como una capa de barrera de gas, que comprende un copolímero de etileno- alcohol de vinilo.

5 La capa de barrera de gas - como se indica - puede comprender uno o más EVOH opcionalmente mezclados con una cantidad menor de uno o más componentes de poliamida, como se conoce en la técnica. En particular, dicha capa central comprenderá por lo menos el 70%, aún más preferiblemente por lo menos el 80%, y aún más preferiblemente por lo menos el 90% en peso de un solo EVOH o una mezcla de dos o más EVOH. Ejemplos de EVOH que bien pueden emplearse en la producción de películas según la presente invención son EVAL™ CE F151A o EVAL™ CE F101 A, comercializados por Marubeni. El posible complemento al 100% en dicha capa central de barrera de gas se hace normalmente de una o más poliamidas, ya sean alifáticas o aromáticas, por ejemplo, tales como las indicadas comúnmente como el nailon 6, nailon 66, nailon 6/66, nailon 12, nailon 6,12, nailon 6I/6T y nailon MXD6/MXDI. En este caso, una poliamida preferida es el nailon 6/12, un copolímero de caprolactama con lauro lactama, tal como GRILON™ CF 6S o GRILON™ W8361 fabricados por EMS, MXD6/MXDI una copoliamida con unidades de metaxililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico, tal como GRILON™ FE458 fabricado por EMS o una multipoliamida con monómeros de hexametilendiamina, metaxililendiamina, ácido adípico y ácido sebácico, tal como GRILON™ XE3569 fabricado por EMS. Otros plastificantes y/u otras resinas compatibles con los EVOH, como se conoce en la técnica, sin embargo pueden estar presentes como complemento o alternativa a la poliamida.

20 Como alternativa, el posible complemento al 100% en dicha capa central que contiene EVOH puede ser de uno o más plastificantes de bajo peso molecular, como por ejemplo los dioles o trioles de bajo peso molecular, por ejemplo, 1,2-propanodiol, butanodiol, propanodiol o pentanodiol que son conocidos por aumentar la capacidad de estiramiento de las resinas de EVOH.

Sin embargo, alternativamente el posible complemento al 100% se puede hacer por mezclas de poliamidas con plastificantes de bajo peso molecular.

25 En una realización más preferida sin embargo, la capa central de barrera de gas consistirá esencialmente en EVOH ya que las propiedades de barrera de gas de un EVOH al 100% son mucho más altas que las de los EVOH mezclados.

30 El espesor de dicha capa de barrera dependerá de las propiedades de barrera deseadas para la película final. Más en particular, su espesor se establecerá con el fin de proporcionar la película global de múltiples capas con la deseada tasa de transmisión de oxígeno (OTR: *Oxygen Transmission Rate*) (evaluada siguiendo el método descrito en ASTM D-3985 y utilizando un instrumento OX-TRAN de Mocon). Para las películas de barrera de gases generalmente se necesita una OTR inferior a 100, preferiblemente inferior a 80, y aún más preferiblemente inferior a $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$, cuando se mide a 23°C y 0% de humedad relativa. Normalmente, cuando se emplea EVOH como material de barrera de gas, opcionalmente mezclado con hasta un 20% en peso de una poliamida, esto se consigue con capas de barrera de 2 a 6 μm de espesor. Se puede emplear un EVOH más grueso o más fino que contiene capas sin embargo dependiendo de las propiedades de barrera requeridas y con la composición particular de dicha capa que contiene EVOH.

A diferencia de las películas de la técnica anterior, las películas según la presente invención no contienen ninguna capa central de poliamida o poliéster.

40 Pueden contener capas centrales adicionales, tales como capas "de bulto" o capas "estructurales", es decir, las capas que se pueden utilizar para mejorar la resistencia al abuso o la perforación de la película o simplemente dar el espesor deseado, capas de "contracción", es decir capas que pueden añadirse para mejorar la propiedades de contracción de la película final, cuando se desea una película termocontraíble, y/o capas de "ayuda al sellado", es decir, capas internas que se adhieren directamente a la segunda capa externa y favorecen la capacidad de termosellado de la película (como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-6.682.825 o US-A-6.063.462), que son capas de poliolefina. Preferiblemente, estas capas, si están presentes, se colocan entre la capa central que contiene EVOH y la segunda capa externa. Polímeros especialmente adecuados para cualquiera de estas capas de poliolefina son los homopolímeros y copolímeros de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad, copolímeros de etileno-acetato vinílico, polietilenos lineales de baja densidad y polietilenos lineales de muy baja densidad, opcionalmente mezclados con proporciones menores de otras poliolefinas. El espesor de estas capas adicionales, si las hay, dependerá principalmente del espesor total deseado para la película.

Otras capas que puede haber presentes en la película de múltiples capas de la invención son capas de unión o adhesivas que se emplean para adherir mejor una capa a otra en la estructura general.

55 En particular, las películas de la presente invención tendrán preferiblemente capas de unión adheridas directamente (es decir, justo al lado) a uno o ambos lados de la capa central de barrera de gas que contiene EVOH. Las capas de

unión también pueden utilizarse, cuando hay presentes capas centrales adicionales, para adherir mejor dichas capas a las capas adyacentes, por ejemplo, para la primera capa externa o la segunda capa externa.

Las capas de unión pueden incluir polímeros que tienen grupos polares injertados de modo que el polímero es capaz de la unión covalente con polímeros polares. Polímeros útiles para capas de unión incluyen copolímeros de ácido de etileno insaturados, copolímeros de éster de etileno insaturados, poliolefinas de anhídrido modificado, y sus mezclas. Polímeros preferidos para las capas de unión incluyen uno o más polímeros termoplásticos tales como copolímeros de etileno-acetato vinílico con alto contenido de acetato vinílico (por ejemplo, 18 - 28% en peso o incluso más), copolímeros de ácido de etileno (met)acrílico, homopolímeros o copolímeros de etileno, tales como el LDPE, LLDPE y VLDPE homogéneo o heterogéneo, o EVA, modificado con funcionalidades de ácidos carboxílicos o anhídridos, las mezclas de estas resinas o mezclas de cualquiera de las resinas anteriores con un homopolímero o copolímero de etileno y resinas igualmente conocidas.

Las capas de unión son de un espesor suficiente para proporcionar la función de la adhesión, como se conoce en la técnica. Sin embargo su espesor se mantiene generalmente lo más bajo posible teniendo en cuenta el alto coste de estas resinas. Normalmente serán a partir de 1, preferiblemente de 2 a 10, preferiblemente 8 μm . Mientras que las capas más delgadas que 1 μm generalmente no son suficientes para proporcionar la adherencia deseada, pueden emplearse capas de unión más gruesas de 10 μm pero sin proporcionar un nuevo aumento en las propiedades de unión.

Las capas de unión presentes en la estructura general pueden ser con una composición y/o espesor substancialmente similares o diferentes.

En una realización de la presente invención, la película tiene cinco capas, con la primera capa externa, la segunda capa externa, la capa central de barrera de gases con contenido de EVOH, una primera capa de unión que adhiere directamente dicha capa central de barrera de gases a la primera capa externa y una segunda capa de unión que adhiere directamente dicha capa central de barrera de gases a la segunda capa externa. Polímeros preferidos para el uso en dichas capas de unión son los copolímeros de etileno-acetato vinílico injertados con anhídrido o de etileno-a-olefina injertados con anhídrido que pueden mezclarse con una o más poliolefinas. Los polímeros más preferidos son los copolímeros de etileno-a-olefinas injertados con anhídrido, posiblemente mezclados con una o más poliolefinas. En una realización más preferida, dicha capas de unión tienen la misma composición.

En otra realización la película tiene de seis a ocho capas con la primera capa externa, la segunda capa externa, la capa central de barrera de gas que contiene EVOH, una primera capa de unión que adhiere directamente dicha capa central de barrera de gas a la primera capa externa, una segunda capa de unión entre dicha capa central de barrera de gas y la segunda capa externa y de una a tres capas centrales adicionales de poliolefina situadas entre la segunda capa externa y la segunda capa de unión.

En todavía otra realización la película tiene de siete a diez capas con la primera capa externa, la segunda capa externa, la capa central de barrera de gas que contiene EVOH, una primera capa de unión entre dicha capa central de barrera de gas y la primera capa externa, una segunda capa de unión entre dicha capa central de barrera de gas y la segunda capa externa, una capa central adicional de poliolefina entre la primera capa de unión y la primera capa externa, una tercera capa de unión que adhiere directamente dicha capa central adicional de poliolefina a la primera capa externa y opcionalmente de una a tres capas centrales adicionales de poliolefina situadas entre la segunda capa externa y la segunda capa de unión.

En todas las capas de la película, no sólo en las capas externas, los componentes del polímero puede contener cantidades adecuadas de aditivos normalmente incluidos en tales composiciones. Estos incluyen agentes de deslizamiento y anti-bloqueo tales como talco, ceras, sílice y similares, antioxidantes, rellenos pigmentos y colorantes, inhibidores de reticulación, potenciadores de reticulación, absorbentes de UV, agentes antiestáticos, agentes o composiciones anti-vaho y aditivos similares conocidos por los expertos en la técnica de las películas de empaquetado.

En una realización particularmente ventajosa de la presente invención, la película comprenderá por lo menos seis capas, con la primera capa externa, la segunda capa externa, la capa central de barrera de gas que contiene EVOH, una primera capa de unión entre dicha capa central de barrera de gas y la primera capa externa, una segunda capa de unión entre dicha capa central de barrera de gas y la segunda capa externa, y una capa de bulto de poliolefina situada entre la segunda capa externa y la segunda capa de unión, caracterizada por que la segunda capa externa es muy fina (pocos μm , por ejemplo, aproximadamente de 1 a 3 μm) y comprende agentes de deslizamiento y anti-bloqueo y la capa de bulto que se adhiere directamente a la misma, es una capa más gruesa que contiene aditivos anti-vaho. En una realización preferida, dicha capa de bulto comprende el mismo polímero o composición de polímero de la segunda capa externa adyacente. En el momento que la película se utiliza en aplicaciones de empaquetado estos aditivos, que se sabe que migran dentro de las capas de poliolefina, estarán presentes en la superficie externa de la segunda capa externa.

Preferiblemente, la película de la presente invención tiene un espesor total de entre aproximadamente 10 a 80 μm , más preferiblemente de 12 a 70 μm , y, aún más preferiblemente, de 14 a 60 μm .

5 La película acorde con la presente invención puede obtenerse por extrusión derretida de polímeros o mezclas de polímeros utilizados para cada capa a través de una boquilla plana, el enfriamiento rápido de la hojas de múltiples capas que sale de la boquilla de extrusión por medio de un rodillo de enfriamiento, irradiando, opcionalmente, la hoja fundida obtenida de este modo para obtener la reticulación, el recalentamiento de esta cinta plana a la temperatura de orientación convenientemente seleccionada y el estiramiento biaxial de la cinta calentada a una relación de estiramiento de por lo menos 2:1 en cada dirección, mediante un aparato tensor, estabilizando, opcionalmente, la película orientada biaxialmente obtenida por una etapa de recocido o termoendurecimiento y, finalmente, el enfriamiento de la película de múltiples capas orientada biaxialmente obtenida de este modo.

10 El estiramiento biaxial se llevará a cabo al mismo tiempo que se ha comprobado que es posible en esta forma para alcanzar relaciones de estiramiento mucho más altas, incluso cuando la capa central que contiene EVOH no comprende plastificantes, y obtener películas con un módulo superior.

15 En particular, se ha encontrado que el uso de la técnica de orientación plana simultánea en relación con una cinta de múltiples capas con una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y sin capas centrales de poliamida o poliéster, se puede llegar fácilmente a proporciones de estiramiento de 5:1 en cada dirección, incluso cuando la capa central de barrera de gas es del 100% de EVOH y se espera que también se puedan aplicar mayores relaciones de estiramiento, como por ejemplo 5,5:1, 6:1 o 6,5:1, por lo menos en una dirección, posiblemente mediante un ajuste adecuado de las condiciones de estiramiento y/o la composición de la capa central que contiene EVOH.

20 Las películas orientadas obtenidas de este modo, ya sean termocontraíbles o termoendurecibles, se caracterizan por un módulo que es superior a 6.000 kg/cm^2 en por lo menos una dirección.

25 Las películas preferidas de la presente invención tienen un módulo superior a 6.500 kg/cm^2 en por lo menos una dirección, y más preferiblemente superior a 7.000 kg/cm^2 en por lo menos una dirección. Incluso las películas más preferidas de la presente invención tienen un módulo superior a 6.000 kg/cm^2 en ambas direcciones.

30 Utilizando la técnica de estiramiento con bastidor tensor simultáneo también es posible obtener una película termocontraíble orientada biaxialmente con una tensión de contracción máxima en la dirección transversal, en el intervalo de temperaturas de 20 a 180°C, inferior a 5 kg/cm^2 . Este bajo valor de la tensión de contracción en la dirección transversal se puede obtener también con películas termocontraíbles que presentan una alta contracción libre a 120°C, por ejemplo, películas con una contracción libre total a 120°C de 40%, 50%, 60%, o incluso más.

35 Un segundo objeto de la presente invención es por tanto un proceso para la fabricación de una película termoplástica, de múltiples capas, orientada biaxialmente, que comprende una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y sin capas centrales de poliamida o de poliéster, dicho proceso comprende extrusión simultánea de las resinas de película a través de una boquilla plana y la orientación biaxial de la hoja de fundición obtenida, por medio de un bastidor tensor, de manera simultánea en las dos direcciones perpendiculares con una relación de orientación en la dirección longitudinal superior a 2:1, preferiblemente superior a 3:1 y con una relación de orientación en la dirección transversal superior a 2:1, preferiblemente superior a 3:1.

40 El proceso según la presente invención consiste en la alimentación de las extrusoras con el polímero sólido o los granos de mezcla de polímeros de las diferentes capas, el derretimiento de los granos de polímero en las extrusoras y luego el envío hacia delante de las resinas fundidas de las capas en una boquilla plana de extrusión en la que se combinan para dar la secuencia deseada. La cinta obtenida, que es preferiblemente de 0,1 mm a 2 mm de espesor, se enfría a continuación, ya sea por medio de un rodillo de enfriamiento, normalmente con la ayuda de una cortina de aire o un sistema de fijación electrostática para mantener la hoja en contacto con el rodillo de enfriamiento, o usando una cortina líquida como se describe en el documento WO-A-95/26867 en el que una capa continua y substancialmente uniforme de agua o de cualquier otro líquido de enfriamiento fluye sobre la superficie de la hoja que no hace contacto con el rodillo de enfriamiento. Sin embargo puede emplearse cualquier otro medio conocido para enfriar la banda fundida.

45 La hoja enfriada luego opcionalmente se introduce a través de una unidad de irradiación, que normalmente comprende una cámara de irradiación rodeada por un blindaje. La hoja plana de hecho, puede ser irradiada con electrones de alta energía (es decir, radiación ionizante) desde un acelerador transformador de núcleo de hierro. La irradiación se realiza para inducir la reticulación. La hoja plana se guía preferiblemente a través de la bóveda de irradiación en unos rodillos. De este modo, es posible combinar adecuadamente el número de rodillos y el recorrido de la banda desplazándose dentro de la unidad de irradiación para obtener más de una exposición de la hoja a la radiación ionizante. En una realización, la hoja se irradia a un nivel de aproximadamente 10 a aproximadamente 200

5 kGy, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 kGy, y más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 kGy, en la que la cantidad más preferida de radiación depende de los polímeros empleados y el uso final de la película. Mientras que la irradiación se lleva a cabo preferiblemente en la hoja fundida extruida justo antes de la orientación, como se describió anteriormente, también podría llevarse a cabo, de forma alternativa o adicionalmente, durante o después de la orientación.

10 La cinta opcionalmente irradiada se alimenta a continuación a la zona de precalentamiento de un aparato tensor simultáneo, con o sin un paso previo a través de un horno de calefacción por infrarrojos. La temperatura del horno en dicha zona de precalentamiento, la longitud del mismo y el tiempo dedicado por la banda en desplazamiento en dicha zona (es decir, la velocidad de la banda) se pueden variar convenientemente con el fin de llevar la hoja hasta la temperatura deseada para la orientación biaxial. En una realización preferida, la temperatura de orientación está comprendida entre 90°C y 140°C y la temperatura de la zona de precalentamiento se mantiene entre 90°C y 150°C. En dicha zona de precalentamiento la hoja se recorta, pero no se extiende todavía. A partir de entonces, la hoja resultante caliente, opcionalmente irradiada, y recortada se dirige a la zona de estiramiento del tensor simultáneo. Cualquier medio de estiramiento simultáneo puede utilizarse en dicha zona. Sin embargo, preferiblemente los recortes son impulsados a través de bucles opuestos de la estructura del tensor por medio de un motor sincrónico lineal. Una línea adecuada para el estiramiento simultáneo con tecnología de motor lineal ha sido diseñada por Brückner GmbH y la ha publicitado como línea LISIM®. Una línea alternativa para el estiramiento simultáneo de la cinta plana extruida es la línea de DMT, sobre la base de un pantógrafo, equipado con dos monorraíles separados a cada lado de la unidad de orientación. La configuración del tensor se puede variar dependiendo de las relaciones de estiramiento deseadas. Las relaciones de estiramiento que se aplican en el proceso de acuerdo con la presente invención están generalmente comprendidas entre 2:1 y 5:1 para estiramiento MD y entre 2:1 y 5:1 para estiramiento TD. Sin embargo, preferiblemente se aplican relaciones de estiramiento superiores a 2,5:1 en ambas direcciones, en donde son más preferibles relaciones de estiramiento superiores a 3:1 en ambas direcciones. La temperatura en la zona de estiramiento se mantiene cerca de la temperatura de orientación seleccionada. La película extendida se transfiere entonces en una zona que, en función de si se desea una película termocontraíble o no termocontraíble, puede ser una zona de relajación/recocido o de termoendurecimiento, calentada a una temperatura de 70 a 100°C, o de 130 a 170°C, respectivamente. Siguiendo a dicha etapa de recocido o de termoendurecido la película se transfiere a una zona de enfriamiento en la que generalmente se emplea aire ya sea refrigerado o mantenido a la temperatura ambiente, para enfriar la película. La temperatura de dicha zona de enfriamiento está comprendida normalmente entre 20 y 40°C. Al final de la línea, los bordes de la película, que fueron agarrados por los clips y no se habían orientado, se recortan y la película obtenida orientada biaxialmente, termocontraíble o termoendurecible se enrolla a continuación, con o sin corte previo de la banda de película a la anchura adecuada.

35 Para permitir el reciclaje de los bordes recortados, o por lo menos de parte de los mismos, en la extrusión simultánea puede emplearse preferiblemente una matriz de varios colectores, de modo que los bordes de la cinta extruida que serán agarrados por los clips son de un solo polímero o una composición de polímeros, normalmente, en el actual proceso, el polímero(s) de la primera capa externa.

La película orientada biaxialmente de la presente invención, cuando es termocontraíble, puede tener un % total de contracción libre (% de contracción en MD + % de contracción en TD), a 120°C, de 20 a 140%, preferiblemente de 30 a 130%, más preferiblemente de 40 a 120%, y aún más preferiblemente de 50 a 110%.

40 Como se indicó anteriormente las películas termocontraíbles orientadas biaxialmente obtenidas por el proceso según la presente invención, también se caracterizan por una máxima tensión de contracción en por lo menos la dirección transversal, en el intervalo de temperaturas de 20 a 180°C, de menos de 5 kg/cm², preferiblemente menos de 3 kg/cm², y más preferiblemente de menos de 1 kg/cm².

45 Las películas orientadas biaxialmente de la presente invención, durante el termoendurecimiento, tendrán una contracción libre, a 120°C, inferior al 10%, preferentemente inferior al 5%, más preferiblemente inferior al 3%, y aún más preferiblemente inferior al 2 %, en cada dirección.

Las películas obtenidas de este modo tienen una variación de espesor de menos del 10 por ciento, preferiblemente menos del 8 por ciento, y preferiblemente menos del 5 por ciento.

50 Las películas obtenidas de este modo pueden entonces ser sometidas a un tratamiento de descarga de corona para mejorar las características de receptividad de impresión de la superficie de la película. Tal como se utiliza en esta memoria, las frases "tratamiento de corona" y "tratamiento de descarga de corona" se refieren a someter a las superficies externas de la película a un tratamiento de descarga de corona, es decir, la ionización de un gas como el aire en las proximidades de una superficie de la película, la ionización iniciada por un alto voltaje que pasa a través de un electrodo cercano, y que provoca oxidación y otros cambios en la superficie de la película, tales como rugosidad superficial. El tratamiento de corona de los materiales poliméricos se divulga en, por ejemplo, el documento US-A-4.120.716.

Las películas obtenidas de este modo también se pueden revestir en la superficie de la segunda capa externa, por ejemplo, una composición anti-vaho, con o sin un ligante para incorporar el aditivo anti-vaho en la película; un humo líquido; una composición de transferencia de aroma; una composición antibacteriana o anti-moho; etc. como se conoce en el campo.

- 5 La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que se proporcionan con el fin de representación, y no deben interpretarse como limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Una película de cinco capas, termocontraíble con la siguiente disposición de capas (B)/(D)/(A)/(D)/(C), un espesor total de 25 μm , y una relación de espesores de 4/1/1/1/1,3 se produce con el proceso general descrito anteriormente.

10 En particular, la temperatura del rodillo de enfriamiento se mantiene a 15-25°C y la hoja extruida se fija en el rodillo de enfriamiento por medio de una cortina de aire. El espesor de la hoja fundida extruida antes de la orientación es de aproximadamente 0,4 mm y la velocidad lineal de la hoja templada es de aproximadamente 8 m/min. La hoja no se irradia. La temperatura en la zona de precalentamiento se mantiene entre aproximadamente 120 y aproximadamente 130°C. Las relaciones de estiramiento aplicadas son de 4:1 en MD y 4:1 en DM y la temperatura en la zona de estiramiento se mantiene entre aproximadamente 110 y aproximadamente 120°C. La etapa de recocado se lleva a cabo a aproximadamente 80-85°C y la etapa de enfriamiento a aproximadamente 30-35°C. Después de enfriar, los bordes de la película se recortan y la película se enrolla en un rodillo a una velocidad de aproximadamente 36 m/min.

Las resinas empleadas para las distintas capas son las siguientes:

- 20 (A) EVOH-1 (= copolímero de etileno-alcohol de vinilo que contienen 44% molar de etileno (EVAL™ E151B de Marubeni));
- (B) EAO-1 (= una mezcla de 50% en peso de un copolímero heterogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,920 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10min (Dowlex™ 2045 de Dow); 25 % en peso de un copolímero heterogéneo de etileno-octeno, con una densidad de 0,935 g/cm³ y un índice de fusión de 2,6 g/10 min (Dowlex™ SC 2108 de Dow); 15 % en peso de un copolímero homogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,902 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10 min (Affinity™ PL1850 de Dow); y 10 % en peso de una mezcla madre basada en copolímero de etileno-acetato vinílico (3,5% de contenido de acetato vinílico) con un contenido de agentes de deslizamiento (3% en peso) y anti-bloqueo (0,9% en peso));
- 25 (C) PET-1 (=PETG con Tg = 81°C (Estar 6763 de Vordian));
- 30 (D) Tie-1 (= copolímero homogéneo de etileno-a-olefina (TAFMER™ similares) con d = 0,906 g/cm³ y MFI = 1,5 g/10min, modificado con anhídrido maleico (m.p. 116°C) (ADMER™ AT1094E de Mitsui)).

El módulo de la película obtenida fue de 6.400 kg/cm² en LD y 7.000 kg/cm² en TD.

La contracción libre a 120°C fue de 43% en LD y 50% en TD.

35 La fuerza de contracción se evaluó por el método descrito anteriormente en el intervalo de temperaturas de 20 a 180°C y la máxima tensión de contracción determinada de este modo fue de 0,14 kg/cm² en TD (a 113°C) y 0,21 kg/cm² en LD (a 110°C): las muestras de las películas (2,54 cm x 14,0 cm) fueron cortadas en las direcciones longitudinal y transversal y se sujetaron entre dos mordazas, una de las cuales se conectó a una célula de carga. Las dos mordazas mantuvieron la muestra en el centro de un canal en el que un impulsor sopló aire caliente y tres termopares midieron la temperatura. La señal proporcionada por los termopares se amplificó y se envió a una salida conectada con el eje "X" de una grabadora X/Y. La señal suministrada por la célula de carga también se amplificó y se envió al eje "Y" de la grabadora X/Y. El impulsor empezó a soplar aire caliente y la fuerza liberada por la muestra se registró en gramos. A medida que la temperatura aumentaba, el perfil medido de la fuerza de contracción frente a la temperatura se dibujó en la grabadora X/Y. Cuando se alcanzó la temperatura de 180°C, el calentador se apagó, la temperatura de la muestra se redujo gradualmente y se registró el perfil de la fuerza de contracción con los gradientes de temperatura negativos (enfriamiento).

40

45

El instrumento produjo una curva de la fuerza de contracción (g) frente a la temperatura (°C); dividiendo el valor por el ancho de la muestra, se obtuvo la fuerza de contracción en kg/cm y se obtuvo una división adicional por el espesor de la muestra de la tensión de contracción, en kg/cm².

Ejemplo 2

50 Una película de cinco capas, termocontraíble con esencialmente la misma disposición de capas que en el ejemplo 1, pero con PET-2 (= PET 18696 con IV 0,71 de Vordian), que sustituye el PET-1 en la capa (C), y con una relación de espesores de 5/1/1/1/1,5 se produce por el mismo proceso descrito en el ejemplo 1, con la única diferencia de que la relación de estiramiento fue de 3:1 en la dirección longitudinal y 3,5:1 en la dirección transversal.

Se obtuvo una película con un espesor de 25 μm caracterizada por un módulo de 7.000 kg/cm^2 en LD y 9.000 kg/cm^2 en TD.

La película tuvo una contracción libre del 15% en LD y el 55% en TD a 120°C y una tensión de contracción de 0 kg/cm^2 en TD y 1,20 kg/cm^2 en LD (a 105°C)

5 **Ejemplo 3**

Una película de cinco capas, termocontraíble con la misma disposición de capas y la relación de espesores que en el ejemplo 1 se produce mediante el mismo proceso que se describe con la única diferencia de que la hoja de fundición se irradia antes de la orientación a 45 kGray por medio de una unidad de haz de exploración funcionando a 500 kV y la hoja se pasa dos veces bajo la ventana de irradiación para proporcionar una reticulación uniforme.

10 **Ejemplo 4**

El proceso del ejemplo 1 se ha repetido con la única diferencia de que en lugar de recocido a una temperatura de 85-90°C, la película orientada biaxialmente se termoendurece a una temperatura de 110-120°C, mediante la reducción de la velocidad de la línea en un 20% y permitiendo que los clips de estiramiento converjan en un 20%.

15 La película obtenida mostró un % de contracción libre total (% de contracción libre en MD + % de contracción libre en TD) a 120°C inferior a 5.

Ejemplo 5

El proceso del ejemplo 2 se ha repetido con la única diferencia de que en lugar de recocido a una temperatura de 85-90°C, la película orientada biaxialmente se termoendurece a una temperatura de 110-120°C, mediante la reducción de la velocidad de la línea en un 20% y permitiendo que los clips de estiramiento converjan en un 20%.

20 La película obtenida mostró un % de contracción libre total a 120°C inferior a 5.

Ejemplos 6-10

25 Las películas de cinco capas termocontraíbles de los ejemplos 6 a 10, con la siguiente disposición de capas (B)/(D)/(A)/(D)/(C), se han preparado substancialmente de la misma manera que el proceso general que se describe en el ejemplo 1, con las siguientes modificaciones: para la fundición por fusión se utilizó un sistema de fijación electrostática (tensión 12 kV y corriente 2mA) en lugar de la cortina de aire; las temperaturas utilizadas en las zonas precalentamiento/estiramiento/recocido fueron 100-110/95-100/95-100°C, respectivamente; y se aplicó una relajación del 5% en DM en la zona de recocido.

30 Las resinas utilizadas para las diferentes capas, el espesor de cada capa, así como las relaciones de estiramiento (SR) aplicadas y los valores de contracción a 120°C durante algunas estructuras representativas, se presentan en la siguiente Tabla 1

Tabla 1

Ej. No.	(B) (μm)	(D) (μm)	(A) (μm)	(C) (μm)	SR	% contracción MD/TD a 120°C
6	EAO-2 (18)	Tie-1 (3)*	EVOH-1 (3)	PET-3 (8)	4x4,5	25/36
7	EAO-2 (18)	Tie-1 (3)*	EVOH-1 (3)	PET-4 (8)	4x4	22/14
8	EAO-3 (7)	Tie-1 (3)*	EVOH-1 (3)	PET-5 (12)	3,3x3,5	
9	EAO-3 (7)	Tie-1 (3)*	EVOH-1 (3)	PET-5 (12)	3,3x3,8	
10	EAO-4 (9)	Tie-2 (3)*	EVOH-1 (3)	PET-5 (10)	3,3x3,8	
*Ambas capas de unión tenían el mismo espesor						

35 EAO-2 = mezcla de 90% en peso de un copolímero homogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,910 g/cm^3 y el índice de fusión de 3,5 g/10 min (Affinity™ PL1845 de Dow) y 10% en peso de una mezcla madre basada en copolímero de etileno-acetato vinílico (3,5% de contenido de acetato vinílico) que contiene agentes de deslizamiento (3% en peso) y anti-bloqueo (0,9% en peso);

40 EAO-3 = mezcla de 90% en peso de un copolímero homogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,910 g/cm^3 y el índice de fusión de 3,5 g/10 min (Affinity™ PL1845 de Dow) y 10% en peso de una mezcla madre basada en copolímero de etileno-acetato vinílico (3,5% de contenido de acetato vinílico) que contiene agentes de deslizamiento (3% en peso) y anti-bloqueo (1,5% en peso);

5 EAO-4 = mezcla de 50% en peso de un copolímero homogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,910 g/cm³ y el índice de fusión de 3,5 g/10 min (Affinity™ PL1845 por Dow) y el 50% en peso de una mezcla madre basada en copolímero heterogéneo de etileno-octeno con una densidad de 0,920 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10 min (Dowlax™ 2045 de Dow) que contiene agentes anti-bloqueo (0,7% en peso), 4% en peso de alcoholes polietoxilados (C12-C14), y 2% en peso de mono y dioleato de glicerol;

Tie 2 = copolímero de etileno-a-olefina con $d = 0,915 \text{ g/cm}^3$ y MFI = 4,5 g/10, modificado con anhídrido maleico (ADMER™ NF911 de Mitsui);

PET-3 = una mezcla de 97% en peso de PETG con Tg 81°C (Estar 6763 de Vordian) y el 3% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503);

10 PET-4 = una mezcla de 97% en peso de PET con un IV 0,71 (PET 18696 de Vordian) y el 3% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503);

PET-5 = una mezcla de 95% en peso de PET con un IV 0,71 (PET 18696 de Vordian) y el 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503);

Ejemplo 11

15 Una película de cinco capas, termocontraíble con la misma disposición de capas que en el ejemplo 7, pero con EPC-1 (una mezcla de 90% en peso de un copolímero de propileno-etileno con 3,4% de unidades de etileno, y m.p. 134°C (Eltex PKS 400 de Solvay) y 10% en peso de una mezcla madre basada en polipropileno que contiene agentes de deslizamiento (3% en peso) y anti-bloqueo (0,5% en peso)) para reemplazar el EAO-2 en la capa (B), ha sido preparada siguiendo esencialmente el mismo proceso de los ejemplos 6-10, pero utilizando relaciones de estiramiento de 3,8 x 4,2. La película mostró un % de contracción libre a 120°C, de 30 (MD) y 23 (TD).

Ejemplos 12-14

Los procesos de los ejemplos 6, 7 y 11 se han repetido con la única diferencia de que en lugar de recocido, las películas orientadas biaxialmente han sido termoendurecidas a una temperatura de 130-140°C, por reducción de la velocidad de línea en un 20% y permitiendo que los recortes de extensión converjan en un 20%.

25 Las películas obtenidas mostraron una contracción libre a 120°C $\leq 2\%$ en cada dirección.

Ejemplo 15

30 Una película de cinco capas termoendurecida, orientada biaxialmente, con la siguiente estructura EAO-3 (13 μm) / Tie-1 (3 μm) / EVOH-1 (3 μm) / Tie-1 (3 μm) / PET-5 (13 μm) ha sido preparada mediante el proceso general del ejemplo 9, pero sustituyendo la etapa de recocido por una etapa de termoendurecimiento llevada a cabo a una temperatura media de aproximadamente 160°C.

Ejemplos 16 y 17

Las películas de estos ejemplos han sido preparados como se describe en el ejemplo 15 pero sustituyendo PET-5 por PET-6 (ejemplo 16) y PET-7 (ejemplo 17), respectivamente, donde:

35 PET-6 = una mezcla de 92% en peso de PET con un IV 0,71 (PET 18696 de Vordian), 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503), y 3% en peso de una mezcla madre basada en PETG que contiene talco como agente nucleante; y

PET-7 = una mezcla de 92% en peso de PET con un IV 0,71 (PET 18696 de Vordian), 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503), y 3% en peso de un terpolímero propileno-butileno-etileno con m.p. 135°C (Adsy 5C37F de Basell) como agente nucleante;

Ejemplos 18-23

40 Películas de cinco capas, termoendurecidas, con la siguiente disposición de capas (B) (11 μm) / (D) (3 μm) / (A) (3 μm) / (D) (3 μm) / (C) (15 μm)

en las que las resinas empleadas para cada capa se reportan en la Tabla 2, han sido preparadas por el proceso del ejemplo 15, pero aplicando relaciones de estiramiento de 3,3 x 3,5.

45

Tabla 2

Ej. No.	(B)	(D)	(A)	(C)
18	EAO-3	Tie-1	EVOH-1	PET-4
19	EAO-3	Tie-2	EVOH-1	PET-4
20	EAO-3	Tie-1	EVOH-1	PET-6
21	EAO-3	Tie-1	EVOH-1	PET-8
22	EAO-3	Tie-1	EVOH-1	PET-9
23	EAO-3	Tie-1	EVOH-1	PET-10

PET-8 = una mezcla de 95% en peso de PET con un IV 0,80 (PET 9921W de Vordian) y el 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503);

- 5 PET-9 = una mezcla de 92% en peso de PET con un IV 0,80 (PET 9921W de Vordian), 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503), y 3% en peso de una mezcla madre basada en PETG que contiene talco como agente nucleante;

- 10 PET-10 = una mezcla de 92% en peso de PET con un IV 0,90 (PET 12822 de Vordian), 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y anti-bloqueo (Sukano GDC S503), y 3% en peso de una mezcla madre basada en PETG que contiene talco como agente nucleante;

Ejemplos 24-25

Las siguientes estructuras termoendurecidas han sido preparada por el mismo proceso general del ejemplo 15, pero aplicando relaciones de estiramiento de 3,5 x 4,2:

- Ej. 24 EAO-2 (16 μm) / Tie-1 (3,5 μm) / EVOH-1 (3 μm) / Tie-1 (3,5 μm) / PET-4 (14 μm)
- 15 Ej. 25 EAO-2 (13 μm) / Tie-1 (3,5 μm) / EVOH-2 (3 μm) / Tie-1 (3,5 μm) / PET-4 (14 μm)

en las que:

EVOH-2 (= copolímero de etileno-alcohol de vinilo que contiene 32% molar de etileno (EVAL™ E101B de Marubeni));

- 20 Las películas termoendurecidas de los ejemplos 15 a 25 tienen un % de contracción libre a 120°C que es <1 en cada dirección.

Ejemplo 26

La siguiente película termoendurecida ha sido preparada por el mismo proceso general del ejemplo 15, pero aplicando relaciones de estiramiento de 3,3 x 4,0

EAO-2 (24 μm) / Tie-1 (5 μm) / EVOH-1 (5 μm) / Tie-1 (5 μm) / PET-4 (21 μm)

25 Ejemplo 27

- 30 Siguiendo sustancialmente el mismo proceso descrito en el ejemplo 15 es posible preparar una película diferente a la del ejemplo 15 para la segunda capa externa (B), en la que una mezcla de 40% en peso de un terpolímero de propileno-butileno-etileno con m.p. 135°C (Adsyl 5C37F de Basell) y el 60% en peso de una mezcla madre basada en un plastómeros de etileno-a-olefina con una densidad de 0,902 g/cm³ y m.p. 99°C (Affinity PL1880 de Dow) que contiene el 4% en peso de alcoholes (C12-C14) polietoxilados y 2% en peso de mono- y di-oleato de glicerol (EAO-5) sustituye a la EAO-3.

Ejemplos 28 y 29

- 35 Siguiendo sustancialmente el mismo proceso descrito en el ejemplo 15 es posible preparar películas de seis capas con la siguiente disposición de capas (B)/(E)/(D)/(A)/(D)/(C) y la relación de espesores de 1/6/1,5/1,5/1,5/6 en el que la composición de las capas (A), (D), y (C) es como en el ejemplo 15, y

en el ejemplo 28 la capa (B) es un terpolímero de propileno-butileno-etileno con m.p. 135°C (Adsyl 5C37F de Basell) que contiene agentes de deslizamiento 3% en peso y antibloqueo 1% en peso y la capa (E) es la EAO-5 y,

5 en el ejemplo 29 la capa (B) es la EAO-2 y la capa (E) es una mezcla de 50% en peso de un copolímero homogéneo de etileno-octeno con una densidad de $0,910 \text{ g/cm}^3$ y el índice de fusión de $3,5 \text{ g/10 min}$ (Affnity™ PL1845 de Dow) y el 50% en peso de una mezcla madre basada en copolímero heterogéneo de etileno-octeno con una densidad de $0,920 \text{ g/cm}^3$ y el índice de fusión de $1,0 \text{ g/10 min}$ (Dowlex™ 2045 de Dow) que contiene el 4% en peso de alcoholes (C12-C14) polietoxilados, y 2% en peso de mono- y di-oleato de glicerol (EAO-6).

10 Las películas obtenidas según la presente invención pueden ser utilizadas en el empaquetado de productos alimenticios y no alimenticios, sensibles al oxígeno, conocidos en la técnica. Para este fin pueden utilizarse como tales en forma de una película o laminado y bien envueltos alrededor del producto o emplearse como una tapa de un recipiente adecuado, tal como una bandeja, o pueden convertirse primero en envases flexibles, tales como saquitos o bolsas, por técnicas convencionales bien conocidas por los expertos en la técnica. También se pueden acoplar o laminar a otras películas u hojas para obtener un material de empaquetado de mejor comportamiento.

15 En una realización más preferida las películas orientadas biaxialmente no termocontraíbles de la presente invención pueden emplearse convenientemente en todos aquellos procesos que realmente utilizan hojas de poliéster orientado biaxialmente (BO-PET) laminada con pegamento en una película de barrera termosellable. Si bien el comportamiento de las películas de la presente invención en estos procesos de empaquetado es por lo menos comparable al obtenido con los laminados convencionales debido a la notable rigidez de las películas de la presente invención, el proceso para su fabricación es mucho más fácil y mucho más conveniente ya que cualquier etapa de laminación puede evitarse, así como el uso de pegamento y solventes que participan en ella.

20 Aunque la invención se ha descrito en relación con las realizaciones preferidas, se entiende que pueden utilizarse modificaciones y variaciones sin apartarse de los principios y el alcance de la invención, como fácilmente entenderán los expertos en la técnica. Por consiguiente, tales modificaciones se pueden llevar a la práctica dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, que comprende una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y capas centrales sin poliamida o poliéster, dicha película tiene un módulo (evaluado de acuerdo con ASTM D882) superior a 6.000 kg/cm² en por lo menos una dirección.
2. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de la reivindicación 1 en la que la segunda capa externa comprende un homopolímero o copolímero de etileno.
- 10 3. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por un módulo que es superior a 7.000 kg/cm² en por lo menos una dirección.
4. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, que es termocontraíble y tiene una contracción libre total, a 120°C, de 20 a 140 por ciento (en la que la contracción en cada dirección se evalúa de acuerdo con la norma ASTM D2732).
- 15 5. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de la reivindicación 4, que se caracteriza por una tensión máxima de contracción en la dirección transversal, en el intervalo de temperaturas de 20 a 180°C, de menos de 5 kg/cm² (evaluado según el método de los párrafos 00125 y 00126 de la descripción).
6. La película termoplástica de varias capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, que no es termocontraíble y es termoendurecida y se caracteriza por una contracción libre a 120°C, que es <10%, en cada dirección.
- 20 7. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de la reivindicación 6, que se caracteriza por una contracción libre a 120°C, que es <3%, en cada dirección.
8. La película termoplástica de múltiples capas orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7 en la que el poliéster o copoliéster de la primera capa externa es un polímero que contiene anillo aromático.
- 25 9. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de la reivindicación 2 en la que los homopolímeros y copolímeros de etileno de la segunda capa externa se seleccionan del grupo que consiste en homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno-a-olefina homogéneos o heterogéneos, copolímeros de etileno-acetato vinílico, copolímeros de etileno-(C₁-C₄)alquil acrilato o metacrilato, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, y sus mezclas en cualquier proporción.
- 30 10. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9 que tiene cinco capas, con una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno-propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, una primera capa de unión que adhiere directamente dicha capa central de barrera de gas a la primera capa externa y una segunda capa de unión que adhiere directamente dicha capa central de barrera de gas a la segunda capa externa.
- 35 11. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9 que tiene de seis a ocho capas con una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno-propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, una primera capa de unión que adhiere directamente dicha capa que contiene EVOH y la primera capa externa, una segunda capa de unión entre dicha capa que contiene EVOH y la segunda capa externa y de una a tres capas centrales adicionales de poliolefina situadas entre la segunda capa externa y la segunda capa de unión.
- 40 12. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9 que tiene de siete a diez capas con una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno-propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, una primera capa de unión entre dicha capa central que contiene EVOH y la primera capa externa, una segunda capa de unión entre dicha capa central que contiene EVOH y la segunda capa externa, una capa central adicional de poliolefina situada entre la primera capa de unión y la primera capa externa, una tercera capa de unión que adhiere directamente dicha capa central adicional de poliolefina a la primera capa externa y opcionalmente de una a tres capas centrales adicionales de poliolefina situadas entre la segunda capa externa y la segunda capa de unión.
- 50 13. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, que comprende composiciones o agentes anti-vaho en la segunda capa externa y/o en

cualquier capa central de poliolefina, posiblemente situada entre dicha segunda capa externa y la capa que contiene EVOH.

14. La película termoplástica de múltiples capas, orientada biaxialmente, de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, que se irradia a un nivel de 10 a 200 kGy.
- 5 15. Un proceso para la fabricación de una película termoplástica, orientada biaxialmente, que comprende una primera capa externa que comprende un poliéster o un copoliéster, una segunda capa externa que comprende un homopolímero o copolímero de etileno-propileno, una capa central que comprende un copolímero de etileno-alcohol de vinilo, y sin capas centrales de poliamida o poliéster, dicha película tiene un módulo superior de 6.000 kg/cm² en por lo menos una dirección, dicho proceso comprende la extrusión simultánea de las resinas de la película a través de una boquilla plana y la orientación biaxial de la hoja de fundición obtenida
10 simultáneamente en las dos direcciones perpendiculares con una relación de orientación en la dirección longitudinal superior a 2:1 y con una relación de orientación en la dirección transversal superior a 2:1 por medio de un bastidor tensor, dicho proceso está opcionalmente seguido de una etapa de recocido o termoendurecido.
- 15 16. El proceso de la reivindicación 15 en el que las relaciones de orientación en la dirección longitudinal y en la dirección transversal son superiores a 3:1.