



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 361 505**

(51) Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04027511 .7**

(96) Fecha de presentación : **19.11.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1543956**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

(54) Título: **Películas termocontraíbles para envasado con propiedades de sellado mejoradas y artículos obtenidos a partir de ellas.**

(30) Prioridad: **16.12.2003 US 737302**

(73) Titular/es: **CURWOOD, Inc.  
2200 Badger Avenue  
Oshkosh, Wisconsin 54904, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.06.2011**

(72) Inventor/es: **Schell, Thomas Andrew y  
Pockat, Gregory Robert**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.06.2011**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Películas termocontraíbles para envasado con propiedades de sellado mejoradas y artículos obtenidos a partir de ellas.

### CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 La presente invención se refiere a películas termocontraíbles, en particular a películas termocontraíbles, multicapas, con orientación biaxial, adecuadas para usar en el envasado de productos. La presente invención también se dirige a los envases hechos con dichas películas termocontraíbles, así como a los productos envasados que usan dichas películas.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 10 Las películas de envasado termocontraíbles han encontrado muchas aplicaciones útiles en el envasado de carnes, quesos, ave y muchos otros alimentos y productos no alimenticios. Existe siempre la necesidad de películas de envasado termocontraíbles mejoradas y bolsas o bolsitas fabricadas a partir de éstas, siendo necesaria la mejora en particular con respecto a las características de sellado, calidad del envasado final o aspecto y procesabilidad con respecto a las películas multicapas.

- 15 La patente de EE.UU. nº 4.801.486 de Quacquarella et al. describe una película termocontraíble multicapas adecuada para el envasado de artículos de alimentación, en la que la película puede comprender una capa termosellable que comprende un copolímero de etileno/α-olefina.

- 20 La patente de EE.UU. nº 5.234.731 de Ferguson describe una estructura de película termocontraíble multicapas que tiene al menos 6 capas, que incluye una capa termosellable que contiene una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo y polietileno lineal de baja densidad. La película también puede incluir un primer copolímero de etileno/α-olefina en una primera capa central y un segundo copolímero de etileno/α-olefina en una segunda capa central.

- 25 La patente de EE.UU. nº 5.834.077 de Babrowicz describe películas para envasar productos que pueden tener de 4 a 20 capas, que tienen en una capa termosellable, un primer copolímero de etileno/α-olefina y en una capa exterior de la película no termosellable un segundo copolímero de etileno/α-olefina. Estas películas también pueden tener una capa interior termosellable que comprende una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo y polietileno lineal de baja densidad.

- 30 La patente de EE.UU. nº 6.437.054 de Eckstein et al. también describe películas termocontraíbles multicapas con copolímeros de etileno/α-olefina. Estas estructuras tienen 3 ó 5 capas que comprenden el mismo copolímero de etileno/α-olefina en una capa exterior o interior que en una capa interna, el mismo copolímero de etileno/α-olefina tanto en una capa exterior como en una capa interior, o el mismo copolímero de etileno/α-olefina en una capa exterior, una capa interior y una capa interna.

- 35 La patente de EE.UU. nº 6.406.763 de Wolf et al. describe películas de envasado de alimentos termocontraíbles, multicapas, útiles para formar una bolsa de pasteurización postenvasado. La película incluye al menos 3 capas: 1) una primera capa exterior formada de una composición de resina que tiene un punto de reblandecimiento Vicat de al menos 100°C, 2) una segunda capa exterior que tiene uno o más materiales brillantes termoplásticos de poliéster, copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene un índice de fluidez mayor que 1 g/10 minutos, copolímero de bloques de estireno/butadieno, y copolímero aleatorio de etileno/estireno, y 3) una o más capas interiores entre la primera y la segunda capa exteriores. Al menos una de las capas interiores incluye un copolímero de etileno/alfa-olefina.

### 40 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

- La presente invención se dirige a una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, que comprende al menos una primera capa de polímero, una segunda capa de polímero, una tercera capa de polímero y una cuarta capa de polímero. La primera capa de polímero puede incluir un primer copolímero de etileno/α-olefina en una cantidad de 50-100%, basado en el peso total con respecto a la primera capa. Preferiblemente, el primer copolímero de etileno/α-olefina es un comonómero de α-olefina que tiene entre 3-6 átomos de carbono colgantes y tiene un punto de fusión inferior a 105°C y un índice de fluidez de 6,5-34 g/10 min a 190°C. En una realización preferida de la presente invención, la primera capa de polímero puede servir como una capa termosellable de la película de envasado.

- 50 La segunda capa de polímero de la película de envasado puede incluir un segundo, polímero de etileno/α-olefina, preferiblemente, un copolímero de etileno/α-olefina que tiene un índice de fluidez inferior a 1,5 g/10 min a 190°C, un copolímero de etileno/acetato de vinilo, o una mezcla de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, es preferible que el porcentaje en peso total acumulado del primer copolímero de etileno/α-olefina en toda las capas de la película de envasado, A, y el porcentaje en peso total acumulado del

segundo copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en todas las capas de la película, B, donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la película, sean tales que las cantidades relativas de A y B cumplan la relación 2A/B ≤ 1.

La película de envasado de la presente invención incluye una tercera capa que puede comprender una barrera al oxígeno seleccionada del grupo que consiste en copolímero de etileno/alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilo),

5 poli(cloruro de vinilideno), poliamida, poliacrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o un acrilato de alquilo, o una mezcla de los mismos. Alternativamente, la tercera capa de polímero puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, preferiblemente, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un índice de fluidez inferior a 1,5 g/10 min a 190°C, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/ácido metacrílico, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo,

10 o una mezcla de los mismos.

La película de envasado multicapas de la invención incluye una cuarta capa que puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, preferiblemente, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un índice de fluidez inferior a 1,5 g/10 min a 190°C, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de ácido metacrílico, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo,

15 copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido o una mezcla de los mismos.

Alternativamente, la cuarta capa puede incluir una barrera al oxígeno seleccionada del grupo que consiste en copolímero de etileno/alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliamida, poliacrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo, o mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con la presente invención, la película de envasado multicapas tiene una contracción térmica lineal libre en la dirección de la máquina o en la dirección transversal de entre 20-100% a 85°C, medido de acuerdo con el método ASTM D-2732-96.

La película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida de la presente invención puede comprender además una quinta capa de polímero de un material seleccionado del grupo que consiste en

25 ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, preferiblemente, un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un índice de fluidez inferior a 1,5 g/10 min a 190°C, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido o mezclas de los mismos.

30 De acuerdo con la presente invención, la película de envasado multicapas puede incluir también además una sexta y una séptima capas. La sexta y la séptima capas pueden comprender cada una un material seleccionado del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, preferiblemente, un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un índice de fluidez inferior a 1,5 g/10 min a 190°C, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/ácido metacrílico, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido o una mezcla.

35 Aunque no es esencial en la práctica de esta invención, puede ser conveniente reticular una o más capas de una realización de multicapas de la película de la invención para mejorar la resistencia al abuso y/o perforación y otras características físicas. Esto se puede lograr por ejemplo mediante irradiación ionizante usando electrones de alta energía, rayos X, partículas beta y similares. La fuente de radiación puede ser cualquier generador de haces de

40 electrones que funcione en el intervalo de aproximadamente 150 kV a aproximadamente 6 MV con una potencia de salida capaz de suministrar la dosificación deseada. El voltaje se puede ajustar a niveles adecuados que pueden ser por ejemplo de 1 a 6 millones de voltios o superior o inferior. Los expertos en la técnica conocen muchos aparatos para la irradiación. Un rad es la cantidad de radiación ionizante que da como resultado la absorción de 100 erg de energía por gramo de un material radiado, independientemente de la fuente de la radiación. Un megarad son  $10^6$  rad.

45 (MR es una abreviatura para megarad). La irradiación se puede aplicar a una sola capa de la película tal como la capa exterior. Este tipo de reticulación por irradiación se describe en la patente de EE.UU. nº 3.741.253 de Brax, et al. Alternativamente, puede ser preferible irradiar la película multicapas entera, como se describe por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 4.737.391 de Lustig et al. Los expertos en la técnica reconocerán que la reticulación también

50 se puede llevar a cabo por procedimientos químicos usando peróxidos y similares. Se puede encontrar una discusión general de la reticulación en la *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Plastics, Resins, Rubbers, Fibers*, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 4, pp. 331-414 (1966). Este documento tiene un número de tarjeta en el catálogo de la biblioteca del congreso de 64-22188.

La presente invención también se dirige a un envase que comprende una película multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, como se describe en lo que antecede.

## 55 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

En los dibujos que acompañan:

La figura 1 es una vista del corte transversal de un ejemplo de una película multicapas que tiene 4 capas de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es una vista del corte transversal de un ejemplo de una película multicapas que tiene 5 capas de acuerdo con la presente invención.

- 5 La figura 3 es una vista del corte transversal de un ejemplo de una película multicapas que tiene 7 capas de acuerdo con la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Como se usa en esta memoria, "termocontraíble" se usa con referencia al cambio de dimensiones en porcentaje de una muestra de película de 10 cm x 10 cm, cuando se contrae a 85°C, llevándose a cabo la determinación cuantitativa de acuerdo con el método ASTM D-2732-96, como se expone en *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.02, pp. 368-3371 (1990). El método ASTM D-2732-96 cubre la determinación del grado de contracción térmica lineal libre a temperaturas dadas de la muestra de la película de plástico. La contracción térmica lineal libre se refiere a la reducción rápida e irreversible de la dimensión lineal en una dirección especificada que se produce en la película sometida a temperaturas elevadas en condiciones en las que la restricción para inhibir la contracción es insignificante. Normalmente se expresa como un porcentaje de la dimensión original. La película de la presente invención comprende una contracción térmica en la dirección de la máquina o dirección transversal de 20-100% a 85°C, medida de acuerdo con el método ASTM D-2732-96.

La expresión "con orientación biaxial" como se usa en esta memoria, se refiere a una película de envasado que se ha alargado en dos direcciones a temperaturas elevadas seguido de la "fijación" en la configuración alargada por enfriamiento del material reteniendo sustancialmente las dimensiones alargadas. Esta combinación de alargamiento a temperatura elevada seguida de enfriamiento produce un alineamiento de las cadenas de polímero a una configuración más paralela, mejorando así las propiedades mecánicas de la película. Tras el posterior calentamiento de la película que contiene polímero con orientación biaxial, no recocido, no restringido, a su temperatura de orientación, se produce la termocontracción casi a las dimensiones originales.

25 Como se usa en esta memoria, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. En general, las capas de una película pueden consistir esencialmente en un solo polímero, o pueden tener todavía polímeros adicionales junto con los mismos, es decir, mezclados con los mismos.

30 Como se usa en esta memoria, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término "copolímero" incluye el producto de la reacción de copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina tal como 1-hexeno. El término "copolímero" también incluye, por ejemplo, la copolimerización de una mezcla de etileno, propileno, 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Como se usa en esta memoria, un copolímero identificado en términos de una pluralidad de monómeros, p. ej., "copolímero de etileno/propileno", se refiere a un copolímero en el que cualquiera de los monómero puede copolimerizar con un porcentaje molar o en peso mayor que el otro monómero o monómeros. Sin embargo, el primer monómero listado preferiblemente polimeriza con un porcentaje en peso mayor que el segundo monómero listado.

35 Como se usa en esta memoria, la terminología que usa una "/" con respecto a la identidad química de un copolímero (p. ej., "un copolímero de etileno/propileno" o "etileno/ $\alpha$ -olefina"), identifica los comonómeros que se hacen copolimerizar para producir el copolímero.

40 Como se usa en esta memoria, la expresión "etileno/ $\alpha$ -olefina" o "EAO" se refiere a un copolímero modificado o no modificado producido por la copolimerización de etileno y una cualquiera o más  $\alpha$ -olefinas. La  $\alpha$ -olefina en la presente invención tiene entre 3-20 átomos de carbono colgantes, preferiblemente 3-12 átomos de carbono colgantes y más preferiblemente 3-6 átomos de carbono colgantes. La copolimerización del etileno y una  $\alpha$ -olefina se puede producir por catálisis heterogénea, es decir, reacciones de copolimerización con sistemas de catalizadores Ziegler-Natta, por ejemplo, haluros metálicos activados por un catalizador organometálico, es decir, cloruro de titanio, que contiene opcionalmente cloruro de magnesio, en complejo con trialquilaluminio, y se puede encontrar en patentes tales como la patente de EE.UU. nº 4.302.565 de Goeke, et al. y patente de EE.UU. nº 4.302.566 de Karol, et al. Los copolímeros de catálisis heterogénea de etileno y una  $\alpha$ -olefina pueden incluir polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, y polietileno de ultra baja densidad. Estos copolímeros de este tipo están disponibles, por ejemplo, en The Dow Chemical Company, de Midland, MI., EE.UU. y se venden con la marca registrada de resinas DOWLEX™.

45 Además, la copolimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina también se puede producir por catálisis homogénea, por ejemplo, reacciones de copolimerización con sistemas de catálisis de metaloceno que incluyen catalizadores de geometría limitada, es decir, complejos de metal de transición y monociclopentadienilo, enseñados en la patente de EE.UU. nº 5.026.798, de Canich. Los copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina de catálisis homogénea pueden incluir polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina modificados o no modificados que tienen un comonómero de  $\alpha$ -olefina de cadena larga ramificado (8-20 átomos de carbono colgantes) disponible en The Dow Chemical Company, conocidos como

resinas AFFINITY™ y ATTANE™, copolímeros lineales TAFMER™ que se pueden obtener en la Mitsui Petrochemical Corporation de Tokio, Japón y copolímeros de etileno/α-olefina modificados o no modificados que tienen un comonómero de α-olefina de cadena corta ramificado (3-6 átomos de carbono colgantes) conocidos como resinas EXACT™ que se pueden obtener en la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU.

- 5 En general, los copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea se pueden caracterizar por uno o más métodos conocidos para el experto en la técnica, tales como la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ), índice de la anchura de la distribución de las composiciones (CDBI), intervalo de punto de fusión estrecho y comportamiento de un solo punto de fusión. La distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ), conocida también como "polidispersidad", se puede determinar por cromatografía de permeabilidad en gel (GPC), en la que  $M_w$  se define como el peso molecular medio ponderado y  $M_n$  se define como el peso molecular medio numérico. La determinación del peso molecular de los polímeros y copolímeros se puede medir como se indica en el método ASTM D-3593-80. Los copolímeros de etileno/α-olefina de la presente invención pueden ser copolímeros de catálisis homogénea de etileno y una α-olefina que pueden tener una  $M_w/M_n$  inferior a 2,7, más preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 2,5; todavía más preferiblemente, de aproximadamente 1,9 a 2,3. El índice de la anchura de la distribución de la composición (CDBI) de los copolímeros de catálisis homogénea de etileno y una α-olefina en general será mayor que aproximadamente 70%. Esto contrasta con los copolímeros de catálisis heterogénea de etileno y una α-olefina que pueden tener un índice de la anchura de la distribución de la composición en general inferior a 55%. El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonómero dentro del 50 por ciento (es decir, más o menos 50%) de la mediana del contenido molar de comonómero total. El índice de la anchura de la distribución de la composición (CDBI) se puede determinar por la técnica de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) como describen Wild, et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, p. 441 (1982) y patente de EE.UU. nº 4.798.081. De acuerdo con la presente invención, la primera capa incluye un primer copolímero de etileno/α-olefina que tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 0,05-2,7 determinado por el método descrito por ASTM D-3593-80.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

Los copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea de la presente invención pueden tener un índice de fluidez de 0,85-100 g/10 min. La primera capa de la película de la invención comprende al menos un primer copolímero de etileno/α-olefina que tiene un índice de fluidez de 6,5-34 g/10 min. La segunda capa de la película de la invención comprende un segundo copolímero de etileno/α-olefina que tiene un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min. El índice de fluidez se mide de acuerdo con el método de ensayo indicado en ASTM D-1238, en condiciones de 190°C/2,16 kg.

Como se usa en esta memoria, la frase "capa exterior de la película" se refiere a cualquier capa de la película, de una película multicapas, que tiene menos de dos de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

Como se usa en esta memoria, la frase "capa interior de la película" se refiere a cualquier capa, de una película multicapas, que tiene ambas superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

Como se usa en esta memoria, las frases "capa termosellable" o "capa sellante" se refiere a cualquier capa, de una película multicapas, en la que la capa está implicada en el sellado de la película consigo misma, otra capa de película de la misma o de otra película y/o otro artículo que no es una película. La capa termosellable de la presente invención es capaz de unir por fusión por medios indirectos convencionales que generan suficiente calor en al menos una de las superficies de contacto de la película para la conducción a la superficie de contacto de la película contigua y formación de una interfase unida entre estas sin pérdida de la integridad de la película. Ventajosamente, la interfase unida debe ser suficientemente estable térmicamente para prevenir el escape de gas o líquido a través de esta.

Como se usa en esta memoria, la expresión "capa de barrera al oxígeno" se refiere a una capa polimérica que tiene materiales que controlarán la permeabilidad al oxígeno de la película entera. Para aplicaciones de envasado de alimentos perecederos, las tasas de permeabilidad o transmisión de oxígeno ( $O_2$ ) deben minimizarse convenientemente. Se requiere que las películas típicas tengan tasas de transmisión de  $O_2$  inferiores a aproximadamente 20  $cm^3/m^2$  durante un periodo de 24 horas a 1 atmósfera, humedad relativa de 0% y 23°C, preferiblemente inferior a 15  $cm^3/m^2$ , más preferiblemente inferior a 10  $cm^3/m^2$ . La transmisión de oxígeno se puede medir de acuerdo con el método ASTM D-3985-81. Estos requisitos se puede cumplir mediante numerosos materiales barrera al oxígeno conocidos en al menos una capa de una película, por ejemplo, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo,

copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo, o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, se usan copolímeros de etileno/alcohol vinílico como una barrera al oxígeno, más preferiblemente, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo. Se prefiere en particular el uso de una mezcla de cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno/metacrilato en la presente invención, puesto que proporcionan la ventaja de no decolorar la película al irradiarla.

Como se usa en esta memoria, la frase "capa de ligado" se refiere a cualquier capa de la película que tiene el propósito principal de adherir dos capas entre sí. La capa de ligado puede comprender cualquier polímero, copolímero o mezcla de polímeros que tengan un grupo polar en los mismos, o cualquier otro polímero, copolímero o mezcla de polímeros que proporcionen suficiente adhesión entre capas a las capas adyacentes que comprenden otros polímeros no adherentes. Los materiales adecuados para usar como capas de ligado en la presente invención comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido, o una mezcla de los mismos.

Como se usa en esta memoria, la expresión "modificado por anhídrido" se refiere a cualquier forma de función anhídrido, tal como el anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, etc., ya sea copolimerizado con un monómero que contiene anhídrido con un segundo monómero diferente, injertado en un polímero o copolímero, o mezclado con uno o más polímeros, e incluye derivados de dichas funciones, tales como ácidos, ésteres y sales de metales derivados de los mismos.

Como se usa en esta memoria, "capa de abuso" se refiere a cualquier capa de una película multicapas que sirve para resistir la abrasión, perforación y otras causas potenciales de reducción de la integridad del envase, así como causas potenciales de reducción de la calidad del aspecto del envase.

Las películas multicapas de la presente invención se pueden hacer por cualquier procedimiento de formación de películas conocido y adecuado, p. ej., moldeado o soplado por una boquilla anular o plana, y preferiblemente se coextruye completamente. Como se usa en esta memoria, el término "coextruido" se refiere al procedimiento de extruir dos o más materiales a través de una sola boquilla con dos o más orificios dispuestos de modo que los extruidos se combinan y fusionan entre sí en una estructura laminar antes del enfriamiento y solidificación. La película de la presente invención se puede preparar en general a partir de resinas secas que se funden en una extrusora y se pasan por una boquilla para formar el material de película primario, lo más habitualmente en forma de un tubo. Se puede usar el bien conocido procedimiento de "doble burbuja" o burbuja atrapada de dos etapas, para preparar las películas de envasado de la presente invención.

Se describe una realización del procedimiento de doble burbuja en la patente de EE.UU. nº 3.456.044 de Pahlke. En el procedimiento de doble burbuja de Pahlke se extruye un tubo primario, se enfria, se vuelve a calentar y el tubo se estira simultáneamente en la dirección de la máquina operando mediante rodillos prensadores espaciados longitudinalmente a diferentes velocidades, y en la dirección transversal mediante el inflado con aire en el interior del tubo. Las relaciones de estiramiento adecuadas son de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, siendo preferidas relaciones de aproximadamente 3 a aproximadamente 5. En las películas multicapas de la presente invención, todas las capas se coextruyeron simultáneamente, se enfriaron por agua, rodillo de metal enfriado o se templaron al aire, y después se volvieron a calentar para la orientación biaxial.

Salvo que se indique lo contrario, las resinas usadas en la presente invención en general están disponibles en el comercio en forma de pelets, y como se reconoce en general en la técnica, se pueden mezclar en fundido o mezclar mecánicamente por métodos conocidos, usando equipos disponibles en el comercio que incluyen tambores, agitadores o mezcladoras. También, si se desea, se pueden incorporar aditivos conocidos, tales como adyuvantes de procesamiento, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo y pigmentos, y mezclas de los mismos, en la película mediante mezclamiento antes de la extrusión. Las resinas y cualquier aditivo se introducen en una extrusora en la que las resinas se plastifican fundidas por calentamiento y después se transfieren a una boquilla de extrusión (o coextrusión) para la formación en un tubo. Las temperaturas de la extrusora y la boquilla en general dependerán de la resina particular o las mezclas que contienen resinas que se están procesando y en general se conocen en la técnica los intervalos de temperatura adecuados para resinas disponibles en el comercio, o se proporcionan en boletines técnicos disponibles para los fabricantes de resinas. Las temperaturas de procesamiento pueden variar dependiendo de otros parámetros de procesamiento elegidos.

En la práctica de esta invención, puede ser conveniente irradiar una capa o más o la película entera para producir la reticulación de al menos una capa de la película, para mejorar la resistencia al abuso y/o perforación y otras características físicas de la película. La reticulación es la reacción predominante que se produce al irradiar muchos polímeros y da como resultado la formación de enlaces carbono-carbono entre cadenas de polímeros. La reticulación se puede llevar a cabo, por ejemplo, por irradiación usando electrones de alta energía, rayos gamma, partículas beta y similares. La fuente de radiación puede ser cualquier generador de haces de electrones que funcione en un intervalo de aproximadamente 150 kV a aproximadamente 6 MV con una potencia de salida capaz de suministrar la dosificación deseada. El voltaje se puede ajustar a niveles adecuados que pueden ser por ejemplo de 1 a 6 millones de voltios o superior o inferior. Los expertos en la técnica conocen muchos aparatos para irradiar películas.

Preferiblemente, la película se irradia a un nivel de 2-12 MRad, más preferiblemente 2-5 MRad. La cantidad más preferida de radiación depende de la película y de su uso final.

Un método para determinar el grado de "reticulación" o la cantidad de radiación absorbida por un material es medir el contenido de gel de acuerdo con el método ASTM D-2765-01. El contenido de gel corresponde a la extensión relativa de reticulación en un material polimérico que se ha irradiado. El contenido de gel se expresa como un porcentaje relativo (en peso) del polímero que ha formado enlaces carbono-carbono insolubles entre el polímero. Si se desea irradiar la presente invención, entonces al menos una capa de la película de envasado multicapas tiene un contenido de gel no inferior a 5%, preferiblemente, no inferior a 10%, y más preferiblemente no inferior a 20%.

Preferiblemente, la película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de la presente invención, puede tener cualquier espesor de película total deseado, y preferiblemente el espesor puede estar en el intervalo de 25,4-254 µm, más preferiblemente 50,8-127 µm, los más preferiblemente 50,8-76,2 µm.

La presente invención ahora se describirá de forma más completa en los sucesivo con referencia a los dibujos que acompañan, en los que se muestran realizaciones preferidas de la invención. Sin embargo, esta invención se puede realizar de muchas formas diferentes y no debe considerarse limitada a las realizaciones expuestas en esta memoria; más bien, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción esté detallada y completa y transmita completamente el alcance de la invención a los expertos en la materia. Los números iguales se refieren a elementos iguales en todas partes.

Ahora en relación a la figura 1, la película 10 representa un ejemplo de una realización de 4 capas de la presente invención. La película 10 se representa con una primera capa 11 que es una primera capa exterior de la película y sirve como una capa sellante, una segunda capa 12 que es una capa interior de la película y funciona como una capa de ligado para unir la primera capa 11 a la tercera capa 13, la tercera capa 13 que también es una capa interior de la película y sirve como una capa de barrera al oxígeno, y la cuarta capa 14 que puede ser una segunda capa exterior de la película que funciona como una capa de abuso.

La primera capa 11 incluye un primer copolímero de etileno/α-olefina de catálisis homogénea que incluye una α-olefina que tiene 3-6 átomos de carbono colgantes (EAO-1). La capa 11 comprende un copolímero de etileno/α-olefina que tiene un punto de fusión inferior a 105°C, una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 0,05-2,7, y un índice de fluidez de 6,5-34 g/10 min a 190°C. El primer copolímero de etileno/α-olefina puede estar presente en la capa 11 en una cantidad de 50-100% basado en el peso total de la primera capa 11. Un ejemplo de un copolímero de etileno/α-olefina disponible en el comercio que incluye una α-olefina que tiene 3-6 átomos de carbono colgantes y presenta las características deseadas descritas antes, es EXACT™ 3139 proporcionada por la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU.

Las capas 12 y 14 de la película 10 comprenden cada una dos copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-2 y EAO-3), todos con un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C y un copolímero de etilenoacetato de vinilo (EVA). Los ejemplos disponibles en el comercio de copolímero de etileno/α-olefina con el índice de fluidez deseado son EXACT™ 4053 y SLP-9523, ambos suministrado por la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU. Un ejemplo de copolímero de etilenoacetato de vinilo (EVA) disponible en el comercio es ESCORENE™ ULTRA de la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU.

La capa 13 de la película 10 comprende un material de barrera al oxígeno de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo (PVDC).

Ahora en relación a la figura 2, la película 20 representa un ejemplo de una realización de 5 capas de acuerdo con la presente invención. La película 20 se representa con una primera capa 21 que es una primera capa exterior de la película y sirve como una capa sellante, una segunda capa 22 es una capa interior de la película y funciona como una primera capa de ligado para unir la primera capa 21 a la tercera capa 23, la tercera capa 23 también es una capa interior de la película y sirve como una capa de barrera al oxígeno, la cuarta capa 24 es una capa interior de la película y funciona como una segunda capa de ligado para unir la tercera capa 23 a la quinta capa 25 y la quinta capa 25 es una segunda capa exterior de la película que funciona como una capa de abuso.

La capa 21 comprende un primer copolímero de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-1), un copolímero de etileno/α-olefina que incluye una α-olefina que tiene 3-6 átomos de carbono colgantes, un punto de fusión inferior a 105°C, una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 0,05-2,7, y un índice de fluidez de 6,5-34 g/10 min a 190°C.

El primer copolímero de etileno/α-olefina puede estar presente en la capa 21 en una cantidad de 50-100% basado en el peso total de la primera capa 21. Un ejemplo de un copolímero de etileno/α-olefina disponible en el comercio que incluye una α-olefina que tiene 3-6 átomos de carbono colgantes y presenta las características deseadas descritas antes, es EXACT™ 3139 proporcionada por la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU.

Las capas 22 y 24 comprenden cada una tres copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-2, EAO-3 y EAO-4), todos con un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C, copolímero de etilenoacetato de vinilo (EVA), copolímero de etilenoacetato de vinilo injertado con anhídrido, copolímero de etileno/α-olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido o una mezcla de los mismos. Los ejemplos disponibles

en el comercio de copolímero de etileno/α-olefina con el índice de fluidez deseado incluyen SLP-9523, suministrado por la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU., AFFINITY™ VP 8770 proporcionado por The Dow Chemical Company, y PLEXAR™ PX 3080 suministrado por la Equistar Chemical Company.

5 La capa 23 de la película 20 comprende un material de barrera al oxígeno de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo (PVDC).

Mientras que la capa 25 incluye dos segundos copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-2 y EAO-3) que tienen todos un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C, y un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA).

10 Ahora en relación a la figura 3, la película 30 representa un ejemplo de una realización de 7 capas de la presente invención. La película 30 incluye una primera capa 31 que es una primera capa exterior de la película y sirve como una capa sellante, una segunda capa 32 que es una capa interior de la película y funciona como una capa de carga, una tercera capa 33 que también es una capa interior de la película y sirve como una capa de ligado para unir la segunda capa 32 a la cuarta capa 34, una cuarta capa 34 que es una capa interior de la película y funciona como una capa de barrera al oxígeno, una quinta capa 35 que es una segunda capa de ligado y sirve para unir la cuarta capa 34 a la sexta capa 36, una sexta capa 36 que es una capa interior de la película que funciona como una capa de abuso.

15 La capa 31 incluye un primer copolímero de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-1) que incluye una α-olefina que tiene 3-6 átomos de carbono colgantes y tiene características idénticas a las descritas en lo que antecede para la capa 11 de la película 10 o la capa 21 de la película 20.

20 Las capas 32, 36 y 37 comprenden cada una dos segundos copolímeros de etileno/α-olefina de catálisis homogénea (EAO-2 y EAO-3) todos con un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C y un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA). Los ejemplos disponibles en el comercio de copolímero de etileno/α-olefina con el índice de fluidez deseado son EXACT™ 4053 y SLP-9523, ambos suministrados por la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU. Un ejemplo de un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) disponible en el comercio es ESCORENE™ ULTRA de la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU.

25 Las capas 33 y 35 incluyen cada una un copolímero de etileno/metacrilato (EMA) que está disponible en el comercio en la Eastman Chemical Company.

30 Mientras que la capa 34 de la película 30 comprende un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo (PVDC), y una mezcla de los mismos.

35 Aunque se ha mostrado y descrito una realización específica de la presente invención, será evidente que se pueden hacer muchas modificaciones en la misma sin separarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, la invención no está limitada por la descripción anterior, sino que solo está limitada por el alcance de las reivindicaciones adjuntas a la misma. Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, etc., son en peso.

### Ejemplos

Los materiales usados para las composiciones de las capas en las Películas nº 10, 10', 20 y 30 en las tablas I, II, III y IV, se identifican a continuación:

40 EAO-1 es un copolímero de etileno/hexeno que tiene una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 7,5 g/10 min, y un punto de fusión de 95°C, obtenido de la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU. y vendido con la marca registrada EXACT™ 3139.

45 EAO-2 es un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 0,888 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 2,2 g/10 min, y un punto de fusión de 70°C, obtenido de la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU. y vendido con la marca registrada EXACT™ 4053.

50 EAO-3 es un copolímero de etileno/octeno de ultra baja densidad que tiene una densidad de 0,912 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min, y un punto de fusión de 123°C, obtenido de la Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU. y vendido con el número experimental XU61520.01.

EAO-4 es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad de 0,885 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 1,0 g/10 min, y un punto de fusión de 74°C, obtenido de la Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU. y vendido con la marca registrada AFFINITY™ VP 8770.

EAO-5 es un copolímero de polietileno lineal de baja densidad modificado por anhídrido que tiene una densidad de 0,910 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 1,8 g/10 min, obtenido de la Equistar Chemical Company, Houston, TX, EE.UU. y vendido con la marca registrada PLEXAR® PX 3080.

EAO-6 es un copolímero de etileno/octeno de ultra baja densidad que tiene una densidad de 0,905 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 0,8 g/10 min, y un punto de fusión de 123°C, obtenido de la Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU. y vendido con la marca registrada ATTANE™ 4203.

5 EAO-7 es un copolímero de etileno/octeno de ultra baja densidad que tiene una densidad de 0,912 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 0,5 g/10 min, y un punto de fusión de 123°C, obtenido de la Dow Chemical Company, Midland, MI, EE.UU. y vendido con el número experimental XU61509.32.

EVA es un copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un contenido de vinilo de 10,5% (en peso), una densidad de 0,932 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 0,2 g/10 min, y un punto de fusión de 96°C, que se obtiene de la ExxonMobil Chemical Company de Houston, TX, EE.UU. y vendido con la marca registrada ESCORENE™ ULTRA.

10 La mezcla de PVDC es una mezcla disponible en el comercio de 15% (en peso) de copolímero de cloruro de vinilideno/metacrilato y 85% (en peso) de copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.798.751 de Schuetz, que se incorpora en esta memoria por referencia en su totalidad.

15 EMA es un copolímero de etileno/metacrilato que tiene un contenido de acrilato de metilo de 22% (en peso), una densidad de 0,948 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 2,0 g/10 min, y un punto de fusión de 93°C, que se obtiene de la Eastman Chemical Company de Kingsport, TN, EE.UU. y vendido con el nombre comercial EMAC + SP1330.

20 Una realización preferida de la presente invención tiene una estructura física, en términos del número de capas, espesor de las capas, disposición de las capas, y una composición química en términos de los diferentes polímeros, etc., presentes en cada capa, como se expone en la siguiente tabla I. La película se denomina en esta memoria "Película 10" como se ilustra en la vista esquemática del corte transversal en la figura 1 y es un ejemplo de una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la presente invención, que tiene una estructura de 4 capas.

TABLA I

Características de la película nº 10			
Denominación de la capa en la fig. 1	Función de la capa	Composición de la capa	Espesor de la capa
11	Sellante	90% EAO-1	20%
		10% Aditivos	
12	Ligado	37% EVA	42%
		33% EAO-2	
		24% EAO-3	
		6% Aditivos	
13	Barrera al O <sub>2</sub>	100% mezcla de PVDC	10,5%
14	Abuso	40% EVA	7,5%
		33% EAO-2	
		25% EAO-3	
		2% Aditivos	

En la tabla I, el espesor total de la película de la Película nº 10 era aproximadamente 50,8 µm.

25 Una segunda realización preferida, denominada "Película 10" en esta memoria como se expone en la tabla II, se ilustra en la vista esquemática del corte transversal en la figura 1, y es un ejemplo alternativo de una estructura de 4 capas de la presente invención.

TABLA II

Características de la película nº 10			
Denominación de la capa en la fig. 1	Función de la capa	Composición de la capa	Espesor de la capa
11'	Sellante	94% EAO-1 6% Aditivos	20,0%
12'	Ligado	71% EAO-6 23% EVA 6% Aditivos	37,0%
13'	Barrera al O <sub>2</sub>	100% mezcla de PVDC	17,7%
14'	Abuso	70% EAO-6 27% EVA 3% Aditivos	25,3%

En la tabla II, el espesor total de la película de la Película nº 10 era aproximadamente 50,8 µm.

Una tercera realización preferida de la presente invención es un ejemplo de una estructura de 5 capas, denominada "Película 20", que se ilustra en la vista esquemática del corte transversal en la figura 2, y se expone en la tabla III.

TABLA III

Características de la película nº 20			
Denominación de la capa en la fig. 2	Función de la capa	Composición de la capa	Espesor de la capa
21	Sellante	94% EAO-1 6% Aditivos	15%
22	Ligado	48% EAO-4 30% EAO-5 19% EAO-7 4% Aditivos	46,5%
23	Barrera al O <sub>2</sub>	100% mezcla de PVDC	10,5%
24	Ligado	49% EAO-4 30% EAO-5 19% EAO-7 2% Aditivos	20,5%
25	Abuso	40% EVA 33% EAO-2 25% EAO-7 2% Aditivos	7,5%

5 En la tabla III, el espesor total de la película de la Película nº 20 era aproximadamente 50,8 µm.

Una cuarta realización preferida de la presente invención es un ejemplo de una estructura de 7 capas, denominada

"Película 30" que se ilustra en la vista esquemática del corte transversal en la figura 3, y se expone en la tabla IV.

TABLA IV

Características de la película nº 30			
Denominación de la capa en la fig. 3	Función de la capa	Composición de la capa	Espesor de la capa
31	Sellante	90% EAO-1 10% Aditivos	15%
32	Carga	37% EVA 33% EAO-2 24% EAO-3 6% Aditivos	27,3%
33	Ligado	100% EMA	15%
34	Barrera al O <sub>2</sub>	100% mezcla de PVDC	17,7%
35	Ligado	100% EMA	10%
36	Carga	40% EVA 33% EAO-2 25% EAO-3 2% Aditivos	7,5%
37	Abuso	40% EVA 33% EAO-2 25% EAO-3 2% Aditivos	7,5%

En la tabla IV, el espesor total de la película de la Película nº 30 era aproximadamente 63,5 µm.

Salvo que se indique otra cosa, las propiedades físicas y características de rendimiento descritas en esta memoria se midieron por procedimientos de ensayo similares a los siguientes métodos.

Densidad	ASTM D-1505
Contracción térmica lineal libre	ASTM D-2732-96
Peso molecular	ASTM D-3593-80
Punto de fusión	ASTM D-3418
Índice de fluidez	ASTM D-1238
Tasa de transmisión de oxígeno	ASTM D-3985-81

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, que comprende:

(a) una primera capa, una segunda capa de polímero, una tercera capa de polímero y una cuarta capa de polímero;

5 (b) en la que dicha primera capa de polímero comprende un primer copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene una  $\alpha$ -olefina que comprende 4-8 átomos de carbono colgantes, en la que dicho primer copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene:

(i) un punto de fusión inferior a 105°C medido de acuerdo con el método ASTM D-3418;

(ii) una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 0,05-2,7 medido de acuerdo con el método ASTM D-3593-80;

10 (iii) un índice de fluidez de 6,5-34 g/10 min a 190°C medido de acuerdo con el método ASTM D-1238 en condiciones de 190°C/2,16 kg;

(c) en la que dicho primer copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está presente en dicha primera capa en una cantidad de 50-100%, basado en el peso total de dicha primera capa;

15 (d) en la que dicha segunda capa comprende un segundo copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que tiene un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min medido de acuerdo con el método ASTM D-1238 en condiciones de 190°C/2,16 kg;

(e) en la que A es el porcentaje en peso total acumulado de dicho primer copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en todas las capas de dicha película y B es el porcentaje en peso total acumulado de dicho segundo copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en todas las capas de dicha película, estando basados dichos porcentajes en peso en el peso total de la película, de modo que las cantidades relativas de A y B cumplen la relación  $2A/B \leq 1$ ; y

20 f) en la que dicha película de envasado tiene una contracción térmica lineal libre en la dirección de la máquina o en la dirección transversal entre 20-100% a 85°C medido de acuerdo con el método ADTM D-2732-96.

2. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha primera capa es una capa de la superficie exterior termosellable.

3. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene un espesor total inferior a 254  $\mu\text{m}$ .

4. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicha película tiene un espesor total inferior a 127  $\mu\text{m}$ .

5. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha tercera capa es una capa de barrera al oxígeno o una capa de no barrera al oxígeno.

30 6. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicha capa de barrera al oxígeno comprende un material seleccionado del grupo que consiste en copolímero de etileno/alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliamida, poliacrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo, y una mezcla de los mismos.

7. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicha capa de no barrera al oxígeno se selecciona del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido y mezclas de los mismos.

40 8. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicho copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C, medido de acuerdo con el método ASTM D-1238 en condiciones de 190°C/2,16 kg.

9. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una quinta capa.

45 10. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una sexta capa.

11. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la

reivindicación 1, que además comprende una séptima capa.

12. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel inferior a 5%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

5 13. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 5%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

10 14. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 13, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 10%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

15 15. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 14, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 20%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

15 16. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película forma un envase.

20 17. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película además comprende una quinta capa de polímero; y en la que dicha primera capa de polímero es una capa de la superficie exterior termosellable.

20 18. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha película tiene un espesor total inferior a 254 µm.

25 19. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha tercera capa es una capa de barrera al oxígeno o una capa de no barrera al oxígeno.

25 20. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 19, en la que dicha capa de barrera al oxígeno comprende un material seleccionado del grupo que consiste en copolímero de etileno/alcohol vinílico, polí(cloruro de vinilo), polí(cloruro de vinilideno), poliamida, poliacrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo, y una mezcla de los mismos.

30 21. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 19, en la que dicha capa de no barrera al oxígeno se selecciona del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/α-olefina, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/α-olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido, y mezclas de los mismos.

35 22. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 21, en la que dicho copolímero de etileno/α-olefina tiene un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C, medido de acuerdo con el método ASTM D-1238 en condiciones de 190°C/2,16 kg.

23. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende una sexta capa.

40 24. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende una séptima capa.

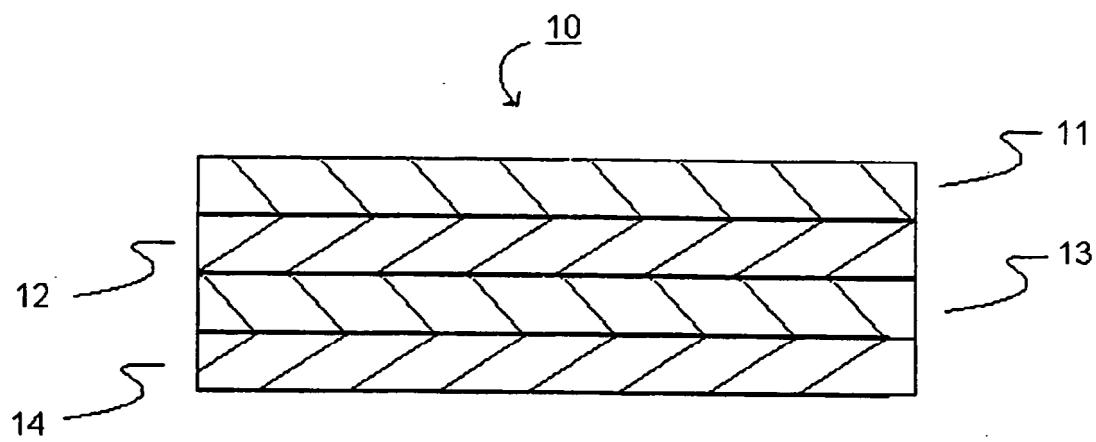
25 25. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel inferior a 5%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

45 26. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 5%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

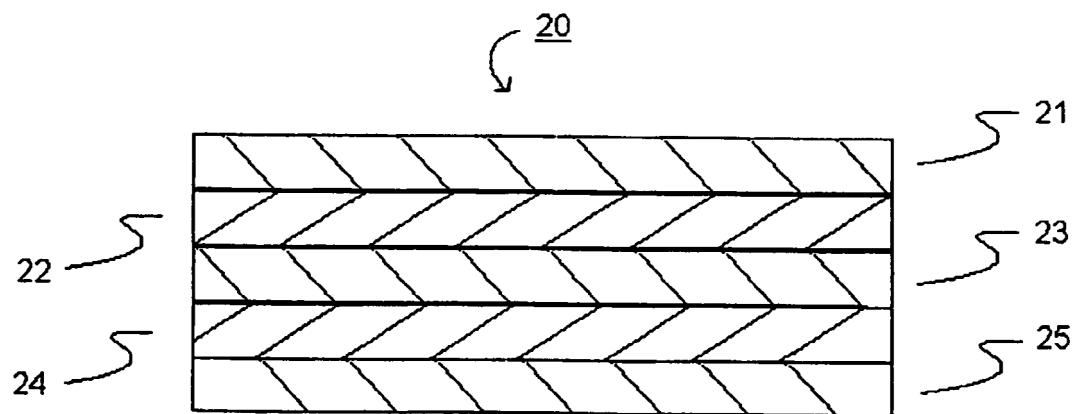
27. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 26, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 10%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.

50 28. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha película forma un envase.

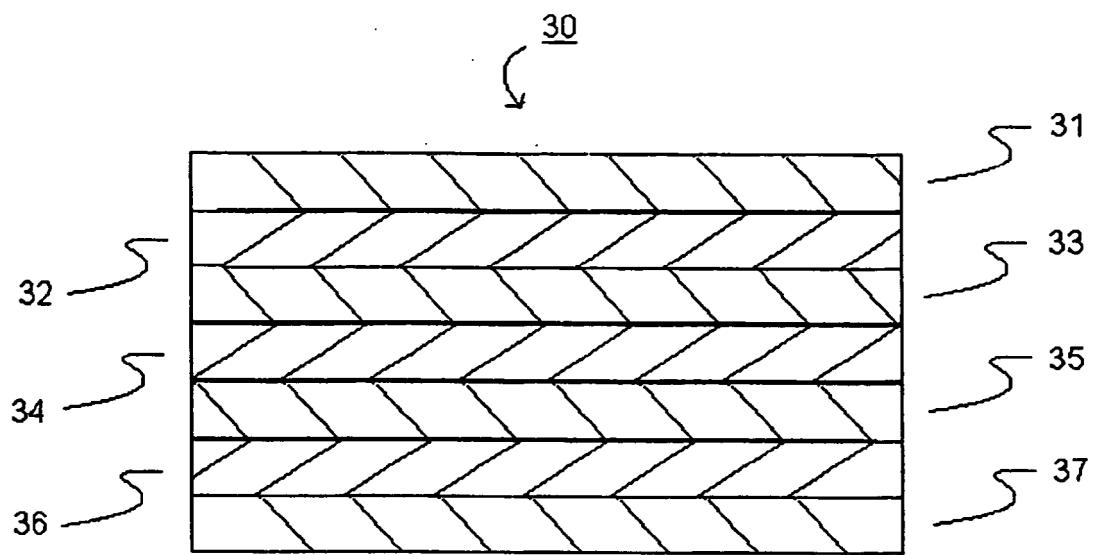
29. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 17, en la que dicha película además comprende una sexta capa de polímero y una séptima capa de polímero.
- 5 30. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha película tiene un espesor total inferior a 127 µm.
- 10 31. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha tercera capa de polímero, dicha quinta capa de polímero, dicha sexta capa de polímero y dicha séptima capa de polímero, comprende cada una al menos un material seleccionado del grupo que consiste en ionómero, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado por anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina modificado por anhídrido, poliolefina modificada por anhídrido y mezclas de los mismos.
- 15 32. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicho copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fluidez de 0,85-6,0 g/10 min a 190°C, medido de acuerdo con el método ASTM D-1238 en condiciones de 190°C/2,16 kg.
- 20 33. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha cuarta capa es una capa de barrera al oxígeno seleccionada del grupo que consiste en copolímero de etileno/alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poliamida, poliacrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o acrilato de alquilo, y una mezcla de los mismos.
34. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel inferior a 5%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.
- 25 35. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha película se irradia a un nivel tal que al menos una capa de dicha película tiene un contenido de gel no inferior a 20%, medido de acuerdo con el método ASTM D-2765-01.
36. Una película de envasado multicapas, con orientación biaxial, termocontraíble, coextruida, de acuerdo con la reivindicación 29, en la que dicha película forma un envase.



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**