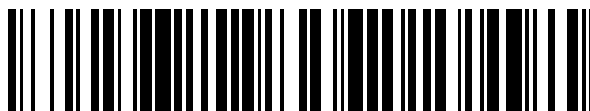


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 529**

51 Int. Cl.:

B29D 7/01

(2006.01)

C08J 5/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01126874 .5**

96 Fecha de presentación: **22.12.1995**

97 Número de publicación de la solicitud: **1179412**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2002**

54

Título: **PELÍCULA EXTENSIBLE PARA ENVASADO DE ALIMENTOS.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2011

73

Titular/es:
**mitsubishi plastics, inc.
5-2, marunouchi 2-cho-me,
chiyoda-ku, tokyo 100-0005, jp**

72

Inventor/es:
**Sasaki, Hideki y
Nakamura, Kenji**

74

Agente: **Sugrañes Moline, Pedro**

ES 2 369 529 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 extensible para envasado de alimentos

5 La presente invención se refiere a una película extensible para usarse para envasado de alimentos. Particularmente, se refiere a una película extensible hecha de un material que no contiene sustancialmente cloro.

Hasta ahora, las películas de tipo de cloruro de polivinilo se han usado principalmente como las denominadas películas extensibles de preenvasado para envolver frutas, carnes o verduras colocadas sobre bandejas ligeras. 10 Tales películas de tipo de cloruro de polivinilo tienen no sólo propiedades adecuadas para envasado, como buena eficiencia de envasado y cuidado acabado de envasado, sino también superioridad en la calidad del producto admitida tanto por los distribuidores como los consumidores de manera que son de excelente recuperación elástica para recobrar la forma inicial aun cuando sean deformadas, por ejemplo, por un dedo en el momento de la envoltura, son excelentes en la propiedad de sellado de fondo, y el despegado de las películas durante el transporte o 15 exposición de los productos envueltos apenas tiene lugar, y así puede mantenerse el valor comercial de los productos envueltos.

Sin embargo, contra las películas de cloruro de polivinilo se han señalado problemas como la generación de gas de cloruro de hidrógeno durante la incineración y elución de los plastificantes contenidos en grandes cantidades. Por 20 consiguiente, se han realizado diversos estudios sobre materiales que han de sustituir a las películas de cloruro de polivinilo. Particularmente, se han propuesto películas extensibles de diversas estructuras que emplean resinas de tipo de poliolefina. Por ejemplo, se han propuesto películas que tienen estructuras de, por ejemplo, un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), EVA/polibuteno-1/EVA y EVA/copolímero de etileno- α -olefina lineal/EVA.

25 Sin embargo, ha sido difícil satisfacer todas las propiedades requeridas como la eficiencia de envasado, el acabado de envasado, la recuperación elástica y la propiedad de sellado de fondo. Además, también se ha propuesto (publicación de patente japonesa examinada N° 59822/1993) una película extensible de tipo de cloruro no vinílico que tiene EVA laminado sobre cada lado de una capa de un producto hidrogenado de un copolímero de bloque de estireno/butadieno, pero tal película no es plenamente satisfactoria con respecto a la eficiencia de envasado, el 30 acabado de envasado y la propiedad de sellado de fondo, aunque tiene el mérito de que la recuperación elástica frente a la deformación es buena.

El documento EP-A-317276 desvela películas que tienen elevada retención de pliegues que comprenden polipropileno orientado biaxialmente y una resina de hidrocarburo, como, por ejemplo, resina de terpeno o una 35 colofonia compatible.

Dadas las circunstancias, los presentes inventores han llevado a cabo estudios exhaustivos y, como resultado, han logrado obtener una película extensible de tipo de cloruro no vinílico excelente en las diversas propiedades 40 anteriormente mencionadas.

Así, la presente invención proporciona una película extensible para envasado de alimentos según la reivindicación 1.

A continuación se describirá detalladamente la presente invención con referencia a las realizaciones preferidas.

45 La película extensible de la presente invención está hecha de una película laminar que comprende una capa hecha de una resina que no contiene sustancialmente cloro y una capa hecha de cloruro no vinílico que es diferente de dicha resina laminada sobre la misma por coextrusión.

La película de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento (E') de $5,0 \times 10^8$ a $5,0 \times 10^9$ dinas/cm² ($5,0 \times 10^7$ a $5,0 \times 10^8$ N/m²) medido por medición de viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 10 Hz a una 50 temperatura de 20°C, y una tangente de pérdidas ($\tan \delta$) de 0,2 a 0,8.

Hasta ahora, se han propuesto películas extensibles que emplean diversas resinas de cloruro no vinílico. Los presentes inventores han descubierto que impartiendo ciertas propiedades viscoelásticas específicas a una película 55 extensible, el comportamiento de recuperación de la película cuando se permite que la película una vez estirada se recupere en el momento de la liberación de la tensión, será el comportamiento óptimo para envoltura por estiramiento.

Aquí, si E' es inferior a $5,0 \times 10^8$ dinas/cm² ($5,0 \times 10^7$ N/m²), la película es tan blanda que la tensión frente a la 60 deformación tiende a ser demasiado pequeña, por lo que la eficiencia de envasado tiende a ser pobre, y la tensión de la película en el momento de la envoltura tiende a ser insuficiente. Por consiguiente, tal película no es adecuada como película extensible. Por otra parte, si E' excede de $5,0 \times 10^9$ dinas/cm² ($5,0 \times 10^8$ N/m²), la película tiende a ser dura y de pobre estiramiento, por lo que es probable que se conduzca a deformación o aplastamiento de las bandejas.

65 Si $\tan \delta$ es inferior a 0,2, el comportamiento de recuperación frente al estiramiento de la película tiende a ser

instantáneo, y la película tiende a recuperarse en un corto periodo de tiempo antes de que vuelva a plegarse en el fondo de una bandeja, por lo que la película no puede estirarse bien, y es probable que se formen arrugas. Además, con respecto a la condición de termosellado en el fondo, en el caso de envoltura por estiramiento, normalmente no se lleva a cabo fusión adecuada por calor, por lo que después de la envoltura, es probable que tenga lugar despegado del sellado del fondo durante el transporte o la exposición. Por otra parte, si $\tan \delta$ excede de 0,8, el acabado de envasado será bueno, pero la película tiende a sufrir deformación plástica, y la tensión contra una fuerza externa del producto envuelto tiene a ser tan débil que durante el transporte o la exposición, la película del lado superior de la bandeja tiende a aflojarse, por ejemplo, cuando los productos envueltos son apilados, por lo que es probable que el valor comercial de los productos envueltos se vea afectado. Además, en una envoltura automática, la película tiende a estirarse en la dirección longitudinal, por lo que es probable que ocurra un problema como fallo de sujeción al plato de la máquina. Un intervalo particularmente preferido de $\tan \delta$ es de 0,30 a 0,60.

Una película extensible a veces puede usarse a bajas temperaturas y, por consiguiente, se desea que tenga excelentes características a baja temperatura (particularmente extensibilidad a baja temperatura). Con este propósito, el módulo de almacenamiento (E') de la película está preferentemente dentro de un intervalo de, como máximo, $1,5 \times 10^{10}$ dinas/cm² ($1,5 \times 10^9$ N/m²) medido por medición de viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 10 Hz a una temperatura de 0°C.

Pueden mencionarse diversos materiales como ejemplos específicos del material que satisface las propiedades de viscoelasticidad anteriores. Uno de ellos es un copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado, o un derivado hidrogenado del mismo, en el que el bloque de dieno conjugado tiene una temperatura de transición vítrea de al menos -20°C. (La temperatura de transición vítrea se denominará en lo sucesivo simplemente como Tg).

El copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado, o un derivado hidrogenado del mismo, normalmente tiene características tales que tiene elasticidad de caucho y es flexible y menos susceptible de ruptura, y tiene excelente transparencia. Además, equilibrando apropiadamente la naturaleza rígida inherente al compuesto aromático de vinilo y la naturaleza elastomérica inherente al dieno conjugado seleccionando, por ejemplo, el modo de polimerización, el objeto de la presente invención puede conseguirse fácilmente. Aquí, como el compuesto aromático de vinilo, el estireno es el más típico, pero también pueden emplearse, por ejemplo, o-estireno, p-estireno o α -metilestireno. Como el dieno conjugado, pueden mencionarse, por ejemplo, el butadieno, el isopreno o el 1,3-pentadieno.

Como copolímeros convencionales de este tipo, se conocen un copolímero de bloque de estireno/butadieno y un copolímero de bloque de estireno/isopreno, y algunos de ellos se usan de manera práctica para películas. Sin embargo, los copolímeros convencionales de este tipo que se usan comúnmente además tienen Tg bastante inferior a 0°C, normalmente alrededor de -50°C, y a temperaturas normales, la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) como se describió anteriormente, es muy pequeña.

Adecuada para la presente invención puede ser, por ejemplo, el que tenga una capa que contiene un copolímero de bloque en el que la proporción en peso de un compuesto aromático de vinilo a un dieno conjugado está dentro de un intervalo de 40/60 a 10/90, y Tg del bloque de dieno conjugado es al menos -20°C.

Específicamente, puede ser el que tenga un bloque preparado por copolimerización aleatoria de, por ejemplo, estireno a un dieno conjugado, o el que tenga un bloque gradual que tenga un bloque de dieno conjugado copolimerizado con, por ejemplo, estireno con un cierto gradiente de concentración.

Particularmente preferido puede ser, por ejemplo, el que use, como bloque de dieno conjugado, un bloque de isopreno que tenga una elevada proporción de enlace 3,4. Se sabe que cuanto más elevada es la proporción de enlace 3,4 (enlace vinílico) del bloque de isopreno, más elevada es Tg. En este sentido, es particularmente eficaz para la presente invención usar aquel en el que la proporción de enlace 3,4 sea al menos el 40%, particularmente al menos el 50%.

Como el copolímero del compuesto aromático de vinilo con el dieno conjugado, se prefiere usar el que tenga hidrogenación aplicada al dieno conjugado. Por la hidrogenación, puede suprimirse la reacción de reticulación durante el procedimiento de formación de la película como extrusión de fusión, y se mejorará la compatibilidad cuando se mezclen otros componentes, y además puede mantenerse la transparencia. Desde este punto de vista, una proporción de hidrogenación adecuada es al menos el 50%, preferentemente al menos el 60%.

También se prefiere una película que tenga una capa de resina preparada mezclando un polímero de tipo de propileno con el copolímero anteriormente mencionado de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado, que tenga elevada Tg. (En lo sucesivo, el copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado a veces puede denominarse como "componente (A)", y el polímero de tipo de propileno a veces puede denominarse como "componente (B)").

Concretamente, cuando se usa solo el copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado que

tenga elevada Tg, si Tg está en un lado inferior (por ejemplo, -10°C) dentro del intervalo anterior de Tg, el módulo de almacenamiento (E') a 20°C tiende a ser bajo, y la película tiende a ser blanda, y si Tg está en un lado superior (por ejemplo, $+10^{\circ}\text{C}$), la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) tiende a ser demasiado elevada, aunque el módulo de almacenamiento (E') será apropiado, por lo que habrá la desventaja de que la selección del material será limitada de manera práctica, y la resistencia de la película tiende a ser inadecuada. Por consiguiente, incorporando el componente (B) (un polímero de tipo de propileno), pueden ajustarse las propiedades viscoelásticas, y puede aumentarse la resistencia de la película. El polímero de tipo de propileno tiene una ventaja porque aun cuando se mezcle con el componente (A), la transparencia no se ve sustancialmente afectada.

Aquí, el polímero de tipo de propileno es un polímero que contiene al menos el 70% molar de propileno y puede ser, por ejemplo, polipropileno (homopolímero), un copolímero de propileno con etileno o un α -olefina que tenga de 4 a 12 átomos de carbono, o una mezcla de los mismos. Si el contenido de propileno es inferior al 70%, la cristalizabilidad tiende a ser demasiado baja, por lo que tiende a ser difícil conseguir el ajuste de las propiedades viscoelásticas o la mejora de la resistencia de la película. Además, tal material carece de estabilidad de formación de película.

En la presente invención, se prefiere usar un copolímero de tipo de propileno que tenga una cristalizabilidad relativamente baja al menos como parte del componente (B).

Concretamente, un polímero de tipo de propileno es normalmente altamente cristalino y tiene elevada resistencia, y se requiere una gran fuerza para estirarlo. Además, sólo muestra extensibilidad no uniforme. Tales propiedades seguirán siendo uniformes cuando se convierta en una mezcla. Por lo tanto, para obtener una película que tenga buena extensibilidad, se prefiere usar un copolímero de propileno que tenga una baja cristalizabilidad al menos como parte del material. Como copolímero de propileno en tal caso se prefiere el que tenga de aproximadamente el 3 al 30% molar de etileno o un C_{4-12} α -olefina copolimerizado a propileno.

La proporción de mezcla de los componentes (A) y (B) se ajusta de manera que puedan obtenerse las propiedades viscoelásticas anteriores. La proporción es normalmente del 20 al 80% en peso del componente (A) y del 80 al 20% en peso del componente (B).

Otra realización es una película que tiene una capa de resina mezclada preparada mezclando una resina de petróleo, una resina de terpeno, una resina de cumarona-indeno, una resina de colofonia o un derivado hidrogenado de las mismas, que tenga elevada Tg (este componente puede denominarse en lo sucesivo como "componente (C)") con el copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado.

Concretamente, si se usa solo el copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado, si Tg es baja, el módulo de almacenamiento (E') a 20°C tiende a ser bajo, la película tiende a ser blanda, y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) a 20°C tiende a ser pequeña, y si Tg es elevada, la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) tiende a ser demasiado elevada, aunque el módulo de almacenamiento (E') será apropiado. Por consiguiente, incorporando el componente (C), es posible aumentar Tg de toda la mezcla de resina a un nivel próximo a la temperatura ambiente seleccionando Tg del componente (C) y la proporción de mezcla, y es fácilmente posible conseguir las propiedades viscoelásticas específicas de la presente invención, aun cuando se use un copolímero de un compuesto aromático de vinilo con un dieno conjugado que tenga una Tg relativamente baja.

Aquí, la resina de petróleo puede ser, por ejemplo, una resina de petróleo alifática compuesta de ciclopentadieno o su dímero o una resina de petróleo alifática compuesta de fracción C_9 . La resina de terpeno puede ser, por ejemplo, una resina de terpeno procedente de β -pineno o una resina de terpeno-fenol. La resina de tipo de colofonia puede ser, por ejemplo, una resina de colofonia como colofonia de miera o colofonia de madera, o una resina de colofonia esterificada modificada con glicerol o pentaeritritol.

El componente (C) puede tener diversas Tg que dependen principalmente del peso molecular. Sin embargo, para la presente invención es adecuado el que tenga Tg dentro de un intervalo de 50 a 100°C , preferentemente desde 70 a 90°C . Si Tg es inferior a 50°C , cuando se mezcla con el componente (A) anterior, se requiere que el componente (C) se incorpore en una gran cantidad para obtener las propiedades viscoelásticas que se describirán en lo sucesivo, por lo que es probable que resulte pegajosa la película o el material debido a su exudación sobre la superficie. Además, la resistencia mecánica de la película en conjunto tiende a ser inadecuada, y la película será propensa a ruptura y desventajosa de manera práctica.

Por otra parte, si Tg excede de 100°C , la compatibilidad con el componente (A) tiende a ser pobre, y tiende a exudar sobre la superficie de la película a medida que pasa el tiempo, lo que a su vez conduce a pegajosidad o deterioro de la transparencia.

Se sabe que el componente (C) anterior muestra compatibilidad relativamente buena cuando se mezcla con el componente (A). Sin embargo, desde el punto de vista del color, la estabilidad térmica y la compatibilidad, se prefiere emplear un derivado hidrogenado del mismo.

Por la razón anterior, la cantidad de componente (C) que ha de incorporarse mejor debería ser pequeña dentro del intervalo donde pueden obtenerse las propiedades viscoelásticas deseadas. Por consiguiente, como componente (A), es ventajoso emplear una resina que tenga T_g de al menos -20°C , y en tal caso, la proporción de mezcla es normalmente del 60 al 90% en peso de componente (A) y del 40 al 10% en peso de componente (C).

Además, una resina mezclada que comprende tres componentes (A), (B) y (C) también es un material preferido. En este caso, la proporción de mezcla es preferentemente del 30 al 60% en peso de componente (A), del 20 al 50% en peso de componente (B) y del 10 al 40% en peso de componente (C).

Como otra realización del material adecuado para la presente invención, puede mencionarse una resina mezclada que comprende un polímero de tipo de propileno poco cristalino, y una resina de petróleo, una resina de terpeno, una resina de cumarona-indeno, una resina de tipo de colofonia o un derivado hidrogenado de las mismas, que tenga T_g de 50 a 100°C . (El polímero de tipo de propileno poco cristalino en esta combinación en lo sucesivo a veces se denominará como "componente (D)").

Aquí, el polímero de tipo de propileno poco cristalino es un único polímero o una mezcla de dos o más polímeros seleccionados de polímeros de tipo de propileno como el polipropileno (homopolímero) cristalino, un copolímero de propileno con etileno o una α -olefina que tenga de 4 a 12 átomos de carbono, y polipropileno no cristalino (polipropileno atáctico), y es un copolímero de tipo de propileno que tiene una cantidad de calor de cristalización de 10 a 60 J/g medidos por un calorímetro de barrido diferencial enfriando a 0°C a una velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ después de fundir el cristal.

Si la cantidad de calor de cristalización es inferior a 10 J/g, la cristalizabilidad tiende a ser demasiado baja, y la propiedad de formación de película tiende a ser muy pobre, y existirá un problema práctico de que a una temperatura ambiente, la película será tan blanda que la resistencia será inadecuada. Por otra parte, si la cantidad de calor de cristalización excede de 60 J/g, se requerirá una gran fuerza para estirar la película, y el estiramiento tiende a ser no uniforme y, en consecuencia, tal película no será adecuada para una película extensible.

Como tal copolímero de tipo de propileno puede mencionarse, por ejemplo, el que tenga una elevada proporción de copolimerización entre el componente (B) anteriormente mencionado.

Aquí, si se usa solo el componente (D), T_g normalmente será de -30°C a 0°C , y $\tan \delta$ a 20°C será tan pequeña como menos de 0,1.

Por consiguiente, incorporando la resina de petróleo o similar, puede aumentarse la T_g de la mezcla, y al mismo tiempo, puede reducirse la cristalizabilidad restante del componente (D). La resina de petróleo o similar puede ser la misma que el componente (C) anteriormente descrito, es decir, la que tenga T_g de 50 a 100°C . Si la T_g del componente (C) es inferior a 50°C , la elasticidad tiende a ser demasiado baja para obtener las propiedades viscoelásticas deseadas para la película en conjunto. Por otra parte, si T_g excede de 100°C , si la cantidad incorporada es pequeña, la cristalizabilidad del componente (D) permanecerá, por lo que el efecto de incorporar el componente (C) será pequeño, y si la cantidad incorporada es grande, la elasticidad aumentará con un aumento de T_g , por lo que la extensibilidad necesaria para estirar la película se verá afectada, aunque la cristalizabilidad como mezcla entera será baja.

La proporción en peso de la mezcla es preferentemente $(D)/(C) = 90/10$ a $60/40$.

Como realización adicional, puede mencionarse una película que tiene una capa que contiene un copolímero de una olefina cíclica y una unidad de α -olefina que comprende etileno como el componente principal.

La unidad de α -olefina que comprende etileno como el componente principal es la que contiene etileno como el componente principal y, si es necesario, una unidad de α -olefina $\text{C}_3\text{-C}_8$. La olefina cíclica puede ser, por ejemplo, norborneno, 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5-propilnorborneno o 1-metilnorborneno. La olefina cíclica tiene elevada T_g comparada con una unidad de α -olefina, y copolimerizándola con una unidad de α -olefina que comprenda etileno como el componente principal, es posible reducir la cristalizabilidad en tanto que manteniendo E' , por lo que pueden obtenerse las propiedades viscoelásticas de la presente invención.

Para obtener las propiedades viscoelásticas de la presente invención, puede controlarse el tipo y la proporción de copolimerización de la unidad de olefina cíclica dentro de los intervalos específicos, pueden mezclarse dos o más copolímeros que tengan diferentes proporciones de copolimerización, o puede copolimerizarse un tercer componente, para satisfacer la E' y la $\tan \delta$ anteriormente mencionadas.

Sin embargo, dentro de los intervalos donde se satisfacen las propiedades anteriores, la cristalizabilidad del copolímero tiende a ser sustancialmente baja, y T_g puede no ser tan elevada, por lo que a veces puede resultar una desventaja desde el punto de vista de la producción del copolímero, como pegajosidad de gránulos. Por consiguiente, a efectos de impartir flexibilidad mediante un efecto plastificante, un polibuteno que tenga un bajo grado de polimerización, o un copolímero de bloque de estireno/butadieno/estireno que tenga un contenido de

estireno del 30% en peso, como máximo, puede mezclarse en una cantidad del 20 al 40% en peso con un copolímero que tenga una proporción de copolimerización de una olefina cíclica de aproximadamente el 50% y Tg de 70 a 130°C, que está disponible comúnmente (que por sí mismo no puede proporcionar las propiedades viscoelásticas pensadas por la presente invención).

Un material adecuado es un polibuteno de bajo grado de polimerización con un grado medio de polimerización de 100 a 1000.

Además del material descrito anteriormente, es posible seleccionar un material apropiado evaluando las propiedades viscoelásticas del material.

En la presente invención, puede obtenerse una película extensible que tiene al menos una capa que contiene el material descrito anteriormente. Sin embargo, sobre la misma están laminadas otras capas de material de cloruro no vinílico. Como otras capas de resina, pueden mencionarse, por ejemplo, un polímero de tipo de poliolefina y un elastómero flexible de estireno/butadieno. Laminando tales capas, es posible impartir estabilidad de la propiedad de formación de película, resistencia a pegajosidad, una propiedad adhesiva, o una propiedad deslizante.

El polímero de tipo de poliolefina como material de laminación puede ser, por ejemplo, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad superbaja (copolímero de etileno con una -olefina), un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), un copolímero de etileno/acrilato de alquilo, un copolímero de etileno/metacrilato de alquilo, un copolímero de etileno/ácido acrílico, un copolímero de etileno/ácido metacrílico, un ionómero de polietileno de baja densidad o un material de elastómero de tipo de propileno. Desde un punto de vista práctico, preferentemente se usa, por ejemplo, EVA. Tal EVA es preferentemente el que tenga un contenido de acetato de vinilo del 5 al 25% en peso, preferentemente del 10 al 20% en peso y un índice de fluidez (MFR) de 0,2 a 2 g/10 min (190°C, carga de 2,16 kg) desde el punto de vista de la resistencia, la flexibilidad y las propiedades de formación y proceso de película.

El polímero de tipo de poliolefina como tal material de laminación tiene una pequeña $\tan \delta$ a 20°C y por sí mismo no tiene las propiedades viscoelásticas especificadas por la presente invención. Sin embargo, laminándolo en un espesor apropiado sobre el material tal como se describió anteriormente, la película laminada, en conjunto, podrá satisfacer las propiedades viscoelásticas tales como se especifican por la presente invención.

El espesor de la película de la presente invención está normalmente dentro de un intervalo usado comúnmente para envasado extensible, es decir, en un nivel de 8 a 30 μm , típicamente dentro de un intervalo de 10 a 20 μm .

La película de la presente invención puede obtenerse mediante extrusión de fusión del material desde un extrusor y conformándolo en forma de película mediante formación por insuflación o formación por boquilla en T, empleando coextrusión mediante una boquilla multicapa.

De manera práctica, se prefiere la extrusión de fusión de la resina de material desde una boquilla en forma de anillo, seguida de formación por insuflación, por medio del cual se ajusta la proporción de inflación (diámetro de burbujas/diámetro de boquilla) para obtener las propiedades de tracción anteriores dependiendo del material y normalmente es, al menos, 4, preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 7.

A la película de la presente invención pueden incorporarse diversos aditivos para impartir propiedades como una propiedad antiempañamiento, una propiedad antiestática o una propiedad deslizante. Por ejemplo, puede incorporarse adecuadamente un tensioactivo como éster de ácido graso de glicerol, un éster de ácido graso de poliglicerina, un éster de ácido graso de sorbitán o un aducto de óxido de etileno.

A continuación, se describirá con más detalle la presente invención con referencia a ejemplos. Las propiedades y el comportamiento de la película se midieron y evaluaron de acuerdo con los siguientes procedimientos.

1) E' y $\tan \delta$

E' y $\tan \delta$ se midieron por medio de un espectrómetro de viscoelasticidad VES-F3, fabricado por Iwamoto Seisakusho K.K. en una dirección transversal de una película a una frecuencia de 10 Hz y a una temperatura de 20°C o 0°C.

2) Temperatura de transición vítrea (Tg)

En el mismo procedimiento que antes, el módulo de pérdida (E'') se midió cambiando la temperatura para determinar la relación entre E'' y la temperatura, y la temperatura máxima de E'' se tomó como Tg.

3) Propiedades del envasado extensible

Usando una película extensible con una anchura de 350 mm, una bandeja de poliestireno expandido (longitud: 200 mm, anchura: 130 mm, altura: 30 mm) fue envuelta por una máquina de envolver automática (ISHIDA Wmin MK-II,

fabricada por Ishida Koki K.K.), y se hizo la evaluación con respecto a elementos como los identificados en la Tabla 2. Usando la misma película y bandeja, se llevó a cabo una prueba de envoltura por medio de una máquina de envolver manual (Diawrapper A-105, fabricada por Mitsubishi Plastics, Inc.).

5 4) Estabilidad de formación de película

Se evaluó la estabilidad de una burbuja para formar una película mediante un aparato de formación de película por insuflación,

- 10 ○: Sumamente estable
 O: Estable
 △: Ligeramente inestable
 X: Imposible formar una película

15 **EJEMPLO 1**

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (5 μm /5 μm /5 μm) por un procedimiento de coextrusión por insuflación para formar 5 μm de una capa intermedia hecha de un copolímero tribloque (Tg: 8°C) de estireno/isopreno/estireno que comprende el 20% en peso de estireno y el 80% en peso de poliisopreno que tiene una proporción de enlace 3,4 del 70% y 5 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de una composición que tiene 3,0 partes en peso de monooleato de diglicerina añadido como agente antiempañamiento a 100 partes en peso de EVA (contenido de acetato de vinilo: 15% en peso, MFR a 190°C = 2,0 g/10 min). Las propiedades medidas con respecto a la capa intermedia fueron las siguientes:

25	Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$1,8 \times 10^{10}$ dinas/cm ² ($1,8 \times 10^9$ N/m ²)
	Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$1,0 \times 10^9$ dinas/cm ² ($1,0 \times 10^8$ N/m ²)
	Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	1,30

EJEMPLO 2

30 Componente (A)

Derivado hidrogenado (Tg: -19°C, HSIS) de un copolímero tribloque de estireno/isopreno/estireno que comprende el 20% en peso de estireno y el 80% en peso de poliisopreno que tiene una proporción de enlace 3,4 del 55%:70% en peso

35 Componente (C)

Resina de petróleo hidrogenada de tipo de ciclopentadieno (Tg: 81°C, temperatura de reblandecimiento: 125°C): 30% en peso

40 Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (5 μm /5 μm /5 μm) por un procedimiento de coextrusión por insuflación para formar 5 μm de una capa intermedia hecha de una composición de resina mezclada que comprende los dos componentes identificados anteriormente y 5 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de la misma composición EVA que en el Ejemplo 1.

45 Las propiedades medidas con respecto al HSIS solo fueron las siguientes:

	Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$2,0 \times 10^9$ dinas/cm ² ($2,0 \times 10^8$ N/m ²)
	Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$2,1 \times 10^8$ dinas/cm ² ($2,1 \times 10^7$ N/m ²)
	Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	0,44

50 Las propiedades medidas con respecto a la mezcla (capa intermedia) de HSIS y resina de petróleo hidrogenada fueron las siguientes:

55	Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$1,4 \times 10^{10}$ dinas/cm ² ($1,4 \times 10^9$ N/m ²)
	Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$6,0 \times 10^8$ dinas/cm ² ($6,0 \times 10^7$ N/m ²)
	Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	1,20
	Tg:	5°C

EJEMPLO 3

60 Se añadieron 3,0 partes en peso de monooleato de diglicerina como agente antiempañamiento a 100 partes en peso de una composición de resina preparada mezclando 30% en peso de un copolímero aleatorio de propileno/etileno (contenido de etileno: 4% molar, MFR a 230°C = 0,5 g/10 min) como componente (B) en 70% en peso de la misma composición para la capa intermedia que la usada en el Ejemplo 2, y a partir de la mezcla se preparó una película de una sola capa que tiene un espesor de 15 μm .

65 **EJEMPLO 4**

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (3 μm /9 μm /3 μm) por un procedimiento de coextrusión por insuflación para formar 9 μm de una capa intermedia hecha de una composición de resina preparada mezclando 30% en peso de un copolímero aleatorio de propileno/etileno (contenido de etileno: 4% molar, MFR a 230°C = 0,5 g/10 min) como componente (B) en 70% en peso de la misma composición para la capa intermedia que la usada en el Ejemplo 2, y 3 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de la misma composición EVA que la usada en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

Componente (D)

Elastómero de copolímero de propileno/etileno/propileno (contenido de etileno: 12% molar, MFR a 230°C = 1,5 g/10 min): 70% en peso.

Componente (C)

La misma resina de petróleo hidrogenada que la usada en el ejemplo 2: 30% en peso.

Se añadieron 1,5 partes en peso de monooleato de diglicerina como agente antiempañamiento a 100 partes en peso de composición de resina que comprende los dos componentes anteriores, y a partir de la mezcla se preparó una película de una sola capa que tiene un espesor de 15 μm .

Las propiedades medidas con respecto al componente (D) solo fueron las siguientes:

Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$3,6 \times 10^9$ dinas/cm ² ($3,6 \times 10^8$ N/m ²)
Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$2,1 \times 10^9$ dinas/cm ² ($2,1 \times 10^8$ N/m ²)
Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	0,07
Tg:	-25°C
Cantidad de calor de cristalización:	31 J/g

EJEMPLO 6

Componente (D)

Elastómero de copolímero de propileno/etileno/propileno (contenido de etileno: 12% molar, MFR a 230°C = 1,5 g/10 min): 70% en peso.

Componente (C)

La misma resina de petróleo hidrogenada que la usada en el Ejemplo 1: 30% en peso.

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (2 μm /11 μm /2 μm) por un procedimiento de coextrusión por insuflación para formar 11 μm de una capa intermedia hecha de una composición de resina que comprende los dos componentes anteriores y 2 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de la misma composición EVA que la usada en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 7

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (3 μm /9 μm /3 μm) de la misma manera que en el Ejemplo 1 para proporcionar una capa intermedia (9 μm) hecha de una resina preparada mezclando 40 partes en peso de polibuteno líquido (peso molecular: 500, LV-100, fabricado por Nippon Oil Co., Ltd.) en 100 partes en peso de un copolímero de etileno/olefina cíclica (Tg: 80°C, APEL 6509, fabricado por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) que comprende etileno y norborneno y 3 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de la misma composición EVA que la usada en el Ejemplo 1.

Las propiedades medidas con respecto al copolímero de etileno/olefina cíclica solo fueron las siguientes.

Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$1,8 \times 10^{10}$ dinas/cm ² ($1,8 \times 10^9$ N/m ²)
Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$1,8 \times 10^{10}$ dinas/cm ² ($1,8 \times 10^9$ N/m ²)
Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	0,01

Además, las propiedades medidas con respecto a la composición preparada mezclando el polibuteno líquido en el copolímero de etileno/olefina cíclica fueron las siguientes.

Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	$1,2 \times 10^{10}$ dinas/cm ² ($1,2 \times 10^9$ N/m ²)
Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	$2,5 \times 10^9$ dinas/cm ² ($2,5 \times 10^8$ N/m ²)
Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	0,60

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la proporción de espesor del Ejemplo 1 se cambió a 1 μm /13 μm /1 μm .

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la proporción de espesor del Ejemplo 2 se cambió a 1 μm /13 μm /1 μm .

EJEMPLO COMPARATIVO 3

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm para formar 5 μm de una capa intermedia únicamente del mismo HSIS que el usado en el Ejemplo 2 y 5 μm cada una de las capas del lado frontal y posterior hechas de la misma composición EVA que la usada en el Ejemplo 2.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (5 μm /5 μm /5 μm) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que como la capa intermedia se usó un copolímero de etileno lineal/buteno-1 (contenido de buteno-1: 14% en peso, densidad: 0,905 g/cm³).

EJEMPLO COMPARATIVO 5

Se preparó una película que tiene un espesor total de 15 μm (5 μm /5 μm /5 μm) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que como la capa intermedia se usó un derivado hidrogenado (Tg: -42°C, KRATON G1657, fabricado por Shell Chemical) de un copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno que comprende 13% en peso de estireno y 87% en peso de polibutadieno.

Las propiedades medidas con respecto a la capa intermedia fueron las siguientes.

Módulo de almacenamiento E' a 0°C:	4,0 x 10 ⁷ dinas/cm ² (4,0 x 10 ⁶ N/m ²)
Módulo de almacenamiento E' a 20°C:	3,5 x 10 ⁷ dinas/cm ² (3,5 x 10 ⁶ N/m ²)
Tangente de pérdidas tan δ a 20°C:	0,05

EJEMPLO COMPARATIVO 6

Se llevó a cabo una evaluación con respecto a una película extensible de cloruro de polivinilo disponible comercialmente (espesor: 15 μm).

Con respecto a estas películas, se midieron y evaluaron las propiedades y el comportamiento. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Las películas de los Ejemplos tienen las propiedades viscoelásticas dentro de los intervalos especificados por la presente invención, y es evidente que son de propiedades de envasado excelentes.

Tabla 1

	20°C		0°C	Estabilidad de formación película
	E'	tan δ	E'	
Ejemplo 1	0,9x10 ⁹	0,48	6,0x10 ⁹	⊙
Ejemplo 2	1,0 x10 ⁹	0,45	6,2 x10 ⁹	⊙
Ejemplo 3	1,7 x10 ⁹	0,45	1,3 x10 ¹⁰	○
Ejemplo 4	2,0 x10 ⁹	0,35	9,0 x10 ⁹	⊙
Ejemplo 5	2,0 x10 ⁹	0,35	9,0 x10 ⁹	Δ
Ejemplo 6	1,9 x10 ⁹	0,30	7,4 x10 ⁹	○
Ejemplo 7	2,3 x10 ⁹	0,40	6,5 x10 ⁹	○
Ejemplo comparativo 1	1,1 x10 ⁹	1,00	1,7 x10 ¹⁰	Δ
Ejemplo comparativo 2	1,0 x10 ⁹	1,00	1,3 x10 ¹⁰	Δ
Ejemplo comparativo 3	0,8 x10 ⁹	0,17	3,0 x10 ⁹	○
Ejemplo comparativo 4	1,0 x10 ⁹	0,15	2,8 x10 ⁹	⊙
Ejemplo comparativo 5	0,7 x10 ⁹	0,10	1,9 x10 ⁹	○
Ejemplo comparativo 6	1,9 x10 ⁹	0,35	5,5 x10 ⁹	-

Tabla 2

	Envoltura manual		Envoltura automática		Común				Evaluación general
	Carencia de arrugas	Resistencia a ruptura	Corte, transporte	Acabado	Sellado de fondo	Recuperación elástica	Tensión	Propiedades a baja temperatura	
Ejemplo 1	○	O	○	○	○	○	O	○	○
Ejemplo 2	○	O	○	○	○	○	O	○	○
Ejemplo 3	O	O	O	○	○	○	○	O	○
Ejemplo 4	○	○	○	○	○	○	○	O	○
Ejemplo 5	○	○	○	○	○	O	○	O	○
Ejemplo 6	○	○	O	O	○	O	O	○	○
Ejemplo 7	○	O	○	○	○	O	○	○	○
Ejemplo comparativo 1	○	Δ	Δ	○	○	○	X	X	Δ
Ejemplo comparativo 2	○	Δ	X	○	○	○	X	Δ	X
Ejemplo comparativo 3	O	O	O	Δ	Δ	○	Δ	○	Δ
Ejemplo comparativo 4	O	O	O	Δ	Δ	Δ	○	○	Δ
Ejemplo comparativo 5	O	Δ	O	Δ	X	○	O	○	Δ
Ejemplo comparativo 6	○	○	○	O	○	○	○	○	○
○ Excelente	O Bueno		Δ Pobre		X Malo				

Con la película extensible de la presente invención, el corte y el transporte de la película y la envoltura pueden llevarse a cabo sin ningún problema cuando la película se usa para envoltura mediante, por ejemplo, una máquina de envolver automática, y la propiedad de sellado de fondo es excelente. Además, es posible obtener un producto envuelto con la película estrechamente estirada. Así, tiene excelentes características que no se han visto con las
5 películas extensibles de tipo de cloruro no vinílico convencionales.

REINVIDICACIONES

1. Una película extensible para envasado de alimentos que está hecha de una película laminar que comprende una capa hecha de una resina que no contiene sustancialmente cloro y una capa hecha de cloruro no vinílico que es diferente de dicha resina laminada sobre la misma por coextrusión, en la que dicha película tiene un módulo de almacenamiento (E') de $5,0 \times 10^8$ a $5,0 \times 10^9$ dinas/cm² ($5,0 \times 10^7$ a $5,0 \times 10^8$ N/m²) y una tangente de pérdidas ($\tan \delta$) de 0,2 a 0,8, medidos por medición de viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 10 Hz a una temperatura de 20°C.
- 10 2. La película extensible para envasado de alimentos según la reivindicación 1, que tiene un módulo de almacenamiento (E') de, como máximo, $1,5 \times 10^{10}$ dinas/cm² ($1,5 \times 10^9$ N/m²) medido por medición de viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 10 Hz a una temperatura de 0°C.
3. La película extensible para envasado de alimentos según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tiene al menos una capa que contiene los siguientes componentes (D) y (C):
- 15 (D) un componente de polímero de tipo de propileno que es un único polímero de tipo de propileno o una mezcla de dos o más polímeros de tipo de propileno y que tiene una cantidad de calor de cristalización de 10 a 60 J/g medidos por un calorímetro de barrido diferencial enfriando a 0°C a una velocidad de barrido de 10°C/min después de fundir el cristal, y
- 20 (C) una resina de petróleo, una resina de terpeno, una resina de cumarona-indeno, una resina de tipo de colofonia, o un derivado hidrogenado de las mismas.
4. La película extensible para envasado de alimentos según la reivindicación 3, en la que la resina de petróleo, la resina de terpeno, la resina de cumarona-indeno, la resina de tipo de colofonia, o un derivado hidrogenado de las mismas, tiene una temperatura de transición vítrea de 50 a 100°C.
- 25 5. La película extensible para envasado de alimentos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa hecha de cloruro no vinílico es una capa de resina de tipo de poliolefina.