

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 056**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01307361 .4**

96 Fecha de presentación: **30.08.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1184169**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.2002**

54 Título: **Película biaxialmente orientada irradiada**

30 Prioridad:
30.08.2000 US 652591

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2012

73 Titular/es:
CURWOOD, INC.
2200 BADGER AVENUE
OSHKOSH, WISCONSIN 54903, US

72 Inventor/es:
Idlas, Scott A.

74 Agente/Representante:
de 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).

ES 2 379 056 T3

DESCRIPCIÓN

Película biaxialmente orientada irradiada

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a mejoras en la técnica de envasado de alimentos, especialmente alimentos cocinados, tales como por ejemplo, jamón, carne de vacuno y pechugas de pavo.

Fabricantes y mayoristas utilizan películas termoplásticas flexibles para envases para proporcionar recipientes sanitarios económicos, que ayudan a proteger y/o conservar la frescura y salubridad de sus productos. Estas películas son vendidas frecuentemente en forma de bolsas. Por ejemplo, a una película con una o múltiples capas se le da forma de bolsas utilizando una película tubular o una o más hojas o bandas planas de película por procesos bien conocidos que implican, por ejemplo, recortar, doblar y/o sellar la película para formar bolsas. Estas películas y bolsas pueden estar impresas y también pueden estar orientadas uniaxialmente o biaxialmente, irradiadas, ser termorretráctiles o pueden contener capas de películas que sean resistentes al uso indebido o resistentes a la perforación o que estén reticuladas o que mejoren o retarden o eviten la transmisión a través de ellas de luz, gases o líquidos. Frecuentemente, se pueden usar películas multicapas que tienen una o más capas barrera para el oxígeno y/o la humedad, tales como: Saran (un copolímero de poli(cloruro de vinilideno)); un saran modificado, por ejemplo MA-Saran que contiene unidades polímeras de acrilato de metilo; copolímero de etileno y alcohol vinílico; nilón; o acrilonitrilo, con una capa termosellable, tal como un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) para producir bolsas para envasar alimentos sensibles al oxígeno y/o la humedad, por ejemplo carne de cerdo tratada o carne roja fresca. Dichas bolsas permiten conservar la carne en su estado original evitando o reduciendo la pérdida de humedad y los cambios químicos en la estructura de la carne debidos a reacciones de oxidación.

Una bolsa típica para envases tiene tres lados termosellados por el fabricante de la bolsa, dejando un lado abierto para permitir la inserción del producto. Por ejemplo, un procesador puede insertar carne, jamón, carne de aves, queso, cortes de carne primarios o subprimarios, carne de vacuno picada, verduras, pan u otros productos frescos, congelados o tratados realizando un sellado final para dejar encerrado herméticamente el producto en la bolsa. Este sellado final puede ir seguido de la evacuación de gases (es decir, eliminación a vacío) o la sustitución del medio gaseoso del interior de la bolsa por uno o más gases que proporcionen algunas ventajas, tales como favorecer la conservación del producto. Este sellado final es frecuentemente un termosellado similar a los sellados iniciales realizados por el fabricante de la bolsa aunque también puede variar el equipo de termosellado final.

Por tanto, las bolsas se fabrican: sellando transversalmente materiales tubulares de película de una capa o multicapas y cortando la porción tubular que contiene el extremo sellado; realizando dos sellados transversales espaciados sobre los materiales tubulares y abriendo por corte el lado del tubo; superponiendo las hojas planas de película y sellando tres lados; o doblando una lámina plana y sellando dos lados.

En general, los termosellados se realizan aplicando suficiente calor y presión a superficies de capas de películas adyacentes durante un tiempo suficiente para provocar una unión por fusión entre las capas de películas plásticas.

Un tipo común de sellado usado en la fabricación de bolsas es conocido por los expertos en la técnica como sellado con barras calientes. Al realizar un sellado con barras calientes, las capas termoplásticas adyacentes se mantienen unidas con barras enfrentadas de las cuales al menos una se calienta para hacer que las capas se unan por fusión por aplicación de calor y presión en la zona que se va a sellar. Por ejemplo, las bolsas se pueden formar a partir de un material tubular realizando un sellado del fondo, con barras calientes, en sentido transversal a la película tubular. Una vez que se realiza el sellado del fondo, el material tubular se corta transversalmente para formar la boca de la bolsa.

Después que se ha introducido un producto, la bolsa se vacía típicamente y la boca de la bolsa se sella para encerrar el producto. Hubo un tiempo, en que el método estándar de cierre por sellado era fijar una pinza alrededor de la boca de la bolsa. Sin embargo, actualmente se emplean también frecuentemente técnicas de termosellado para producir el cierre final de la bolsa. Por ejemplo, la boca de una bolsa puede ser sellada con barras calientes o sellada por impulsos. Un sellado por impulsos se realiza por aplicación de calor y presión utilizando barras enfrentadas similares al sellado con barras calientes, excepto que al menos una de estas barras tiene un alambre o cinta dispuesto como recubrimiento a través del cual se hace pasar una corriente eléctrica durante un periodo de tiempo muy breve (de aquí el nombre de "impulso") para hacer que se unan por fusión las capas de películas adyacentes. Después del impulso de calor las barras se enfrían típicamente (por ejemplo, haciendo circular un refrigerante) mientras que se continua manteniendo juntas las superficies internas de la bolsa para conseguir la resistencia adecuada del sellado.

Con relación a los sellados con barras calientes, los sellados por impulsos pueden ser más rápidos debido al enfriamiento rápido de la cinta después del impulso de calor. Los sellados por impulsos generalmente son también más estrechos dando un mejor aspecto al envase, pero los sellados más estrechos dejan también menos margen de error en la producción de bordes sellados continuos. Generalmente la zona de unión es menor en un sellado por impulsos que en un sellado con barras calientes, por tanto es más crítico el comportamiento de la capa sellada de la

película.

Desventajosamente la película en la zona de sellado llega a ser extruida frecuentemente durante el sellado por impulsos de películas conocidas. Esto da como resultado un adelgazamiento de la película y una reducción de la resistencia de la película en la zona de sellado. En situaciones extremas, la película adelgazada se rompe o se separa. Los expertos en la técnica denominan a los sellados muy extruidos, sellados "perforados por quemadura". Un sellado "perforado por quemadura" no tienen resistencia o integridad adecuadas para proteger al producto envasado. Un intento para resolver este problema de la "perforación por quemadura" es irradiar la película antes de la fabricación de la bolsa.

La irradiación de una película hecha de resinas polímeras reticulables hace que la resina se estratifique en la película que se va a reticular. En condiciones controladas, la reticulación por irradiación aumenta y también puede ampliar el intervalo de temperatura para termosellado, y dependiendo de la composición de la película también puede mejorar la resistencia de la película a la perforación. Si la capa termosellable de la película termoplástica se reticula demasiado, es más difícil unir por fusión haciendo difícil alcanzar sellados fuertes, particularmente por sellado por impulsos. Todos los sellados de bolsas deben mantener su integridad para conservar y proteger los productos encerrados en ellas, especialmente los productos alimenticios.

Debe existir un sellado continuo fuerte para evitar la salida y la entrada no deseadas de materiales gaseosos, líquidos o sólidos entre el exterior y el interior de la bolsa. Esto es particularmente necesario cuando el envase está hecho de película termocontraíble y ha de sumergirse en agua caliente para contraer la película contra el artículo envasado puesto que dicha contracción aumenta la tensión sobre estos sellados. Incluso es más crítico cuando los envases se han de sumergir durante tiempos y a temperaturas suficientes para la pasteurización o cocción. Por tanto, se necesitan continuamente películas que puedan conformarse en bolsas que tengan sellados fuertes, especialmente las formadas por sellado con barras calientes y/o por impulsos. Dichas películas deben proporcionar sellados fuertes capaces de resistir un intervalo de temperaturas y también ser capaces de formar tales sellados en una amplio intervalo de temperaturas de sellado sin perforación por quemadura.

Se sabe que existen variaciones en las temperaturas, tiempos y presión de sellado entre las diferentes marcas o tipos de dispositivos selladores y también entre diferentes máquinas de sellado vendidas bajo la misma marca. Esto aumenta la necesidad de películas que puedan ser selladas útilmente en diferentes máquinas de sellado y en un amplio intervalo de temperaturas para producir sellados integrales fuertes.

Otro problema del termosellado es el del doblado o plegamiento involuntario. Normalmente, un termosellado se realiza aplicando calor y presión en dos porciones de la película. Pero ocasionalmente, la zona que se va a sellar se doblará involuntariamente produciendo una sección de película que tiene cuatro o seis porciones de película presionadas entre las barras enfrentadas del sellado. En dichas situaciones, es deseable poder sellar la película sin perforación por quemadura. Un intervalo más amplio de las temperaturas de termosellado por impulsos es indicativo de una mayor flexibilidad en el sellado a través de dobleces o pliegues que un intervalo más estrecho.

Otro problema durante el termosellado es el de las resistencias a la propagación de desgarramientos excesivamente altas. Menores resistencias a la propagación de desgarramientos son una ventaja en las operaciones de termosellado que utilizan tecnología de sellado por impulsos en la que el aparato de sellado tanto sella como corta la película eliminándose los recortes de película por desgarramiento a lo largo del corte. Bajas resistencias a la propagación de desgarramientos permiten la eliminación rápida de recortes sin dañar el sellado, la película o la bolsa.

Una aplicación muy exigente para películas flexibles, termoplásticas, termosellables y termocontraíbles es para el tratamiento de carnes. La contaminación bacteriana durante el tratamiento de alimentos, por ejemplo por *Listeria monocytogenes* es una gran preocupación. Para abordar los problemas sanitarios y de seguridad en los alimentos preparados, algunos procesadores ha adoptado un tratamiento térmico de la superficie a temperaturas elevadas suficiente para eliminar las bacterias en los alimentos ya cocinados.

En algunas aplicaciones exigentes, un producto alimenticio, tal como jamón se sella en el interior de una bolsa o película de plástico para tratamiento en la que el jamón se cuece, refrigera, transporta y posteriormente se expone para la venta al por menor.

En una aplicación exigente más común, un alimento tal como pechuga de pavo, jamón o carne de vacuno se cuece en una sartén o rejilla o la película de tratamiento de la que se retira el alimento cocido para un tratamiento adicional, tal como: cortar en rodajas; ahumar en un humero; tratar con colorantes y/o aromatizantes, tales como caramelo, especias, humo líquido o miel; glasear; y/o eliminar líquidos (conocido como purga) que resultan, por ejemplo, del proceso de cocción. Después de este tratamiento adicional, el producto alimenticio se envasa, frecuentemente en una bolsa impresa, para su transporte y venta. El alimento cocinado se introduce típicamente en una bolsa termosellable y termocontraíble que se vacía a continuación de los gases atmosféricos por vacío, se termosella y se somete a una operación de contracción de la película generalmente en un depósito de agua a temperatura elevada durante un breve periodo de tiempo para producir un envase atractivo compacto. Durante estas etapas posteriores a la cocción y anteriores al envasado para transporte y venta, la superficie del producto alimenticio está sometida a

contaminación ambiental, por ejemplo, por partículas existentes en el aire, microbios y polvo. El riesgo de contaminación después del envasado se puede minimizar pasteurizando superficialmente el envase embutido y sellado, por ejemplo en un baño de agua o en una cámara de vapor de agua mantenida a temperaturas elevadas durante un tiempo suficiente para proporcionar el grado deseado de protección de la contaminación y el crecimiento microbiano. El tiempo y temperaturas de esta etapa de pasteurización posterior a la cocción pueden variar ampliamente.

Significativamente, este tratamiento de la superficie es realizado además del proceso de cocción o pasteurización y va seguido del cierre hermético del alimento cocido o pasteurizado en una película de plástico para envasado. En este uso exigente, este tratamiento de la superficie por "pasteurización pos-cocción" se realiza después de colocar el alimento en la película para envasado que permanecerá sobre el producto pasteurizado durante el proceso de venta hasta el consumidor final. Frecuentemente las películas están impresas con información al consumidor y la identificación de la marca y generalmente al menos una porción de la película es transparente para permitir la visión del producto encerrado. Por consiguiente, las propiedades ópticas y el aspecto de las películas son importantes para atraer al consumidor y para su venta.

Esta película de "pos-pasteurización" debe realizar bien una variedad de funciones. Debe ser resistente a la perforación y tener fuertes sellados a las temperaturas elevadas encontradas en la operación de contracción y también en el proceso de pasteurización pos-cocción. También debe mantener una ajustada conformación de la película alrededor del producto a temperaturas de refrigeración con un aspecto atractivo y actuar como una buena barrera al oxígeno, humedad y contaminantes ambientales.

Los intentos en el pasado para proporcionar mejor resistencia a la perforación y termosellado en películas, realizando mientras algunos progresos, todavía se pueden mejorar. La variación en el equipo de termosellado y en los parámetros del proceso continúan produciendo bolsas con sellados débiles que están sometidas a desgarramiento y tensión de los sellados durante las operaciones de corte, que están sometidas a perforación por quemadura, que no pueden sellarse debido a dobleces y que producen bolsas con fugas que tienen sellados discontinuos y que no son suficientemente resistentes a las perforaciones. Sería muy deseable disponer de películas y bolsas termocontraíbles y biaxialmente estiradas que sean muy resistentes a la perforación y/o cuya capa termosellable en particular y la construcción de la película en general permita mayor flexibilidad y variabilidad en los parámetros del proceso de termosellado produciendo al mismo tiempo rápidamente sellados fuertes, íntegros y continuos y con un índice de fallos menor que las películas y bolsas de la técnica anterior.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva estructura de película que tenga una mejor combinación de propiedades.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

En una primera realización de la invención, se proporciona una película multicapa para envases que tiene al menos cuatro capas dispuestas en secuencia que comprende: (1) una primera capa que comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un Tm (como se define más adelante) entre 100°C y 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso; (2) una segunda y una cuarta capas que comprende cada una (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_4 - C_8$, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fusión (como se define más adelante) inferior a 2 dg/min, (b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo o ácido metacrílico y (c) de 0 a 60% en peso de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_8$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se define más adelante) entre 65 y 98°C; y (3) una tercera capa que comprendía al menos 80% en peso de al menos un copolímero de cloruro de vinilideno con 2-20% en peso (basado en dicho copolímero) de cloruro de vinilo o acrilato de metilo; en la que la película tiene un valor de contracción (como se define más adelante) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

En una segunda realización de la invención, se proporciona una película multicapa, biaxialmente orientada y termocontraíble para envases, que comprende: (1) una primera capa que comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un Tm (como se define más adelante) entre 100°C y 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso; (2) una segunda capa que comprende (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_4 - C_8$, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fusión (como se define más adelante) inferior a 2 dg/min, (b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico, y (c) de 0 a 60% en peso de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_8$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65 y 98°C; y (3) una capa de transición entre dicha primera y segunda capas y en contacto con ellas, comprendiendo dicha capa

de transición (a) al menos 20% en peso de un cuarto copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un T_m (como se define más adelante) entre 100°C y 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 4% en peso, (b) al menos 20% en peso de un quinto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_4 - C_8$, teniendo dicho copolímero una densidad desde 0,900 hasta 0,915 g/cm³ y un índice de fusión (como se define más adelante) inferior a 2 dg/min, y (c) de 0 a 60% en peso de un sexto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_8$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65 y 98°C; en la que la película tiene un valor de contracción (como se define más adelante) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

En una tercera realización de la invención, se proporciona una película multicapa para envases, conformable en forma de bolsa por termosellado para uso en la preparación de alimentos que consiste esencialmente en: (1) una capa interna que comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un T_m (como se define más adelante) entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5 y sustancias extraíbles con n-hexano inferiores al 5 % en peso, (2) una segunda capa en contacto con la capa sellable interna que comprende: (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_4 - C_8$, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fusión inferior a 2 dg/min, (b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico y (c) de 0 a 60% en peso de un cuarto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_8$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65 y 98°C; y (3) una tercera capa opcional que comprende una capa exterior protectora; en la que la película tiene un valor de contracción (como se define más adelante) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

Las películas de la presente invención son útiles para tratar y/o envasar artículos, especialmente productos comestibles tales como jamón, carne de vacuno, aves o carne tratada, que pueden ser cocidos en la película. Las realizaciones de la invención tienen numerosas ventajas. La película tiene un contenido reducido de sustancias extraíbles, lo que significa mejor cumplimiento de las normas de la FDA y más utilidad para adherencia a la carne, temperaturas de iniciación del sellado reducidas para mejor termosellado y "perforación por quemadura" reducida y más resistencia a la degradación de sus propiedades físicas por irradiación. Estas y otras ventajas serán evidentes a partir de la descripción detallada de las realizaciones preferidas siguientes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

En cuanto al envasado de películas de plástico, en la presente memoria se utilizan diversos acrónimos (en lengua inglesa) de polímeros que son citados a continuación. También, con referencia a las mezclas de polímeros se usarán dos puntos (:) para indicar que se mezclan los componentes a la izquierda y a la derecha de los dos puntos. Respecto a la estructura de las películas, se usará una barra oblicua "/" para indicar que los componentes a la izquierda y a la derecha de la barra están en capas diferentes y también puede indicarse así la posición relativa de componentes en las capas colocando la barra para señalar los límites de las capas de las películas. Los acrónimos empleados generalmente en la presente memoria incluyen:

EAA - Copolímero de etileno con ácido acrílico

EVA - Copolímero de etileno con acetato de vinilo

EVOH - Un copolímero saponificado o hidrolizado de etileno y acetato de vinilo

MA-Saran - Acrilato de metilo y cloruro de vinilideno

PE -Polietileno (un homopolímero y/o copolímero etileno de una porción importante de etileno con una o más α -olefinas)

PP -Poli(homopolímero de propileno)

PVDC -Poli(cloruro de vinilideno) (incluye también copolímeros de cloruro de vinilideno, especialmente con cloruro de vinilo), denominado también Saran

En contraste con las películas de la técnica anterior que utilizan copolímeros de propileno catalizados por catalizadores de Ziegler-Natta (ZN), la presente invención puede utilizar en la primera capa copolímeros de propileno catalizados por metaloceno. Los copolímeros de propileno catalizados por ZN, aunque útiles como capas de sellado de estructuras en películas tratadas por descarga en corona o irradiadas, tienen algunas limitaciones. Si el polipropileno catalizado por ZN tiene suficiente comonomero para tener una baja temperatura de iniciación del sellado (es decir, una temperatura que se aproxima a la de los copolímeros de etileno), tienden a tener un alto contenido de sustancias extraíbles, que pueden adulterar el producto alimenticio que se va a envasar. En contraste, el copolímero de propileno catalizado por metaloceno tiene bajo contenido de sustancias extraíbles.

El copolímero de propileno catalizado por ZN que tiene bajo contenido de sustancias extraíbles tiende a presentar baja contracción después de ser sometido a orientación biaxial. Esto puede reducir significativamente la contracción de una estructura coextruida que tiene posteriormente un copolímero de propileno catalizado por ZN. En contraste, los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno prometen tener mejores propiedades de contracción.

- 5 Por consiguiente, una película con un copolímero de propileno catalizado por metaloceno que tiene una baja temperatura de iniciación del sellado y alta contracción en combinación con una capa reticulable para proporcionar a la película resistencia a la perforación por quemadura tendrá una amplia ventana de sellado en comparación con las películas de la técnica anterior y mejor contracción en comparación con las películas de la técnica anterior.

- 10 La invención puede utilizar una película flexible, polímera, termoplástica, multicapas de 254 μm (10 milésimas de pulgada) o menor, que tiene una capa de copolímero a base de propeno catalizado por metaloceno para el contacto con alimentos que proporciona capacidad de termosellado, una capa de MA-Saran barrera a los gases, una capa exterior resistente al uso indebido y capas intermedias que utilizan una combinación de polímeros muy ramificados y sustancialmente lineales de alto peso molecular y bajo peso molecular para producir una película orientable que tiene una alta resistencia a la desestratificación incluso en condiciones de cocinado. La capa que contiene MA-Saran controla la permeabilidad a los gases de la película. La capa que contiene copolímero a base de propeno catalizado por metaloceno controla la capacidad de adherencia de la película a un alimento encerrado, que en el caso de carne se denomina "adherencia a la carne" y también controla la capacidad de termosellado y la resistencia del sellado, particularmente a temperatura elevada y con el paso del tiempo. Las capas intermedias controlan la resistencia a la desestratificación de la capa central de MA-Saran y la capacidad de orientación beneficiosamente mejorada.

- 20 Dichas películas tendrán preferiblemente un espesor de aproximadamente 50,8-76,2 μm (2-3 milésimas de pulgada), aunque pueden prepararse películas adecuadas para envasar productos comestibles tan gruesas como de 101,6 μm (4 milésimas de pulgada) o tan delgadas como de 25,4 μm (1 milésima de pulgada). Típicamente, las películas tendrán un espesor entre aproximadamente 38,1-76,2 μm (1,5-3 milésimas de pulgada). Especialmente preferidas para utilizar como películas para envasar carnes cocinadas son películas en las que la película multicapa tiene un espesor entre aproximadamente 50,8-76,2 μm (2-3 milésimas de pulgada). Dichas películas presentan buena resistencia al uso y mecanizabilidad (capacidad de tratamiento en máquinas). Las películas más gruesas que 50,8 μm (2 milésimas de pulgada) son menos resistentes al uso indebido y más difícil de manipular en los procesos de envasado. Ventajosamente, las películas preferidas son termocontraíbles. Las películas preferidas pueden proporcionar también una combinación beneficiosa de una o más o todas las propiedades incluyendo baja turbidez, alto brillo, altos valores de contracción a 90°C o menos, buena mecanizabilidad, buena resistencia mecánica y buenas propiedades barreras incluyendo altas barreras a la permeabilidad al oxígeno y al agua.

La película de la presente invención se puede utilizar como una película termosellable que sirve de barrera para el oxígeno y la humedad para conservar un producto comestible durante la cocción y/o el envasado para la venta de dicho producto comestible después de un periodo de pasteurización o cocción.

- 35 La presente invención está particularmente bien adaptada para tratar y envasar alimentos pasteurizables, y tiene una utilidad particular en envasar jamones cocidos. "Cocido" es el término usado para indicar para indicar el estado en que se encuentra una película o bolsa en la cual está pasteurizado o cocido un producto comestible. Esta película o bolsa se usa para retener, proteger y/o formar la configuración del producto comestible por un procesador (fabricante) durante el proceso de cocción o pasteurización después de lo cual la película puede ser retirada (a veces denominada "arrancada") o se puede dejar como una barrera protectora durante el transporte, y opcionalmente incluso se deja durante la venta al por menor.

- 45 Algunos de los otros beneficios de la película de la invención incluyen: permeabilidad relativamente baja al oxígeno y vapor de agua; alta resistencia a la desestratificación y una combinación inesperadamente buena de resistencia a la desestratificación, especialmente a temperaturas elevadas que simulan las condiciones de cocido, y orientabilidad, dando como resultado una buena capacidad de contracción a baja temperatura; resistencia a la degradación por ácidos sales y grasas de los alimentos; altos valores de contracción a bajas temperaturas (90°C o inferior); fuerza de contracción residual que forma y mantiene un producto compacto; adherencia a la carne controlable; buena a excelente sellado térmico (soldadura) especialmente en una amplia gama de voltajes en dispositivos selladores comerciales; bajos niveles de sustancias extraíbles con cumplimiento de las regulaciones gubernamentales para el contacto con alimentos; baja turbidez; alto brillo; no imparte malos sabores u olores al alimento envasado; buena resistencia a la tracción; una superficie sobre la cual se pueda imprimir; alta resistencia del sellado térmico y un sellado de larga duración especialmente a las temperaturas de cocción; y buena mecanizabilidad.

- 55 Ventajosamente, una realización preferida de la invención tiene bajas permeabilidades al O_2 y al vapor de agua en combinación con alta adherencia a la carne que impide un derrame indeseable de líquido de cocción durante el tratamiento, buena sellabilidad térmica y altos valores de contracción a baja temperatura (90°C o menos). La película de la invención tiene valores de contracción de al menos 20% (más preferiblemente aproximadamente 30% o más) en al menos una dirección a 90°C o menos, y preferiblemente al menos 25% en ambas direcciones. Además, las películas preferidas son sellables por calor en una amplia gama de voltajes, y preferiblemente termocontraíbles a bajas temperaturas en combinación con dicho amplio intervalo de sellabilidad térmica.

También, las propiedades de barrera al oxígeno de la película de la invención reducen o eliminan las pérdidas por deterioro, por ejemplo por enranciamiento debido a oxidación. La película y las bolsas de la invención son particularmente útiles para envasar productos comestibles cocidos, pero se pueden emplear también como envases para una amplia variedad de alimentos y artículos no alimenticios.

- 5 La presente invención puede ser empleada como bolsas de diversos tamaños típicos. Por "anchura aplanada" se quiere significar la anchura transversal de una película tubular aplanada. La anchura aplanada es también igual a 1/2 de la circunferencia de la película tubular.

Una realización de la invención es preferiblemente una película multicapa termocontraíble que debe tener al menos cuatro capas. Estas cuatro capas se denominan la primera capa, la segunda capa, la tercera capa y la cuarta capa. 10 La primera capa y la cuarta capa están dispuestas en lados opuestos o enfrentados de la tercera capa. La primera capa está preferiblemente unida a dicha tercera capa mediante una segunda capa intermedia. Cuando la película está en forma de tubo o bolsa estas capas comprenden la pared del tubo o la bolsa. Esta pared en corte transversal tiene la primera capa que comprende una capa externa dispuesta lo más próxima a la superficie interior del tubo (o la bolsa) siendo la cuarta capa una capa externa opuesta dispuesta típicamente lo más próxima a la superficie 15 exterior del tubo (o la bolsa).

Se contempla de acuerdo con la presente invención que puedan construirse películas tubulares que tengan más de cuatro capas. Dichas capas adicionales pueden ser dispuestas como capas adicionales intermedias situadas entre la tercera capa (también llamada la capa central) y la primera capa o estas capas adicionales pueden comprender una o más capas superficiales y comprenden la superficie interior o exterior del tubo o ambas. También pueden estar 20 provistas las denominadas capas de transición que aumentan la adherencia entre la primera capa y las capas intermedias. Preferiblemente, la primera capa comprenderá la capa de la superficie interior del tubo que durante el uso estará en contacto con un producto comestible encerrado en el tubo.

Beneficiosamente esta primera capa será termosellable para facilitar la formación de bolsas y envases herméticamente cerrados. Ventajosamente, la primera capa como la capa de la superficie interior, cuando se use 25 para envasar productos comestibles, será adecuada para contacto con productos comestibles que contienen proteínas, agua y grasas sin desprender o impartir materiales perjudiciales; malos sabores u olores al producto comestible. Beneficiosamente, la primera capa puede ser la capa de la superficie interior capa y puede consistir esencialmente en un copolímero de la α -olefina propeno. Si se desea, se puede usar una resina ionómera bien sola o bien mezclada en una o más de las capas, pero dicho uso es innecesario para producir una película adecuada 30 para envasar productos comestibles cocinados. Ventajosamente, la capa de termosellado y realmente la película completa puede estar libre de polímero ionómero, pero proporciona un comportamiento enteramente satisfactorio sin el gasto añadido de usar la costosa resina ionómera.

También se prefiere que la cuarta capa comprenda la superficie exterior del tubo o bolsa. Como la capa de la superficie exterior del tubo o bolsa, la cuarta capa debe ser resistente a abrasiones, uso indebido y tensiones 35 causadas por la manipulación y además debe ser fácil de mecanizar (es decir, ser fácil de ser alimentada a través de, y manipulada por máquinas, por ejemplo para transporte, envasado, impresión o como parte del proceso de fabricación de la película o bolsa). También debe facilitar la orientación por estiramiento cuando se desee una película de alta contracción, particularmente a bajas temperaturas, tales como 90°C e inferiores.

Ventajosamente, la primera capa estará constituida predominantemente por copolímeros de propileno que tienen un contenido de propileno (propeno) de 60% en peso o más. Dicha capa es preferiblemente una capa de superficie 40 interior del tubo o bolsa.

Las capas de superficie funcionan protegiendo la capa central del uso indebido y también pueden protegerla del contacto con la humedad que puede impactar o alterar las propiedades de barrera a los gases de la capa central.

Beneficiosamente, en la presente invención hay capas intermedias en cualquier lado de la capa central de MA-Saran (tercera capa). La segunda capa esta película es generalmente una capa intermedia inusualmente gruesa que 45 además de proporcionar resistencia a la desestratificación entre la capa de MA-Saran adyacente y la capa opuesta, contribuye también a la facilidad de orientación y facilita la formación de una película biaxialmente estirada que tiene altos valores de contracción particularmente a bajas temperaturas (90°C o inferior) en combinación con propiedades ópticas que son superiores a las de muchas películas de la técnica anterior. El uso de una capa intermedia 50 directamente adherida a cualquier lado de la capa central produce una película que es extremadamente resistente al la desestratificación y que puede ser orientada para producir una película que tiene una alta contracción de 30% o superior a 90°C o menos.

En una realización preferida, la capa central de MA-Saran se adhiere directamente a la segunda y cuarta capas, que funcionan como capas intermedias y a su vez están opcionalmente adheridas respectiva y directamente a la capa 55 interior (primera) o a la capa exterior opcional (quinta) (o preferiblemente a ambas). En una realización más preferida, el artículo de película consta esencialmente de cuatro capas polímeras: La capa interior (primera), la capa intermedia (segunda), la capa central (tercera), y la capa exterior (cuarta). Esta realización preferida proporciona una concentración deseable de propiedades tales como baja permeabilidad a la humedad, baja permeabilidad al O₂,

adherencia controlable a la carne, alto brillo, buena resistencia mecánica, construcción libre de cloro y fuerzas de contracción deseables en una película multicapa, termocontraíble a baja temperatura que es resistente a la desestratificación, termosellable y que puede ser orientada biaxialmente. La capa central puede tener opcionalmente adyuvantes de proceso o plastificantes.

- 5 Los espesores de capas típicos para las capas esenciales de la primera realización de la película termorretráctil de la invención pueden ser aproximadamente 5-40% para la primera capa (típicamente la superficie interior), 25-70% para la segunda capa (intermedia), 3-13% para la tercera capa (central) y 10-50% para la cuarta capa (exterior), aunque son posibles películas con diferentes espesores en la relación de capas. En la segunda realización de la invención, la capa de transición entre la primera y la segunda capas puede ser aproximadamente 2-10% del espesor total de la película.

10 La primera capa es típicamente una capa de superficie exterior de la película y en una construcción tubular es la capa de la superficie interior del tubo. La función de la primera capa es proporcionar una superficie que tenga una adherencia controlable a la carne y que sea termosellable consigo misma (o a la segunda capa exterior si se desea un sellado con lengüeta) en un equipo comercialmente disponible y (para envasar alimentos) para proporcionar una superficie higiénica para el contacto con el producto comestible. En la presente invención, para satisfacer estas funciones no necesita ser grande el espesor de la primera capa, pero para una combinación ventajosa de facilidad de tratamiento y prestación del sellado esta capa tendrá preferiblemente un espesor de 0,00254-0,03048 mm (0,1-1,2 milésimas de pulgada). Es importante que esta capa termosellable sea continua, por ejemplo, en la superficie interior del tubo y que sea extruida con un espesor suficiente para permitir el termosellado (si se desea).

20 Preferiblemente la primera capa es una capa termosellable de superficie interior que permite que la película sea conformada en bolsas. Por la expresión "capa termosellable" se quiere decir una capa que es termosellable consigo misma, es decir, capaz de unirse por fusión por medios de calentamiento indirectos convencionales que generan suficiente calor en al menos una superficie de contacto de la película para conducción a la superficie de contacto de película contigua y formación de una unión interfacial entre ellas sin pérdida de integridad de la película.

25 Ventajosamente la interfase de la unión debe ser suficientemente y térmicamente estable para impedir fuga de gases o líquidos a su través cuando se expone a temperaturas superiores o inferiores a la ambiente durante el tratamiento del alimento dentro del tubo cuando se sella en ambos extremos, es decir, en una forma de bolsa sellada (herméticamente cerrada). Para uso en aplicaciones de cocción los cierres por calor deben resistir temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 71-82°C (160-180°F) o superiores durante periodos prolongados de tiempo por ejemplo, hasta 4 a 12 horas en ambientes que pueden variar desde aire calentado humidificado o vapor de agua hasta inmersión en agua calentada. Finalmente, la interfase de unión entre capas interiores contiguas debe tener suficiente resistencia física para resistir la tensión resultante del estiramiento o contracción debido a la presencia de una masa de alimento sellada dentro del tubo y opcionalmente sometida a temperaturas y condiciones de pasteurización o cocción.

35 A no ser que se indique otra cosa en la presente solicitud, los porcentajes de los materiales usados en las capas individuales están basados en el peso de la capa indicada. El porcentaje de contenido de comonomero de un polímero particular está basado en el peso del polímero indicado.

La primera capa, especialmente como capa de la superficie interior de un tubo de acuerdo con la presente invención, también proporciona buena mecanizabilidad y facilita el paso de la película sobre el equipo (por ejemplo, para insertar productos comestibles). Esta capa puede ser revestida con un polvo anti-bloqueo. También, pueden añadirse a la primera capa exterior de la película aditivos anti-bloqueo, plastificantes polímeros, o agentes de deslizamiento o puede estar libre de dichos ingredientes añadidos. Cuando esta capa se trata con una descarga en corona, opcional y preferiblemente no se usará agente de deslizamiento, pero contendrá o estará revestida con un polvo o agente anti-bloqueo, tal como sílice o almidón. En una realización de la invención la primera capa exterior

40 consiste esencialmente de un polímero de propeno o sus mezclas.

Las resinas de copolímeros de propeno adecuados para uso en la primera capa tienen un contenido de propeno de al menos 60 por ciento en peso, opcionalmente al menos 80% en peso. Opcional y preferiblemente, estos copolímeros tendrán un contenido de al menos 90 % en peso de propeno.

50 Habrá copolimerizada con propeno al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, hexeno-1, metilpenteno-1, octeno-1 y sus mezclas en una cantidad de hasta 40% en peso. Los preferidos son bipolímeros de propeno y eteno (copolímeros de $C_3 C_2$), así como bipolímeros de $C_3 C_4$ y terpolímeros de $C_3 C_2 C_4$. Los más preferidos son copolímeros de $C_3 C_2$, especialmente bipolímeros. Un copolímero de $C_3 C_2$ preferido puede tener un contenido de propeno de al menos 90% y opcionalmente al menos 95 % en peso.

55 Los copolímeros de polipropileno usados en la primera capa de la presente invención se producen generalmente usando catalizadores de metaloceno sobre soportes. Los copolímeros pueden ser producidos en muchos tipos de reactores o esquemas de reacción, incluyendo, pero sin limitación, reactores de fase gaseosa en lecho fluidizado o agitado, reactores de líquidos en suspensión o en masa o de tipo bucle o cualesquiera otros procesos usados para la polimerización de propileno, que son bien conocidos en la técnica. Un proceso para preparar dicho copolímero de propileno catalizado por metaloceno se describe en la Patente de EE.UU. Nº 5.571.619 de McAlpin et al.

Las realizaciones preferidas de los copolímeros de polipropileno son de naturaleza isotáctica debido a la cantidad sustancial de polipropileno isotáctico que se prepara con catalizadores de metaloceno. El polipropileno se distingue por contenidos de sustancias extraíbles con n-hexano particularmente bajos, que es en general inferior a 5% en peso, preferiblemente inferior a 4% en peso, más preferiblemente inferior a 2,6% en peso, aún más preferiblemente inferior a 2% en peso, y más preferiblemente inferior a 1%, basado en cada caso en el peso del polímero de partida, como se determina por el método de 21 CFR 177.1520.

La distribución de pesos moleculares es un parámetro adecuado adicional para caracterizar la estructura del polímero. Ventajosamente es relativamente estrecho. La relación entre el peso molecular medio ponderal (M_w) y el peso molecular medio numérico (M_n) entre 1 y 5 y preferiblemente inferior a 4, como se determina por cromatografía de penetración en gel (GPC). La relación M_w/M_n es más preferiblemente inferior a 3, y más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2,5.

Los copolímeros de propileno tienen preferiblemente un peso molecular medio que es mayor que aproximadamente 140.000, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 140.000 a aproximadamente 450.000, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 190.000 a aproximadamente 400.000.

Los copolímeros preferiblemente usados en la primera capa tienen en general un bajo índice de fluidez de 0,5 a 30 dg/min., como se mide por el método ASTM D-1238, condición L. Más preferiblemente, el índice de fluidez está en el intervalo de aproximadamente 1 dg/min a 10 dg/min.

El punto de fusión está en el intervalo de 100°C a aproximadamente 145°C., preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 110°C a aproximadamente 140°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 120°C a aproximadamente 130°C. La depresión (disminución) del punto de fusión es generalmente superior para los comonomeros de α -olefinas incorporados en el copolímero de polipropileno.

Por tanto hay varias propiedades físicas que pueden distinguir los copolímeros de propileno catalizados por ZN de los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno. Por ejemplo, aún cuando el índice de fluidez para el copolímero de propileno catalizado por ZN típico (4% en peso de C_2) comparado con EXXPOL™ - copolímero de propileno catalizado por metaloceno (3,4% en peso de C_2) se describe aproximadamente el mismo, 3,8 dg/min. vs. 4,0 dg/min., la temperatura de fusión es muy inferior para el segundo, 139°C vs. 127°C, respectivamente. Análogamente, los contenidos de sustancias extraíbles con hexano son mucho menores para el segundo copolímero, 3,0% vs. 1,4%, respectivamente.

Los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno son comercialmente asequibles de varias fuentes, tales como propileno ACHIEVE™ o EXXPOL™, polímeros de Exxon Chemical Co., Houston, Texas, y Hostacen™ polímeros de Hoechst AG, Alemania.

Basado en las propiedades enumeradas antes del copolímero de propileno catalizado por metaloceno, la primera capa de la película de la presente invención puede incluir un copolímero de propileno catalizado por metaloceno definido como un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, en donde el copolímero tiene un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un T_m entre 100°C y 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso. Preferiblemente, el copolímero de la primera capa tiene al menos esas propiedades y (1) un T_m entre 110°C y 130°C, y una relación M_w/M_n entre 1 y 3, o (2) un T_m entre 110°C y 130°C, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 2,6% en peso, o (3) una relación M_w/M_n entre 1 y 3 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 2,6% en peso. Más preferiblemente, el copolímero de la primera capa tiene un T_m entre 110°C y 130°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 3 y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 2,6% en peso. Aún más preferiblemente, el copolímero de la primera capa tiene al menos estas propiedades preferidas y un T_m entre 120°C y 130°C o una relación M_w/M_n entre 1,5 y 2,5 o un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 2% en peso o especialmente inferiores a 1% en peso. Estas propiedades preferidas para el copolímero de la primera capa son también aplicables cuando el copolímero de propileno se usa en otras capas de la película de acuerdo con la invención.

La primera capa de la película de la invención puede comprender el copolímero de propeno antes descrito y tener una adherencia controlable a la carne. El atributo de adherencia a la carne de la película puede ser controlado para la ausencia, presencia y/o extensión del tratamiento con energía de la superficie, por ejemplo, por descarga en corona.

Las películas de la presente invención que no tienen su capa superficial interior (primera capa) tratada con descarga en corona se espera que tengan una energía superficial típica de al menos 0,029 Nm⁻¹ (29 dinas por cm) y típicamente inferior a 0,033 Nm⁻¹ (33 dinas por cm). El tratamiento por descarga en corona de la primera capa puede elevar la energía superficial a niveles de al menos 0,033 Nm⁻¹ (33 dinas/cm), preferiblemente al menos 0,034 Nm⁻¹ (34 dinas/cm). Para producir películas de la invención que tengan alta adherencia a la carne se emplearán usual y preferiblemente niveles de aproximadamente 0,035 a 0,038 Nm⁻¹ (35 a 38 dinas/cm). Las películas que tengan alta adherencia a la carne atenúan la aparición de líquidos de cocción de los jugos de carne que si no se impide puede

conducir a pérdidas de peso de producto. Además, la aparición de líquidos de cocción puede producir un aspecto del envase indeseable para aplicaciones en las que la película de tratamiento/envasado está destinada a ser dejada en el producto para la venta y uso después del tratamiento. La película de la invención con baja adherencia a la carne encuentra utilidad en aplicaciones de cocción y retirada cuando la película se retira típicamente del producto comestible encerrado directamente después de la cocción o pasteurización. El producto después de la retirada de la película se trata adicionalmente o se vuelve a envasar. Las películas de baja adherencia a la carne de la invención tienen típicamente una energía superficial inferior a $0,033 \text{ Nm}^{-1}$ (33 dinas/cm).

La capa central funciona como barrera controlada para gases y proporciona la barrera para el O_2 necesaria para la conservación del artículo que se ha de envasar. También debe proporcionar buenas propiedades ópticas cuando está orientada por estiramiento, incluyendo baja turbidez y un comportamiento de estiramiento compatible con las capas que la rodean. Es deseable que el espesor de la capa central sea inferior a aproximadamente $10,16 \mu\text{m}$ (0,45 milésimas de pulgada) y superior a aproximadamente $1,27 \mu\text{m}$ (0,05 milésimas de pulgada) para proporcionar la combinación deseada de propiedades de prestaciones buscadas con respecto a la permeabilidad al oxígeno, valores de contracción especialmente a bajas temperaturas, facilidad de orientación, resistencia a la desestratificación y propiedades ópticas. Los espesores adecuados son menores que 15%, por ejemplo, de 3 a 13% del espesor total de la película. Preferiblemente, el espesor de la capa central también será inferior a aproximadamente 10% del espesor total de la película multicapa.

La capa central o barrera de esta película es un porcentaje relativamente pequeño del espesor total de la película y está hecha de copolímero de poli(cloruro de vinilideno)-cloruro de vinilo (PVDC o VDC-VC) o de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (VDCMA o MA-Saran). La capa central comprende preferiblemente MA-Saran, que controlará la permeabilidad al oxígeno de la película. Para el envasado de alimentos perecederos, debe ser minimizada deseablemente la permeabilidad al oxígeno (O_2). Las películas típicas tendrán una permeabilidad al O_2 inferior a aproximadamente $20 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ para un periodo de 24 horas a 1 atmósfera, 0% de humedad relativa y 23°C , y preferiblemente inferior a $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2$, más preferiblemente inferior a $10 \text{ cm}^3/\text{m}^2$.

La cantidad de MA-Saran en la capa central puede ser ajustada por mezcla de polímeros compatibles para variar los parámetros de orientación o la permeabilidad a los gases por ejemplo, el O_2 de las películas de la invención. El espesor de la capa central también puede ser variado desde aproximadamente 1,3 a aproximadamente ~~7,62~~ (0,05-0,30 milésimas de pulgada). Además, aunque se prefiere que la capa central consista esencialmente en MA-Saran, la presente invención reconoce la posibilidad de que pueda estar presente hasta 20% en peso de otros materiales, y que otros aditivos incluyendo polímeros puedan ser mezclados, en cantidades secundarias, en la capa central para afectar de acuerdo con los fines previstos a las propiedades de la capa central, tales como permeabilidad a los gases o resistencia a la humedad.

Las capas segunda y cuarta están dispuestas en cualquier lado de la capa central y proporcionan a la estructura multicapa buenas características de adherencia intercapas. Una o ambas de estas capas pueden contribuir también a las propiedades de contracción y/o ópticas de la película de la invención. La composición de cada una de la segunda y cuarta capas comprende al menos 10% de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $\text{C}_4\text{-C}_8$, teniendo dicho copolímero una densidad de $0,900$ a $0,915 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fusión inferior a 2 dg/min . El primer copolímero es un polietileno de muy baja densidad.

La expresión polietileno de muy baja densidad ("VLDPE") algunas veces denominado polietileno de ultra-baja densidad ("ULDPE"), tal como se usa en la presente memoria se refiere a polietilenos sustancialmente lineales que tienen densidades por debajo de aproximadamente $0,915 \text{ g/cm}^3$ y, posiblemente tan bajas como $0,86 \text{ g/cm}^3$, y que tienen al menos un punto de fusión de al menos 90°C . Esta expresión no incluye copolímeros de etileno y α -olefina de densidades por debajo de aproximadamente $0,90 \text{ g/cm}^3$ con propiedades elastómeras y denominados elastómeros. Algunos elastómeros son denominados por al menos un fabricante "plastómeros de etileno y α -olefinas", pero otros fabricantes han caracterizado los VLDPE como un copolímero de etileno y α -olefina con propiedades plastómeras. Sin embargo, como se explica más adelante, los elastómeros o plastómeros de etileno- α -olefina se pueden usar ventajosamente en la práctica de esta invención como un constituyente minoritario en ciertas capas de esta película multicapa. El VLDPE no incluye polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) que tiene densidades en el intervalo de $0,915\text{-}0,930 \text{ g/cm}^3$, pero se contempla que el LLDPE pueda ser mezclado opcionalmente en una o más de las capas. Tal como se usa el término VLDPE en la presente memoria puede ser preparado mediante una variedad de procesos incluyendo procesos en solución o lecho fluidizado usando una variedad de catalizadores incluyendo catalizadores del tipo Ziegler-Natta tradicionales, de geometría restringida a un solo sitio o de metalloceno.

El VLDPE comprende copolímeros (incluyendo terpolímeros) de etileno con α -olefinas, usualmente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y en algunos casos terpolímeros, como por ejemplo de etileno, 1-buteno y 1-hexeno. Un proceso para preparar los VLDPE está descrito en el documento de patente europea número de publicación 120503 cuyo texto y dibujo se incorporan como referencia en el presente documento.

Como se describe por ejemplo en la patente de EE. UU. de Ferguson et al. N° 4.640.856 y en la patente de EE.UU. de Lustig et al. N° 4.863.769, los VLDPE son capaces de usarse en películas biaxialmente orientadas y tienen

propiedades superiores a las películas preparadas comparablemente que tienen LLDPE. Estas propiedades superiores incluyen superior contracción, superior resistencia a la tracción y mayor resistencia a la perforación.

Los VLDPE adecuados incluyen los fabricados por Dow Chemical Company, Exxon Chemical Company y Union Carbide Corporation.

- 5 La composición de cada una de las segunda y cuarta capas comprende también al menos 10% de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico, y de 0 a 60% de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_{12}$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65°C y 98°C.

- 10 La composición de la segunda capa puede ser idéntica o diferente de la de la cuarta capa dentro de los parámetros de la estructura antes definida. Por ejemplo, los polímeros específicos primero, segundo y tercero usados pueden diferir de una capa a otra o pueden ser parcial o completamente el mismo o estar en la misma o diferentes cantidades. Además, otros ingredientes no requeridos por esta invención pueden estar presentes también en una o ambas capas, y el espesor relativo de cada capa puede variar. Beneficiosamente, la segunda capa será frecuentemente más gruesa que la cuarta capa para proporcionar buenas propiedades de barrera a la humedad además de buena capacidad de contracción. El tercer componente se denomina frecuentemente "plastómero".

- 15 El primer copolímero de cualquiera o de ambas segunda y cuarta capas puede comprender de 10 a 70% de cada capa respectiva. El segundo copolímero de cualquiera o de ambas segunda y cuarta capas puede comprender de 10 a 40% de cada capa respectiva. El tercer copolímero de cualquiera o de ambas de la segunda y cuarta capas puede comprender de 10 a 60% de cada capa respectiva. El cuarto copolímero de cualquiera o de ambas de la segunda y cuarta capas puede comprender al menos 10% de cada capa respectiva.

- 20 La cuarta capa también proporciona resistencia mecánica, capacidad de contracción, resistencia a la abrasión y resiste la perforación por quemadura durante el termosellado. Esta cuarta capa es típica y suficientemente gruesa para proporcionar soporte, capacidad de contracción por calor e impartir resistencia a la película de envasado con el fin de resistir la operación de contracción, las presiones de manipulación, la abrasión y el envasado con un producto comestible. Como capa de la superficie exterior de la película, la cuarta capa puede proporcionar un aspecto brillante deseable. Ventajosamente la cuarta capa comprende al menos 30%, preferiblemente al menos 40% de un primer copolímero de etileno con una proporción minoritaria de una o más α -olefina de $C_4 - C_{12}$, que puede proporcionar una barrera al vapor de agua, que resista la penetración de humedad. Las altas propiedades de barrera a la humedad son deseables para evitar pérdida de peso y un secado indeseable del producto alimenticio encerrado. El primer copolímero tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez inferior a 2 dg/min y se denomina frecuentemente VLDPE.

- 25 La cuarta capa comprende además al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% (basado en el peso del segundo copolímero) de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico. Preferiblemente este segundo copolímero comprende EVA. Opcionalmente, hay incluido en esta quinta capa es 0 a 30% de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de $C_3 - C_{12}$ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65°C y 98°C. Este tercer copolímero se denomina frecuentemente un "plastómero" y puede tener una distribución de pesos moleculares medios (M_w/M_n) inferior a 3, por ejemplo, aproximadamente 2.

- 30 Los adyuvantes de tratamiento tales como agentes de deslizamiento, agentes anti-bloqueo y similares pueden ser también incorporados en la cuarta capa, así como en otras capas. Tales adyuvantes de tratamiento son típicamente usados en cantidades menores que 10% y preferiblemente menores que 5% del peso de la capa. Un adyuvante de proceso preferido para uso en la capa exterior de la película es un elastómero fluorado.

- 35 Los ingredientes anteriores se pueden mezclar y extruir para proporcionar una capa uniformemente mezclada que tiene buenas características de resistencias, procesabilidad, alta contracción y buenas propiedades ópticas incluyendo alto brillo. La adición de un tercer copolímero, en particular, las contribuciones a las buenas propiedades ópticas y de contracción.

Ventajosamente la cuarta capa puede consistir esencialmente en el primer y segundo copolímeros con y sin el tercer copolímero y con y sin una cantidad minoritaria (<10%) de adyuvante de proceso.

- 40 En una segunda realización de la invención, se proporciona una capa de transición entre, y en contacto con, la primera capa y la segunda capa. Esta capa de transición es una capa muy delgada de un copolímero que comprende materiales encontrados tanto en la primera como en la segunda capa. La capa de transición es preferiblemente entre 2% y 10% del espesor global de la película multicapa, preferiblemente 3%. Se cree que la capa de transición ayuda a la adherencia de la primera capa a la segunda capa sin necesidad de usar adhesivos en virtud de la compatibilidad de los materiales de esa capa con los de la primera y segunda capa.

- 45 Por consiguiente la capa de transición comprende: (a) al menos 20% en peso de un cuarto copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que consiste de etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un Tm

entre 100°C y 145°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 5, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso, (b) al menos 20% en peso de un quinto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C_4-C_8 , teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez inferior a 1,0 dg/min, y (c) de 0 a 60 % en peso de un sexto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C_3-C_8 que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión entre 65 y 98°C. Preferiblemente, el copolímero de propeno de la primera capa y la capa de transición capa tiene un T_m entre 110°C y 130°C, una relación M_w/M_n entre 1 y 3, y un contenido de sustancias extraíbles en n-hexano inferior a 2,6 % en peso.

Una tercera realización de la invención no incluye una capa barrera central que comprende MA-Saran. En lugar de ello, en esta tercera realización de la invención, una estructura de película multicapa simple incluye una capa de termosellado interior como se ha descrito antes para la primera capa, una segunda capa como se ha descrito antes y una capa protectora exterior opcional. La capa exterior opcional puede comprender nilón o puede comprender un material que tiene una composición como se ha definido en la definición de la primera capa, aunque la composición no necesita ser idéntica a la primera capa. Un nilón preferido es un copolímero de nilón 6/66 que tiene un punto de fusión de aproximadamente 195°C, que tiene un contenido de componente de nilón 6 de aproximadamente 85% en moles y un contenido de componente de nilón 66 de aproximadamente 15% en moles y que está comercialmente disponible en Allied Chemical Co. de Morristown, N.J., U.S.A. con la marca comercial CAPRON XTRAFORMTM. 1539F. Esta tercera realización de la invención es útil como una bolsa para una tira cocida de productos comestibles.

La película multicapa de la invención puede fabricarse por procesos convencionales incluyendo por ejemplo, procesos de colada por ranura o de película soplada, pero preferiblemente se preparará por un proceso de orientación, especialmente en condiciones que produzcan una película termocontraíble a 90°C o menos. En la patente de EE.UU. N° 5.759.648 de Idias están contenidas descripciones de los procesos de orientación adecuados. Debido a que la película es termorretráctil, una bolsa de película contraída se pegará ventajosamente al producto alimenticio envasado incluso después de la apertura. Las bolsas no contraídas tienen tendencia a caer fuera de los lados del producto encerrado una vez que se rompe el vacío bien sea por una apertura intencional o accidental. Una vez que se separa la película de la superficie del artículo encerrado, el oxígeno entra en contacto con la superficie del artículo y pueden producirse defectos en el producto tales como en productos susceptibles, tales como el jamón. Algunas películas y bolsas de la técnica anterior son bolsas no contraíbles que adolecen de este defecto causando deterioro y desperdicio cuando se usan para envasar producto comestibles productos perecederos.

La película de cuatro capas de esta invención puede ser fabricada por co-extrusión de todas las capas simultáneamente, por ejemplo, como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.448.792 (Schirmer) o por un proceso de estratificación con revestimiento, tal como el descrito en la patente de EE.UU. N° 3.741.253 (Brax et al.) para formar un producto extruido multicapas primario relativamente grueso en forma de hoja plana o preferiblemente o bien en forma de tubo. Esta hoja o tubo se orienta por estiramiento a temperaturas de orientación, que generalmente están por debajo de los puntos de fusión para la resina predominante que comprende cada capa orientada. La orientación por estiramiento puede conseguirse por diversos métodos conocidos, por ejemplo, estiramiento sin contracción mientras se seca (denominado en inglés *tentering*) que se emplea usualmente para orientar hoja o por la técnica de la burbuja o doble burbuja atrapada muy conocida para orientar tubos, como por ejemplo se describe en la patente de EE.UU. N° 3.456.044 (Pahlke). En esta técnica de la burbuja, un tubo primario extruido que abandona un matriz de extrusión tubular es enfriado, aplastado y luego preferiblemente orientado por recalentamiento e inflado para formar una burbuja secundaria expandida, que de nuevo se enfría y aplasta. Las películas preferidas se estiran biaxialmente. La orientación en dirección transversal (TD) se puede conseguir por el inflado antes citado para expandir radialmente la película calentada que se enfría para endurecer la película en su forma expandida. La orientación en la dirección de la máquina (MD) se consigue preferiblemente con el uso de conjuntos de rodillos de agarre que giran a diferentes velocidades para estirar o someter a tracción el tubo de película en la dirección de la máquina causando un alargamiento en la dirección de la máquina que es endurecida por enfriamiento. La orientación puede ser en cualquiera o en ambas direcciones. Preferiblemente un tubo primario se estira de modo simultáneo biaxialmente radialmente (transversalmente) y longitudinalmente (dirección de la máquina) para producir un película multicapa que es termocontraíble a temperaturas por debajo de los puntos de fusión de los componentes polímeros principales, por ejemplo a 90°C o menos.

Las películas axialmente estiradas, de modo especial biaxialmente que son "termosellables" tal como se usa el término en la presente descripción tienen un valor de contracción (como se define más adelante de al menos 20% a 90°C (preferiblemente 25% tanto en la dirección de la máquina (M.D.) como en la dirección transversal (T.D.) para películas estiradas biaxialmente). De acuerdo con la presente invención una o más de las cinco capas esenciales puede(n) estar orientada(s) uniaxialmente o biaxialmente por estiramiento axial a temperaturas suficientemente bajas para producir películas multicapas de alta contracción a bajas temperaturas. Dichas películas multicapas termocontraíbles tendrán al menos un contracción del 20% en al menos una dirección a 90°C) (preferiblemente en ambas direcciones) y ventajosamente pueden tener al menos un contracción de 30% a 90°C en al menos una dirección, y preferiblemente pueden tener al menos una contracción de 25% en ambas direcciones M.D. y T.D., y beneficiosamente pueden tener al menos una contracción del 10% a 74°C en ambas direcciones M.D. y T.D. y preferiblemente al menos 15% (más preferiblemente al menos aproximadamente 20%) en al menos una dirección a 74°C

El proceso de recocido general por el cual las películas termocontraíbles biaxialmente estiradas se calientan bajo una tensión controlada para reducir o eliminar los valores de contracción es bien conocido en la técnica. Si se desea, las películas de la presente invención pueden ser recocidas para producir valores de contracción inferiores según se desee para una temperatura particular. La relación de estiramiento durante la orientación debe ser suficiente para proporcionar una película con un espesor total entre aproximadamente 25,4 y 102 μm (1,0 y 4,0 milésimas de pulgada). La relación de estiramiento MD es típicamente $2^{1/2}$ -6 y la relación de estiramiento TD es también típicamente $2^{1/6}$. Es adecuada una relación de estiramiento global (estiramiento MD multiplicado por estiramiento TD) de aproximadamente $6^{1/4}\%$ -36x.

El método preferido para conformar la película multicapa es la co-extrusión del tubo primario que luego se orienta biaxialmente de un modo similar al ampliamente descrito en la patente de EE.UU. N° 3.456.044 antes mencionada, en donde el tubo primario que deja la matriz se infla por admisión de un volumen de aire, se enfría, se aplasta y luego se orienta preferiblemente por nuevo inflado para formar un tubo secundario denominado "burbuja" con recalentamiento en el intervalo de temperatura de orientación (arrastré) de la película. La orientación en la dirección de la máquina (MD) se produce tirando o arrastrando el tubo de película, por ejemplo, utilizando un par de rodillos que giran a diferentes velocidades y la orientación en dirección transversal (TD) se obtiene por expansión radial de la burbuja. La película orientada se endurece por enfriamiento rápido.

En los siguientes ejemplos, todas las cuatro capas son co-extruidas en forma de un tubo primario, que se enfría al salir de la matriz por pulverización con agua de grifo. Este tubo primario se recalienta por elementos calefactores radiantes con más calentamiento a la temperatura de arrastre (también denominada la temperatura de orientación) para la orientación biaxial conseguida por un cojín de aire que es calentado por sí mismo por flujo transversal a través de un tubo poroso calentado que está posicionado concéntricamente alrededor del tubo primario en movimiento. El enfriamiento se consigue por medio de un anillo de aire concéntrico.

En un proceso preferido para fabricar películas de la presente invención, las resinas y los aditivos se introducen en un extrusor (generalmente un extrusor por capa) donde las resinas son plastificadas en masa fundida por calentamiento y luego se transfieren a una matriz de extrusión (o co-extrusión) para la conformación en un tubo. Las temperaturas del extrusor y de la matriz dependerán generalmente de la resina o mezclas que contienen resinas particulares que se procesan y los intervalos de temperaturas adecuados para las resinas comercialmente disponibles generalmente son conocidos en la técnica o son proporcionados en los boletines técnicos facilitados por los fabricantes de resinas. Las temperaturas de proceso pueden variar dependiendo de los otros parámetros del proceso elegidos. Sin embargo, se esperan variaciones que pueden depender de factores tales como la variación la selección de la resina polímera, el uso de otras resinas por ejemplo, por mezclamiento o en capas separadas en la película multicapa, el proceso de fabricación y el equipo particular y otros parámetros utilizados. Los parámetros del proceso reales incluyendo las temperaturas del proceso se espera que sean ajustadas por el experto en la técnica sin experimentación indebida en vista de la presente descripción.

Como se reconoce generalmente en la técnica, las propiedades de la resina pueden ser modificadas además por mezclamiento de dos o más resinas entre sí y se contempla que diversas resinas puedan ser mezcladas en capas individuales de la película multicapa o añadidas como capas adicionales, tales resinas incluyen resinas de copolímeros de etileno-éster insaturado, especialmente copolímeros de ésteres vinílicos, tales como los EVA u otros polímeros de ésteres, polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), nilones, ionómeros, polipropilenos o sus mezclas. Estas resinas y otras se pueden mezclar por métodos bien conocidos usando dispositivos de volteo, mezcladores o removedores comercialmente disponibles. Además, si se desea, se pueden incorporar en la película aditivos muy conocidos tales como adyuvantes de proceso, agentes de deslizamiento, agentes anti-bloqueo, pigmentos, etc., y sus mezclas.

En algunas realizaciones preferidas de la invención, se prefiere reticular la película completa para ensanchar el intervalo de termosellado. Esto se hace preferiblemente por irradiación con un haz de electrones a niveles de dosificación de al menos aproximadamente 2 megarads (MR) y preferiblemente en el intervalo de 3 a 8 MR, aunque pueden emplearse dosificaciones superiores. La irradiación se puede realizar sobre el tubo primario o después de la orientación biaxial. Esta última, denominada pos-irradiación, es preferida y está descrita en la patente de EE.UU. N° 4.737.391 (Lustig et al.). Una ventaja de la pos-irradiación es que se trata una película relativamente delgada en lugar de un tubo primario relativamente grueso, reduciendo con ello la energía requerida para un nivel de tratamiento dado.

Alternativamente, la reticulación puede conseguirse por adición de un agente reticulante químico o por uso de irradiación en combinación con un potenciador de reticulación añadido a una o más de las capas, como se describe por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.055.328 (Evert et al.). Los potenciadores de reticulación son peróxidos orgánicos, tales como trimetilacrilato de trimetilpropano.

EJEMPLOS

Los siguientes son ejemplos y ejemplos comparativos facilitados para ilustrar la presente invención.

Los resultados experimentales y las propiedades descritas en los ejemplos siguientes se basan en los métodos de ensayos siguientes o métodos de ensayo sustancialmente similares, a no ser que se indique otra cosa.

Resistencia a la tracción: ASTM D-882, Método A

Alargamiento porcentual: ASTM D-882, Método A

5 Turbidez: ASTM D-1003-52

Brillo: ASTM D-2457, ángulo de 45 grados

Módulo secante al 1%: ASTM D-882, Método A

Velocidad de transmisión de oxígeno gaseoso (O₂ GTR): ASTM D-3985-81

Velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR): ASTM F 1249-90

10 Resistencia al desgarramiento Elmendorf: ASTM D- 1992

Calibre: ASTM D-2103

Índice de fluidez: ASTM D-1238, Condición E (190°C) (excepto para polímeros a base de propeno (contenido de C₃ >50% ensayados en la Condición TL (230°C))

Punto de fusión (T_m): ASTM D-3418, DSC con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

15 Energía superficial (Tensión de humectación): ASTM D-2578-84.

Valor de contracción: Los valores de contracción se definen como los valores obtenidos por medidas de una contracción no restringida de una muestra cuadrada de 10 cm sumergida en agua a 90°C (o la temperatura indicada si es diferente) durante cinco segundos. Se cortan cuatro muestras de ensayo a partir de una muestra dada de la película que se va a analizar. Los especímenes se cortan en cuadrados de una longitud de 10 cm en la dirección de la máquina por 10 cm de longitud en dirección transversal. Cada espécimen se sumerge completamente durante 5 segundos en un baño de agua a 90°C (o la temperatura indicada si es diferente). El espécimen se retira luego del baño y se mide la distancia entre los extremos del espécimen contraído tanto en la dirección de la máquina (M.D.) como en la dirección transversal (T.D.). La diferencia en la distancia medida para el espécimen contraído y el lado original de 10 cm se multiplica por diez para obtener el porcentaje de contracción del espécimen en cada dirección. Para el valor de la contracción en M.D. se halla el valor medio de los cuatro especímenes de la muestra de película dada, y para el valor de la contracción en la D.T. se halla el valor medio de los cuatro especímenes. Los métodos de ensayo anteriores para determinar el índice de fluidez, el punto de fusión (T_m), y el valor de la contracción se dieron como definiciones de los parámetros respectivos como se usan en las reivindicaciones. Tal como se usa en la presente memoria la expresión "película termocontraíble a 90°C" significa una película que tiene un valor de contracción de al menos 10% en una dirección.

Fuerza de contracción: La fuerza de contracción de una película es la fuerza o tensión requerida para impedir la contracción de la película y se determinó a partir de muestras de películas tomadas de cada película. Se cortaron cuatro muestras de película de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho por 17,8 cm (7 pulgadas) de largo en la dirección de la máquina y 2,54 cm (1 pulgada) de ancho por 17,8 cm (7 pulgadas) de largo en la dirección transversal. Se determinó y registró el espesor medio de las muestras de la película. Cada muestra de película se aseguró luego entre dos pinzas separadas entre sí 10 cm. Una pinza está en una posición fija y la otra está conectada a un transductor medidor de la deformación. La muestra de película fijada y las pinzas se sumergen en un baño de silicona mantenido a una temperatura constante elevada durante un periodo de cinco segundos. Durante este tiempo se registró la fuerza en gramos a temperatura elevada. Al final de este tiempo, la muestra de película se retiró del baño y se dejó enfriar a temperatura ambiente, tras lo cual se registró la fuerza en gramos a temperatura ambiente. La fuerza de contracción para la muestra de película se determinó luego a partir de la siguiente ecuación, en donde los resultados se expresan en gramos por milésima de pulgada (2,54 · 10⁻³ cm) de espesor de película (g/milésima de pulgada):

$$\text{Fuerza de contracción} = F/T$$

45 en donde F es la fuerza en gramos y T es el espesor medio de la muestra de película en milésimas de pulgada.

Intervalo de sellado por impulsos: El ensayo del intervalo de sellado de impulso determina los intervalos de voltaje aceptables para películas de plástico con sellado por impulsos. Se usó un dispositivo de sellado de laboratorio modelo Sentinel 12-12AS fabricado por Packaging Industries Group, Inc., Hyannis Mass., U.S.A. Este dispositivo de sellado por impulsos está equipado con una cinta de sellado de remplazo para una máquina de envasado marca Multivac AG100. La cinta es comercializada por Koch Supplies de Kansas City, Mo. En este ensayo se cortaron dos muestras, de una película tubular, de 10,26 cm (4 pulgadas) de ancho (en la dirección T.D.). El dispositivo sellador

por impulsos está equipado con controles para el flujo de refrigerante, voltaje y tiempo de los impulsos y presión de la barra de sellado. Estos controles excepto el voltaje por impulsos se ajustan a las condiciones siguientes: tiempo de impulsos en segundos 0,5 (solamente la cinta superior), tiempos de enfriamiento en segundos 2,2, presión en las mordazas 345 kPa (50 psi), caudal del agua de enfriamiento 1 litro (0,3 galones) por minuto (a aproximadamente 22°C 75°F (75°F)).

Una de las muestras se dobla por la mitad para uso en determinar el mínimo voltaje de sellado. Esta doblez simula el plegamiento que puede ocurrir inadvertidamente durante las operaciones usuales de sellado de bolsas. La muestra plegada que tiene ahora cuatro hojas o porciones de película (en lo sucesivo denominada "porciones de hojas") se coloca en el dispositivo sellador y por el método de prueba y error (tanteo) se determina el mínimo voltaje para sellar entre sí las dos porciones de hojas del fondo.

Luego se determina el voltaje máximo para una muestra que tiene dos porciones de hojas colocándola en el dispositivo sellador y luego activando la barra selladora. Se somete a tracción manualmente la muestra de película con aproximadamente 2,22 Newtons (0,5 libras) de fuerza y se determina el voltaje que no produce perforación por quemadura o distorsión significativa del sellado.

Ensayo de resistencia del sellado: Se cortan cinco muestras de películas idénticas de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho y al menos 77 cm (5 pulgadas) de largo con una porción de sellado de 2,54 cm (1 pulgada) de ancho dispuesta central y transversalmente. Las porciones de extremos opuestos de una muestra de película se aseguran en pinzas enfrentadas en una cámara de temperatura controlada de un aparato de ensayo universal Instron 4501. La película se asegura en un encaje ajustado tirante entre las pinzas sin estiramiento antes de comenzar el ensayo. Se cierra la cámara de ensayo y se calienta la cámara hasta la temperatura de ensayo en cuyo momento se activa el instrumento para tirar de la película mediante las pinzas en dirección transversal al sellado a una velocidad uniforme de 12,7 cm (5 pulgadas) por minuto hasta el fallo de la película (rotura de la película o del sellado o desestratificación y pérdida de la integridad de la película). Se miden y registran los Newtons (libras fuerza). El ensayo se repite para cinco muestras y se registra el valor medio en Newtons (libras fuerza) en la rotura.

A menos que se indique otra cosa, los sellados por impulsos ensayados para la resistencia de los sellados se realizaron usando el equipo descrito en el ensayo de intervalo de sellado por impulsos antes descrito con controles ajustados similarmente pero teniendo un tiempo de enfriamiento de 8 segundos.

Los sellados por barras calientes de las diversas películas ensayadas se realizaron de modo similar unos respecto a otros usando ajustes de 260°C (500°F) y tiempos de permanencia de 0,5 segundos.

Fluencia del sellado: El ensayo de fluencia del sellado hasta el fallo está diseñado para ser una simulación de la cocción acelerada para determinar la resistencia al fallo del sellado y/o pérdida de la integridad de la película de una película procesada durante cierto tiempo. En el ensayo, se cortan cinco muestras de 12,7 mm (0,5 pulgada) de ancho de una o más películas selladas similares, realizándose los cortes perpendiculares al sellado de modo que cada muestra de película contenga un sellado de 12,7 mm (0,5 pulgada) de ancho y 12,7 cm (5 pulgadas) de película en cada lado del sellado. Esto produce muestras que tienen 25,4 cm (10 pulgadas) de largo por 12,7 mm (0,5 pulgada) de ancho con un sellado en la parte central. Las porciones largas opuestas de la parte superior y del fondo de una muestra de película que contienen sellados dispuestos centralmente se unen aseguradamente a pinzas con placas planas que se extienden sobre la anchura del extremo de la película. La pinza superior con la película está unida a una pieza mientras que la pinza inferior situada en frente tiene un peso unido (para un peso total de aproximadamente 454 g (1 libra)). La pinza unida al peso y la porción de película inferior incluyendo la zona sellada están sumergidas en un baño circulante de agua con temperatura controlada ajustada a 74°C (165°F). La zona sellada de la película está situada aproximadamente 5,08-7,62 cm (2-3 pulgadas) por debajo de la superficie del agua y la tira de película con el peso unido es perpendicular a la superficie del agua. En la inmersión, se pone en marcha un cronómetro y se observan la película y el peso y se anota el tiempo en el cual cae el peso, lo que significa que falla el sellado (cierre hermético) de la película y/o se pierde la integridad de la película. La película y el peso se observan continuamente durante los primeros quince minutos y luego se comprueban al menos cada 15 minutos después hasta un periodo total de 180 minutos. Se toma el valor medio para las cinco muestras de ensayo. También se pueden describir los valores mínimos y máximos medidos para el ajuste.

Los siguientes son ejemplos y ejemplos comparativos dados para ilustrar la invención.

En todos los ejemplos siguientes, a no ser que se indique otra cosa, las composiciones de películas se producen generalmente utilizando el aparato y el método descritos en la patente de EE.UU. 3.456.044 (Pahlke), que describe un método de tipo coextrusión de doble burbuja, y está además de acuerdo con la descripción detallada anterior. Salvo que se indique otra cosa todos los porcentajes son en peso.

Las películas tubulares multicapas se fabrican por el proceso de orientación con estiramiento biaxial. Sin embargo, las películas de cinco o más capas también están contempladas por la presente invención. Las películas multicapas de la invención pueden incluir capas adicionales o polímeros para añadir o modificar diversas propiedades de la película deseada, tales como capacidad de sellado por calor, adherencia entre capas, adherencia a la superficie del alimento, capacidad de contracción, fuerza de contracción, resistencia al arrugado, resistencia a la perforación,

capacidad de ser impresas, tenacidad, propiedades de barrera los gases o al agua, resistencia a la abrasión y propiedades ópticas, tales como brillo, turbidez, libertad de líneas, bandas o geles. Estas capas pueden ser formadas por cualquier método adecuado incluyendo coextrusión, revestimiento por extrusión y estratificación.

Ejemplo 1:

- 5 100% de C_3C_2 / 60% de VLDPE: 25% de EVA: 15% de Plastómero/ 85% de mezcla MA-Saran / 55,6% de VLDPE: 25% EVA: 15% de Plastómero: 4,4% de adyuvante de proceso.

La primera capa (que es la superficie interior de la película tubular) comprende un copolímero al azar de propeno y eteno que se prepara usando un catalizador de metaloceno, tal como un copolímero de propileno con 3,4% de C_2 fabricado por la tecnología EXXPOL™ por Exxon Chemicals, Houston, Texas, U.S.A. Este copolímero tiene un índice de fluidez de 4,0 dg/min., un T_m de 127°C, un contenido de sustancias extraíbles en hexano de 1,4% y una relación Mw/Mn inferior a 5.

La segunda y cuarta capa (siendo la cuarta capa la superficie exterior del tubo) contienen un copolímero de etileno- α -olefina de polietileno de muy baja densidad vendido por Dow Chemical Company de Midland, Mich., U.S.A. con la marca comercial Attane XU 61509.32, que es un copolímero de etileno y octeno-1 que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 0,5 dg/min y una densidad de aproximadamente 0,912 g/cm³, con un punto de reblandecimiento Vicat de 95°C y un punto de fusión de aproximadamente 122°C. También, la segunda y cuarta capas contienen un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) como un componente de la mezcla de resinas. Este EVA es vendido por Exxon Chemical Company de Houston Tex., U.S.A. con la marca comercial Escorene LD 701.06 y tiene las siguientes propiedades: contenido de acetato de vinilo 10,5%; densidad 0,93 g/cm³; índice de fluidez 0,19 dg/min; y un punto de fusión de aproximadamente 97°C. Además, la segunda y cuarta capas incluyen una resina denominada "Plastómero". Esta resina plastómero es un copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C_3 - C_8 que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión inferior a 85°C. En particular, la resina plastómero es un copolímero comercialmente asequible predominantemente de copolímero de etileno con buteno-1 monómero y un componente que tiene una densidad de aproximadamente 0,885 g/cm³, un índice de fluidez de 0,5 dg/min y un punto de fusión de 68°C y es vendido bajo la marca comercial Tafmer A0585X por Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. de Tokyo, Japón.

La cuarta capa (la exterior) incluye también 4,4% en peso de un adyuvante de proceso de deslizamiento vendido con la marca comercial Ampacet 100031 por Ampacet Corp. de Tarrytown, N.Y., U.S.A.

La capa central comprende una mezcla 5,5:1 de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (VDC-MA o MA-Saran) y copolímero de cloruro de vinilideno-cloruro de vinilo (VDC-VC). Esta capa se denomina mezcla MA al 85 %-Saran. También se pueden usar cantidades menores de aditivos plastificantes, lubricantes y/o colorantes, tales como pigmento azul ultramar. Para este y otros ejemplos, una mezcla preferida de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (VDC-MA) y copolímero de cloruro vinilideno-cloruro de vinilo (VDC-VC) se describe en la Patente de EE.UU. N° 4.798.751 la cual se incorpora como referencia en su totalidad en la presente descripción.

Para cada capa se usa un extrusor y las resinas plastificadas por calor de cada extrusor se introducen en una matriz de coextrusión de placa espiral de 5 capas a partir de la cual se co-extruyeron las resinas a una relación de espesores de salida de las capas primera/segunda/tercera/cuarta/quinta de aproximadamente 16:43:11:9:21. Para obtener una película de cuatro capas con una matriz de cinco capas, se extruye simultáneamente la misma resina para obtener la capa cuarta desde las salidas cuarta y quinta. Por consiguiente, la película de cuatro capas tiene una relación de espesores de aproximadamente 16:43:11:30.

Para cada capa, la resina o mezcla de resinas se alimenta desde una tolva conectada a un extrusor de un solo tornillo, donde la resina y/o mezcla se plastifica por calor y se extruye a través de una matriz de placa espiral de coextrusión de cinco capas en un tubo primario. Las temperaturas del cuerpo cilíndrico del extrusor para la tercera capa (central) es aproximadamente 177°-204°C (350°-400°F); para las capas primera (interna) y segunda (intermedia) es aproximadamente 149°C (300°F); y para la capa cuarta (externa) es aproximadamente 166°-171°C (330°-340°F). La matriz de extrusión tiene un orificio de salida anular de un diámetro de 7,62 cm (3 pulgadas) con una holgura de 0,152 cm (0,060 pulgada). El perfil de temperatura de la matriz de coextrusión se ajusta desde aproximadamente 171°-210°C (340°F a 410°F). El tubo primario multicapas extruido se enfría pulverizándolo con agua fría del grifo (aproximadamente 7°-14°C.).

El tubo primario enfriado se aplanando haciéndolo pasar a través de un par de rodillos de agarre cuya velocidad se controla para rebajar el tubo primario para ajustar la circunferencia del tubo o la anchura plana. Se prefiere un tubo aplanado de aproximadamente 10,5 cm (4-1/8 pulgadas) de anchura plana. El tubo primario aplanado enfriado se recalienta, se estira biaxialmente y se enfría.

La película enfriada se aplanando y la película estirada biaxialmente y orientada biaxialmente se enrolla en un carrete o bobina. La relación de arrastre u orientación en la dirección de la máquina (M.D.) es aproximadamente 3,7:1 a 3,8:1 y la relación de burbuja u orientación en la dirección transversal (T.D.) es aproximadamente 2,8:1 a 2,9:1. La temperatura del punto de arrastre u orientación es inferior al punto de fusión predominante para cada capa orientada

y superior al punto de transición vítrea de las capas. La temperatura del punto de arrastre, las velocidades de calentamiento y enfriamiento de burbujas y las relaciones de orientación se ajustan generalmente para maximizar la estabilidad de las burbujas y la capacidad de producción para la cantidad deseada de estiramiento u orientación. La película resultante del Ejemplo 1 tiene un calibre medio de 0,0635 mm a 0,06858 mm (2,5 a 2,7 milésimas de pulgada).

Ejemplo 2:

100% de C₃C₂/ 60% de C₃C₂: 25% de VLDPE: 15% de Plastómero/ 60% de VLDPE: 25% de EVA: 15% de Plastómero/ 85% de mezcla MA-Saran / 55,6% de VLDPE: 25% de EVA: 15% de Plastómero: 4,4% de adyuvante de proceso

10 La película del Ejemplo 2 se prepara por el mismo proceso que la del Ejemplo 1, excepto una capa de transición de material se co-extruye entre las capas primera y segunda para proporcionar una película de cinco capas que tiene una relación de espesores de aproximadamente 16:3:40:11:30. La película resultante del Ejemplo 2 tiene un calibre medio de 0,063 mm (2,5 milésimas de pulgada). Esta película se trata adicionalmente por irradiación con haz de electrones hasta un nivel de aproximadamente 4 Mrad.

15 Las capas primera, segunda, tercera y cuarta contienen los mismos materiales que las del Ejemplo 1. La capa de transición incluye material copolímero de propileno en la primera capa y VLDPE y Plastómero en la segunda capa.

Ejemplo 3:

100% de C₃C₂/ 60% de VLDPE: 25% de EVA: 15% de Plastómero/ 100% de nilón.

20 La película del Ejemplo 3 se prepara por el mismo proceso que la del Ejemplo 1, excepto que se coextruye una estructura de película de tres capas en una relación de espesores de aproximadamente 20:40:20. La película resultante del Ejemplo 3 tiene un calibre medio de 0,063 mm (2,5 milésimas de pulgada).

25 Los materiales son como antes excepto que el nilón es un copolímero 6/66 comercialmente asequible vendido por Allied Chemical Company con la marca registrada CAPRON XTRAFORM 1539F. Este nilón tiene un contenido de nilón 6 de 85 % en moles y un contenido de nilón 66 de 15 % en moles con un punto de fusión por calorimetría de exploración diferencia (DSC) de aproximadamente 195°C y una densidad de 1,13 g/cm³.

Ejemplo 4:

100% de C₃C₂/ 60% de VLDPE: 25% de EVA: 15% de Plastómero/ 100% de C₃C₂.

30 La película de Ejemplo 4 se prepara por el mismo proceso del Ejemplo 3, excepto que la capa exterior de nilón está reemplazada con el material copolímero de propileno catalizado por metaloceno usado en la primera capa. Esta estructura de película es útil porque se puede preparar una bolsa con una doblez sobre el sellado (cierre hermético) y la superficie externa sellada por calor a la superficie interna.

Ejemplo comparativo 1:

35 Como se ha indicado antes, una de las ventajas de los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno es la combinación de bajo contenido de sustancias extraíbles con una baja temperatura de fusión. El bajo punto de fusión permite un aumento en las propiedades de contracción de la estructura de la película. Para demostrar el aumento en la contracción asociado con copolímeros de propileno de punto de fusión inferior, y por tanto, la ventaja de usar los copolímeros de propileno catalizados por metaloceno se realizaron las siguientes series de experimentos.

40 Se preparó una estructura de película de dos capas siguiendo el método del Ejemplo 3 anterior, excepto que no se usó una capa protectora exterior. La primera capa interna de termosellado comprendía aproximadamente 10% del espesor global de la película. Para la segunda capa en los ejemplos comparativos se usó el mismo material que el descrito para la segunda capa en el Ejemplo 3. En las películas de dos capas se usaron una serie de copolímeros de propileno catalizados por ZN para la primera capa interna de sellado por calor, como sigue:

Película A: C₃-C₂ (EltexTM P KS-409) con un T_m de aproximadamente 133°C (de Solvay & Cie, Bruselas, Bélgica).

45 Película B: C₃-C₄ (CeforTM SRD4-131) con un T_m de aproximadamente 144°C (de Shell Chemical Co., Houston, Texas, USA).

Película C: C₃-C₄ (CeforTM SRD4-141) con un T_m de aproximadamente 131°C.

Película D: C₃-C₂ (ScoreneTM PD9272) con un T_m de aproximadamente 134°C (de Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA), y

50 Película E: C₃-C₂ (Rexene 23R2A) con un T_m de aproximadamente 148°C (de Rexene Corp., Dallas Texas, USA, 23R2A es notable por tener muy bajo contenido de sustancias extraíbles con hexano).

Las películas resultantes tenían un calibre o espesor medio de aproximadamente 0,0635 mm (2,5 milésimas de pulgada).

- 5 Por inmersión en un baño de agua caliente, las diferentes películas exhibían un aumento en la contracción generalmente correspondiente a la reducción relativa en los puntos de fusión del copolímero de propileno particular usado en la capa interna de termosellado, como sigue:

Película A: contracción MD 30%, contracción TD 44%.

Película B: contracción MD 28%, contracción TD 41%.

Película C: contracción MD 32%, contracción TD 47%.

Película D: contracción MD 32%, contracción TD 48%.

- 10 Película E: contracción MD 30%, contracción TD 41%.

De esta serie de ejemplos comparativos un experto en la técnica puede apreciar que un copolímero de propileno catalizado por metaloceno que tiene un punto de fusión inferior, tal como el EXXPOL C₃C₂ (con 3,4% en peso de C₂) descrito en los Ejemplos 1-4, que tiene un punto de fusión de aproximadamente 127°C, se espera que produzca películas que tengan una contracción aumentada y menores contenidos de sustancias extraíbles con hexano.

- 15 Las películas, bolsas y envases de la presente invención pueden emplear también combinaciones de características como las descritas en una o más de las reivindicaciones incluyendo las reivindicaciones dependientes que siguen a esta parte descriptiva y cuando no sean mutuamente excluyentes, las características y limitaciones de cada reivindicación pueden ser combinadas con características o limitaciones de cualquiera de las otras reivindicaciones para describir adicionalmente la invención.
- 20 Los ejemplos anteriores sirven solamente para ilustrar la invención y sus ventajas y no deben ser interpretados como limitativos, puesto que para los expertos en la técnica serán evidentes modificaciones de la invención descrita en vistas de estas enseñanzas.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa, biaxialmente orientada y termocontraíble para envases, que tiene al menos cuatro capas dispuestas en secuencia que comprende:

5 (1) una primera capa que comprende al menos 50% de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que comprende etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60 % en peso, un Tm (como se ha definido en lo que antecede) entre 100°C y 145°C, una relación Mw/Mn entre 1 y 5, y contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso;

(2) segunda y cuarta capas, comprendiendo cada una de ellas:

10 (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez (como se ha definido en lo que antecede) inferior a 2 dg/min.,

(b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico y

15 (c) de 0 a 60% en peso de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₃-C₈ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se ha definido en lo que antecede) entre 65 y 98°C; y

(3) una tercera capa que comprende al menos 80% en peso de al menos un copolímero de cloruro de vinilideno con 2-20% en peso (basado en dicho copolímero) de cloruro de vinilo o acrilato de metilo;

20 en donde la película tiene una valor de contracción (como se ha definido en lo que antecede) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

2. Una película biaxialmente orientada y termocontraíble, para envases que comprende:

25 (1) una primera capa que comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que comprende etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un Tm (como se ha definido en lo que antecede) entre 100°C y 145°C, una relación Mw/Mn entre 1 y 5, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso;

(2) una segunda capa que comprende:

30 (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez (como se ha definido en lo que antecede) inferior a 2 dg/min.,

(b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico y

35 (c) de 0 a 60% en peso de un tercer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se ha definido en lo que antecede) entre 65 y 98°C; y

(3) una capa de transición entre y en contacto con dicha primera capa y dicha segunda capa, comprendiendo la capa de transición:

40 (a) al menos 20% en peso de un cuarto copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que comprende etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de al menos 60% en peso, un Tm (como se ha definido en lo que antecede) entre 100°C y 145°C, una relación Mw/Mn entre 1 y 5, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 4% en peso;

45 (b) al menos 20% en peso de un quinto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez (como se ha definido en lo que antecede) inferior a 2 dg/min, y

(c) de 0 a 60% en peso de un sexto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₃-C₈ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se ha definido en lo que antecede) entre 65 y 98°C;

en donde la película tiene un valor de contracción (como se ha definido en lo que antecede) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

3. La película de la reivindicación 2, en donde la capa de transición comprende al menos 50% en peso del cuarto copolímero o el quinto copolímero.

5 4. La película de la reivindicación 2, en donde la capa de transición comprende 3% del espesor total de la película.

5. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la primera capa comprende un copolímero del propileno-etileno.

10 6. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la primera capa comprende al menos 75% en peso del copolímero propileno-etileno.

7. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho contenido de propeno del copolímero de la primera es al menos 80% o es al menos 90% basado en el peso del copolímero.

8. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la primera capa consiste esencialmente en copolímero de propileno-etileno.

15 9. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa el Tm está entre 110°C y 130°C o está entre 120°C y 130°C.

10. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 4% en peso, inferior a 2,6% en peso, inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.

20 11. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa la relación Mw/Mn es inferior a 3 o está entre 1,5 y 2,5.

12. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

25 13. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa el Tm está entre 110°C y 130°C, y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

14. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa el Tm está entre 110°C y 130°C, y la relación Mw/Mn es inferior a 3.

30 15. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el copolímero de la primera capa el Tm está entre 110°C y 130°C, la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

16. La película de la reivindicación 15, en donde en el copolímero de la primera capa la relación Mw/Mn está entre 1,5 y 2,5.

17. La película de la reivindicación 15, en donde en el copolímero de la primera capa el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.

35 18. La película de la reivindicación 2, que comprende además:

Una tercera capa que comprende:

al menos 80% en peso de al menos un copolímero de cloruro de vinilideno con 2-20% en peso (basado en dicho copolímero) de cloruro de vinilo o acrilato de metilo.

19. La película de la reivindicación 18, que comprende además:

40 una cuarta capa que comprende:

(a) al menos 10% en peso de un séptimo copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈, teniendo dicho copolímero una densidad 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez (como se ha definido en lo que antecede) inferior a 2 dg/min.,

45 (b) al menos 10% en peso de un octavo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico y

(c) de 0 a 60% en peso de un quinto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₃-

C₈ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se ha definido en lo que antecede) entre 65 y 98°C.

20. La película de la reivindicación 19, en donde las capas están dispuestas en contacto y en la secuencia siguiente: primera capa, capa de transición, segunda capa, tercera capa y cuarta capa.

5 21. Una película termocontraíble multicapa para envases, conformable en una bolsa por sellado térmico para uso en la preparación de alimentos, que consiste esencialmente en:

10 (1) una capa sellable interna que comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno, y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que comprende etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un T_m (como se ha definido en lo que antecede) entre 100°C y 145°C, una relación Mw/Mn entre 1 y 5, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso;

(2) una segunda capa en contacto con la capa sellable interna, que comprende:

15 (a) al menos 10% en peso de un primer copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₄-C₈, teniendo dicho copolímero una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fluidez (como se ha definido en lo que antecede) inferior a 2 dg/min.,

(b) al menos 10% en peso de un segundo copolímero de etileno con 4 a 18% en peso de un éster, vinílico, acrilato de alquilo, ácido acrílico o metacrílico y

20 (c) de 0 a 60% en peso de un cuarto copolímero de etileno y al menos una α -olefina de C₃-C₈ que tiene una densidad inferior a 0,900 g/cm³ y un punto de fusión (como se ha definido en lo que antecede) de entre 65 y 98°C; y

(3) una tercera capa opcional que comprende una capa protectora externa;

en donde la película tiene un valor de contracción (como se ha definido en lo que antecede) de al menos 20% a 90°C en al menos una dirección.

22. La película de la reivindicación 21, en donde la tercera capa comprende nilón.

25 23. La película de la reivindicación 21, en donde la tercera capa comprende al menos 50% en peso de un copolímero de propeno y al menos una α -olefina seleccionada del grupo que comprende etileno, buteno-1, metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y sus mezclas, teniendo dicho copolímero un contenido de propeno de al menos 60% en peso, un T_m entre 100°C y 145°C, una relación Mw/Mn entre 1 y 5, y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano inferior a 5% en peso.

30 24. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el T_m está entre 110°C y 130°C o está entre 120°C y 130°C.

25. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 4% en peso, inferior a 2,6% en peso, inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.

35 26. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna la relación Mw/Mn es inferior a 3 o está entre 1,5 y 2,5.

27. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

40 28. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el T_m está entre 110°C y 130°C, y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

29. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el T_m está entre 110°C y 130°C, y la relación Mw/Mn es inferior a 3.

45 30. La película de la reivindicación 21, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el T_m está entre 110°C y 130°C, la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.

31. La película de la reivindicación 30, en donde en el copolímero de la capa sellable interna la relación Mw/Mn está entre 1,5 y 2,5.

32. La película de la reivindicación 30, en donde en el copolímero de la capa sellable interna el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.

33. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el Tm está entre 110°C y 130°C o está entre 120°C y 130°C.
34. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 4% en peso, inferior a 2,6% en peso, inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.
35. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa la relación Mw/Mn es inferior a 3 o está entre 1,5 y 2,5.
36. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.
37. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el Tm está entre 110°C y 130°C, y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6 % en peso.
38. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el Tm está entre 110°C y 130°C, y la relación Mw/Mn es inferior a 3.
39. La película de la reivindicación 23, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el Tm está entre 110°C y 130°C, la relación Mw/Mn es inferior a 3 y el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2,6% en peso.
40. La película de la reivindicación 39, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa la relación Mw/Mn está entre 1,5 y 2,5.
41. La película de la reivindicación 39, en donde en los copolímeros de la capa sellable interna y la capa externa el contenido de sustancias extraíbles con n-hexano es inferior a 2% en peso o inferior a 1% en peso.
42. La película de la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 21, en donde la película tiene un valor de contracción (como se ha definido en lo que antecede) de al menos 30% a 90°C en al menos una dirección.
43. La película de la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 21, en donde la película tiene un valor de contracción (como se ha definido en lo que antecede) de al menos 25% en ambas direcciones.
44. La película de la reivindicación 1 o la reivindicación 18, en donde la película consiste esencialmente en cuatro capas.
45. La película de la reivindicación 44, en donde las cuatro capas están en dicha secuencia y están en contacto.
46. La película de la reivindicación 2, en donde la película no incluye una capa barrera central.