

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 920**

51 Int. Cl.:

**B29C 55/28** (2006.01)

**B29C 71/02** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B29L 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2007 E 07731004 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012 EP 1993809**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una película multicapa**

30 Prioridad:

**28.02.2006 FR 0601790**

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

**18.02.2013**

73 Titular/es:

**LINPAC PACKAGING PONTIVY (100.0%)  
Parc d'Activités de Kerguilloten  
56920 Noyal-Pontivy, FR**

72 Inventor/es:

**LE DUIGOU, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 395 920 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una película multicapa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una película multicapa, retráctil o no retráctil, y a la correspondiente película multicapa. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de películas de embalaje retráctiles, en especial para el envasado y embalaje de productos alimenticios, para su uso en máquinas de precintado o sellado de barquetas o de recipientes, así como películas de embalaje no retráctiles, para su uso en máquinas de precintado o en máquinas del tipo formadora-llenadora-selladora, verticales u horizontales, denominadas comúnmente máquinas Form-Fill-Seal, VFFS o HVVS.

10 De forma clásica, tales películas tienen al menos una capa de superficie exterior, que comprende, en especial, una resina de tipo poliéster o una resina poliolefínica, una capa intermedia que comprende en especial una resina de tipo poliamida y una capa de superficie interior de termosellado o termosoldado que comprende, en especial, una resina termosellable o termosoldable.

15 Las propiedades requeridas para tales películas de embalaje son, en especial, buenas propiedades mecánicas (rigidez, resistencia mecánica, perforación) para facilitar el paso en las máquinas de envase y embalaje garantizando a la vez la protección del producto embalado; una buena soldabilidad (baja temperatura de soldadura con resistencias fuertes en las soldaduras); buenas propiedades ópticas (transparencia con veladuras leves y brillo elevado) y resistencia térmica para evitar la fusión en el proceso del precintado o sellado. Para numerosas aplicaciones, tales películas de embalaje deben también poder presentar función de barrera a los gases, en especial al oxígeno, para poder realizar el envasado bajo atmósfera modificada. En el caso del precintado retráctil, la tensión o fuerza de retracción impuesta por la película sobre la barqueta cuando se realiza la operación de precintado debe ser lo más baja posible para no deformar la barqueta, conservando a la vez un aspecto del sellado tenso a lo largo de todo el período de conservación del producto.

Para obtener tales propiedades, las películas deben estar orientadas biaxialmente en la dirección de la máquina o longitudinal (MD, por las siglas en inglés) y en la dirección transversal (TD).

25 Según un primer procedimiento por banco de estiramiento, denominado extensión en plano o biaxial, denominado corrientemente procedimiento "tenter frame", la película extruida se bi-orienta por extensión en plano, secuencialmente. Tal procedimiento de extensión en plano resulta relativamente complicado y costoso de llevar a cabo y se reserva para la aplicación de tasas de estiramiento muy fuertes, superiores a 5 en la dirección MD o en la dirección TD, con el fin de obtener películas que presentan tasas de retracción y tensiones de retracción importantes, inutilizables para el precintado de barquetas sin que éstas se deformen. Cuando la película comprende una capa a base de resina cristalina o parcialmente cristalina, en especial en el caso de una capa de barrera del tipo de resina de copolímero etileno / alcohol vinílico (EVOH), la bi-orientación secuencial de la película resulta imposible. En efecto, la resina se cristaliza cuando se realiza la primera orientación en la dirección de la máquina MD; esta cristalización induce un aumento de la resistencia de la película que limita o impide la siguiente orientación de la película en la dirección transversal TD. Así, para ciertos tipos de película, solamente se puede realizar una bi-orientación simultánea de la película. Sin embargo, el dispositivo para llevar a cabo un procedimiento en plano con bi-orientación simultánea necesita una tecnología avanzada y resulta muy oneroso.

40 Se pueden obtener también tales películas bi-orientadas, sin fase intermedia de laminación de capas, según un procedimiento mediante inflado, denominado de burbuja, menos complicado y menos costoso de llevar a cabo que el procedimiento de extensión en plano. Según un procedimiento conocido de doble burbuja, las diferentes resinas se coextruden para formar una película tubular con forma de una primera burbuja; dicha película tiene al menos una capa de superficie exterior, una capa intermedia y una capa de superficie interior de termosellado. A continuación, se enfría la película tubular, se aplanan y luego se bi-orientan simultáneamente en las dos direcciones MD y TD por calentamiento e inflado de la película tubular en forma de una segunda burbuja; por último, se enrolla en forma de bobina. Este procedimiento de doble burbuja tal como se ha descrito, no permite controlar eficazmente la tasa y la tensión de retracción de la película producida, tal y como se necesita, en particular, para el precintado sin deformación de barquetas. Las películas obtenidas presentan fuertes tasas de retracción, que no se pueden ajustar a valores de 0 a 5 % en agua a 90 °C en las direcciones TD y MD. Además, las películas obtenidas presentan débiles resistencias al estiramiento, que son insuficientes para permitir la apertura sin enclaves del precinto en el caso del precintado de barquetas de las denominadas "de fácil abertura o pelables", en particular cuando las películas son muy finas, con espesores inferiores a 50 µm, tales como las que se buscan en la actualidad en el campo del envase y embalaje para disminuir, en especial, los costes de materias primas. Asimismo, la fuerza de deslaminación de estas películas, en particular entre la capa de termosoldado o termosellado mediante la cual se suelda la película a la barqueta y la capa adyacente, resulta insuficiente para garantizar la apertura sin enclaves.

55 Para ajustar la tasa y la tensión de retracción de la película se ha propuesto, en especial en el documento de la patente EP 1 084 035, un procedimiento por inflado de triple burbuja en el cual, después de la formación de una película tubular en forma de una primera burbuja, y después inflado otra vez en forma de una segunda burbuja para bi-orientar de forma simultánea la película en las dos direcciones MD y TD, tal como se ha descrito precedentemente, la película tubular se enfría y se aplanan, para ser vuelta a inflar en forma de una tercera burbuja,

para ser estabilizada mediante un tratamiento térmico con agua o con vapor, a una temperatura baja comprendida entre 60 y 98 °C, preferentemente entre 60 y 80 °C, con el fin de disminuir su tensión de retracción manteniendo a la vez una tasa de retracción suficiente para el precintado, de al menos 20 % y preferentemente de al menos 30 % en agua a 90 °C en cada dirección TD y MD. En el documento de la patente EP 1 190 847, se utiliza un procedimiento análogo de triple burbuja para formar películas que presentan tasas de retracción de al menos 40 % en agua a 90 °C en al menos una de las direcciones TD y MD. El procedimiento de triple burbuja propuesto permite reducir la fuerza de retracción de la película, pero esta última, inferior a 3 MPa a 50 °C en cada dirección, continua siendo demasiado alta, en especial para usar la película en barquetas de las denominadas sensibles, mal concebidas y/o ligeras de material. Además, las películas obtenidas presentan, como en el caso del procedimiento de doble burbuja, bajas resistencias al estiramiento y a la deslaminación, que resultan insuficientes para una contracción fácil de la película en el caso del precintado de barquetas de fácil apertura, que cada vez son más solicitadas actualmente.

El objeto de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de una película multicapa que palíe los inconvenientes citados previamente, que permite la obtención, en especial, de una película para el precintado de barquetas, sin distorsión de las barquetas y con una abertura sin enclaves, incluso en el caso de películas finas, de espesor inferior o igual a 50 µm.

A tal efecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una película multicapa, termo-retráctil o no, que comprende:

a) una etapa de coextrusión de resinas para formar una película tubular extruida en forma de una primera burbuja, de modo que dicha película tubular tiene al menos una capa de superficie exterior que comprende una resina de poliéster o una resina de poliolefina; una capa intermedia que comprende una resina de poliamida y una capa de superficie interior de termo-sellado o termo-soldado que comprende una resina de poliolefina o una mezcla de resinas de poliolefinas;

b) una etapa de orientación biaxial de la película tubular calentada en forma de una segunda burbuja y

c) una etapa de estabilización por tratamiento térmico y eventualmente de relajación de la película tubular en forma de una tercera burbuja, estando caracterizado dicho procedimiento porque cuando se lleva a cabo la etapa de estabilización c), la película tubular se lleva a una temperatura de estabilización superior o igual a la temperatura de fusión de la resina poliolefínica mayoritaria de dicha capa de superficie interior de termo-sellado.

Según la presente invención, la temperatura de estabilización aplicada a la tercera burbuja es superior o igual a la temperatura de fusión del constituyente principal termo-sellable de la capa de superficie interior de termo-sellado, a saber, superior o igual a la temperatura de fusión de la resina poliolefínica termo-sellable que constituye la capa de superficie interior de termo-sellado o, en el caso de una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una mezcla de resinas poliolefínicas, superior o igual a la temperatura de fusión de la resina poliolefínica termo-sellable principal, mayoritaria en peso, en la mezcla de resinas poliolefínicas, siendo inferior dicha temperatura de estabilización a las temperaturas de fusión de las resinas constitutivas de las otras capas, a saber, de la capa de superficie exterior y de la capa o capas intermedias. La aplicación de tal temperatura de estabilización permite fundir y desorientar selectivamente, al menos de forma parcial, esta capa de superficie interior de termo-sellado. Esta etapa esencial permite disminuir la retracción térmica y la tensión de retracción térmica del conjunto de la película y, de manera sorprendente, aumentar la resistencia al desgarro y la fuerza de deslaminación de la capa de superficie interior de termo-sellado del resto de la estructura de la película. El procedimiento según la invención permite la obtención de películas retráctiles finas, con tasas de retracción variables, adaptadas para el precintado de barquetas, sin distorsión de las barquetas y con una abertura sin enclaves.

Según una particularidad, la temperatura de estabilización y la tasa de relajación aplicadas a la tercera burbuja de la etapa c) se determinan de forma que la película multicapa enfriada obtenida después de la etapa c) presenta una resistencia al desgarro superior o igual a 30 N/mm, tanto en la dirección de la máquina MD como en la dirección transversal TD, preferentemente superior o igual a 40 N/mm, mejor aún superior o igual a 5,0 N/mm y/o una resistencia a la deslaminación de la capa de superficie interior de termo-sellado superior a 15 N en la dirección de la máquina MD y en la dirección transversal TD.

El procedimiento según la invención permite ajustar con una gran flexibilidad las tasas de retracción MD y TD así como la tensión de retracción que será aplicada, en especial, a la barqueta en el momento del precintado, actuando sobre la temperatura de estabilización y/o sobre la tasa de relajación de la tercera burbuja. Según una particularidad, la temperatura de estabilización y la tasa de relajación aplicadas a la tercera burbuja de la etapa c) se determinan de forma que la película multicapa enfriada obtenida después de la etapa c) presenta una tasa de retracción total (es decir, la suma de las tasas de retracción MD y TD) a 120 °C en aire seco inferior a 35 %, preferentemente inferior a 30 %, mejor aún inferior a 20 % y/o una tensión de retracción a 60 °C inferior o igual a 3 MPa, preferentemente inferior o igual a 2,5 MPa y mejor aún inferior o igual a 2 MPa, tanto en la dirección de la máquina MD como en la dirección transversal TD.

El procedimiento según la invención se destina principalmente a la fabricación de películas retráctiles, pero, naturalmente, se puede utilizar para la obtención de películas no retráctiles que presentan una buena resistencia al

desgarro y a la deslaminación. Se entiende por película "no retráctil" una película que presenta una tasa de retracción total inferior o igual a 2 % a 90 ° C en agua e inferior o igual a 10 % a 120 ° C en aire seco.

5 De manera ventajosa, el tratamiento térmico de la película tubular a la temperatura de estabilización en la etapa c) se realiza por medio de un horno de infrarrojos, estando comprendida dicha temperatura de estabilización entre 80 y 150 ° C, preferentemente entre 100 y 140 ° C. En el presente documento, se entiende que los intervalos de valores indicados incluyen también los extremos de los mismos.

De manera ventajosa, la tasa de relajación longitudinal MD y la tasa de relajación transversal TD aplicadas a la tercera burbuja de la etapa c) están comprendidas, cada una de ellas, entre 5 y 20 %.

10 Según una particularidad, la tasa de estiramiento transversal TD aplicada a la segunda burbuja en la etapa b) está comprendida entre 2,5 y 4, preferentemente entre 3 y 4, estando comprendida la tasa de estiramiento longitudinal MD aplicada entre 2,5 y 4, preferentemente entre 2,5 y 3,5 y mejor aún entre 2,8 y 3.

15 La presente invención tiene asimismo por objeto una película multicapa, retráctil o no retráctil, susceptible de ser obtenida por el procedimiento definido precedentemente, que tiene al menos una capa de superficie exterior que comprende una resina de poliéster o una resina poliolefinica, una capa intermedia que comprende una resina poliamídica PA y una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una resina poliolefinica o una mezcla de resinas poliolefinicas, caracterizada porque dicha capa de superficie interior de termo-sellado está al menos parcialmente desorientada y porque dicha película presenta una resistencia al desgarro superior o igual a 30 N/mm, tanto en la dirección de la máquina MD como en la dirección transversal TD, preferentemente superior o igual a 40 N/mm y mejor aún superior o igual a 50 N/mm y una resistencia a la deslaminación de la capa de superficie interior de termo-sellado superior a 15 N en las direcciones de la máquina MD y transversal TD; y, eventualmente,:

- una tasa de retracción total a 120 ° C en aire seco inferior a 35 %, preferentemente inferior a 30 % y mejor aún inferior a 20 % y/o
- una tensión de retracción a 60 ° C inferior o igual a 3 MPa, tanto en la dirección de la máquina MD como en la dirección transversal TD y/o
- 25 - un espesor total comprendido entre 20 y 50 µm.

30 Según un modo de realización, la película multicapa tiene una capa de superficie exterior que comprende una resina poliolefinica que tiene un punto de fusión entre 130 y 170 ° C, preferentemente un polipropileno (PP) o una resina de poliéster que tiene un punto de fusión comprendido entre 200 y 260 ° C, preferentemente una resina de poli(tereftalato de etileno) (PET); una capa intermedia que comprende una resina poliamídica (PA) que tiene un punto de fusión comprendido entre 130 y 220 ° C y una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una resina poliolefinica o una mezcla de resinas poliolefinicas cuya resina poliolefinica mayoritaria tiene un punto de fusión inferior a los puntos de fusión de las resinas constitutivas de la capa externa y de la capa intermedia, comprendido entre 80 y 150 ° C, comprendiendo preferentemente dicha capa de superficie interior de termo-sellado una resina de polietileno (PE) que tiene un punto de fusión comprendido entre 80 y 150 ° C, preferentemente entre 90 y 140 ° C, o una resina de polipropileno que tiene un punto de fusión comprendido entre 120 y 150 ° C. Dicha película presenta preferentemente una estructura de 7 capas de tipo PET o PP / resina adhesiva / PA / resina de barrera / PA / resina adhesiva / PE.

40 Se comprenderá mejor la invención y aparecerán más claramente otros objetivos, detalles, características y ventajas en el curso de la descripción explicativa detallada que vendrá a continuación de un modo de realización no limitador de un procedimiento de fabricación según la invención, en referencia al dibujo esquemático anexo, en el cual la figura 1 representa una vista esquemática de un dispositivo de triple burbuja para llevar a cabo el procedimiento según la invención.

45 La película multicapa retráctil o no retráctil según la invención comprende al menos tres capas: una capa de superficie exterior, una capa intermedia y una capa de superficie interior de termo-sellado, con un espesor total comprendido de manera ventajosa entre 20 y 50 µm. La capa de superficie exterior, directamente en contacto con el exterior cuando se utiliza la película, comprende al menos una resina poliolefinica (Po) que presenta un punto de fusión entre 130 y 170 ° C, preferentemente un polipropileno (PP) o al menos una resina de tipo poliéster que presenta un punto de fusión comprendido entre 200 y 260 ° C, preferentemente un poli(tereftalato de etileno) (PET) para garantizar un buen paso por las máquinas de precintado. La capa intermedia, que proporciona la resistencia mecánica y la orientación de la película, comprende una resina poliamídica (PA) o una mezcla de resinas poliamídicas que presentan un punto de fusión comprendido entre 130 y 220 ° C. La capa de superficie interior de termo-sellado, destinada a estar en contacto con el producto envasado, sirve de capa de sellado o de soldadura. Esta capa de superficie de termo-sellado está constituida por una resina poliolefinica (Po) o comprende una resina poliolefinica (Po) mayoritaria, tal como un polietileno (PE), que presenta un punto de fusión comprendido entre 80 y 150 ° C.

55 Según las aplicaciones, se pueden añadir uno o varios aditivos a una de las capas, tal como un agente anti-vaho a la resina Po de la capa de superficie interior. La película multicapa puede comprender capas intermedias

suplementarias, en especial una capa de barrera que comprende una resina que sirve de barrera frente a los gases, tal como una resina de copolímero etileno – alcohol vinílico (EVOH) y/o otras capas de enlace que comprenden una resina adhesiva, cuando la adherencia entre las capas precitadas resulta insuficiente.

5 Como ejemplo, la película multicapa comprende una estructura de 7 capas de tipo poliéster / resina adhesiva / PA / resina de barrera / PA / resina adhesiva / Po y, en particular, una estructura del tipo: PET / resina adhesiva / PA / EVOH / PA / resina adhesiva / PE. Como variante, la capa de poliéster exterior se reemplaza por una capa Po, en particular por una capa de PP, cuyo punto de fusión es superior al punto de fusión de la capa Po interior.

10 La película según la invención se obtiene según un procedimiento de inflado, de triple burbuja. Tomando como referencia la figura 1, las diferentes resinas constitutivas de la película que provienen de las extrusoras 3 son coextruidas a través de una hilera anular 4 para formar una película tubular en forma de una primera burbuja 11, denominada burbuja primaria, que comprende al menos tres capas tal como se ha descrito precedentemente, es decir, una capa de poliéster o de poliolefina exterior, una capa de PA intermedia y una capa de Po sellante. El número de extrusoras, de las cuales solamente se representan tres en la figura, se adaptará, naturalmente, al número de capas de la película y/o al número de resinas diferentes utilizadas para realizar las diferentes capas de la película. Esta burbuja primaria 11 permite fijar el material a un diámetro D1 de burbuja primaria calibrado. A 15 continuación, la burbuja primaria es retomada por un primer par de rodillos prensores 21 para hacer plana la película tubular.

20 La película tubular aplanada, enfriada, referenciada 12, se vuelve a calentar y a inflar en forma de una segunda burbuja entre un segundo y un tercero pares de rodillos prensores, respectivamente 22 y 23. Esta segunda burbuja 13, formada por introducción de aire entre dichos pares de rodillos prensores 22 y 23, permite estirar la película tubular en la dirección de la máquina MD y en la dirección transversal TD para orientarla biaxialmente y proporcionarle así sus características mecánicas y sus características de retracción. A la salida de la segunda burbuja, la película tubular no está estabilizada y se retracta en función de la temperatura.

25 La tasa de estiramiento longitudinal MD corresponde a la relación (V2/V1) entre la velocidad V2 del tercer par de rodillos prensores 23 y la velocidad V1 del segundo par de rodillos prensores 22. En cuanto a la tasa de estiramiento transversal TD, corresponde a la tasa de inflado que es igual a la relación (D2/D1) entre el diámetro D2 de la segunda burbuja y el diámetro D1 de la burbuja primaria. El espesor de la película final es función del espesor de la burbuja primaria y de las tasas de estiramiento MD y TD, según la relación:

$$e_{\text{final}} = e_{\text{primaria}} / (\text{tasa de estiramiento MD} \times \text{tasa de estiramiento TD})$$

30 La película tubular aplanada 12 se transfiere, a la salida de la burbuja primaria, mediante rodillos 91, desde el primero al segundo par de rodillos prensores. Se puede realizar un enfriamiento en el curso de esta transferencia mediante el paso de dicha película aplanada por un baño de agua de enfriamiento (no representado). De manera ventajosa, la película se calienta antes de inflarse en una segunda burbuja mediante su paso por un primer horno de infrarrojos 5 dispuesto más adelante del segundo par de rodillos 22. De manera ventajosa, la temperatura de la 35 película antes del inflado está comprendida entre 70 y 100 °C y más particularmente entre 70 y 80 °C para la fabricación de una película retráctil y de 80 a 100 °C para una película denominada no retráctil que presenta una tasa de retracción total inferior o igual a 2 % a 90 °C en agua e inferior o igual a 10 % a 120 °C en aire seco.

40 La tasa de inflado o tasa de estiramiento transversal TD aplicada está comprendida entre 2,5 y 4,5, estando comprendida la tasa de estiramiento MD aplicada entre 2,5 y 4, lo cual supone una tasa de orientación global (tasa de estiramiento MD x tasa de estiramiento TD) de 6,25 a 18; se prefiere una tasa de inflado de 3 a 4 y una tasa de estiramiento MD de 2,5 a 3,5, es decir una tasa de orientación global de 7,5 a 14 y mejor aún, una tasa de inflado de 3 a 3,5 y una tasa de estiramiento MD de 2,8 a 3, es decir una tasa de orientación global de 8,4 a 10,5.

De manera ventajosa, la segunda burbuja 13 se enfría mediante un anillo de aire frío 61 antes de ser retomada por el tercer par de rodillos prensores 23 para volver a aplanar la película.

45 A la salida de la segunda burbuja, la película plana, referenciada 14, se enfría cuando se transfiere entre los rodillos 92 y, a continuación, se vuelve a calentar y a inflar en forma de una tercera burbuja 15, mediante introducción de aire entre un cuarto y un quinto par de rodillos prensores, respectivamente 24 y 25. Esta tercera burbuja tiene por función estabilizar más o menos la película tubular en temperatura, es decir, hacer variar la tasa de retracción de aquella en función de la temperatura y, por lo tanto, ajustar según las necesidades su tasa de retracción y su tensión de retracción. Según la invención, la película en forma de tercera burbuja se vuelve a calentar a una temperatura de 50 estabilización superior o igual a la temperatura de fusión de la resina Po mayoritaria de la capa sellante o de la resina Po que constituye la capa sellante. De forma ventajosa, este calentamiento de la película se realiza a partir de su capa de superficie exterior mediante el paso a través de un segundo horno de infrarrojos 7. Tal horno de infrarrojos permite igualar o superar la temperatura de fusión de la resina Po mayoritaria o constitutiva de la capa sellante sin riesgo de pegado o de soldadura de la película. 55

Durante esta etapa de estabilización por tratamiento térmico, la tercera burbuja 15 se puede someter a una relajación en la dirección de la máquina MD o en la dirección transversal TD. La tasa de relajación transversal TD corresponde a la relación (D3/D2) entre el diámetro D3 de la tercera burbuja y el diámetro D2 de la segunda burbuja,

siendo  $D3 \leq D2$ ; la tasa de relajación MD corresponde a la relación  $(V3/V2)$  entre la velocidad del quinto par de rodillos prensores 25 y la velocidad V2 del cuarto par de rodillos 24, siendo  $V3 \leq V2$ .

5 La película tubular se lleva a una temperatura de estabilización comprendida entre 80 y 150 °C y más particularmente entre 80 y 120 °C para la fabricación de una película retráctil y de 120 a 150 °C para una película denominada no retráctil, con tasas de relajación MD y TD comprendidas cada una de ellas entre 5 y 20 %.

10 A continuación se enfría la tercera burbuja mediante un anillo de aire de enfriamiento 62 para fijar la capa de sellado antes de volver a cerrar la tercera burbuja mediante el paso por el quinto par de rodillos prensores 25. De manera ventajosa, la película se enfriará con el anillo de aire de enfriamiento 62 a una temperatura inferior a 30 °C. A la salida del quinto par de rodillos prensores, la película tubular plana 16 se puede enrollar en una bobina 8 después de pasar por unos rodillos 93.

Ejemplos 1-7 y ejemplo de comparación

Se han preparado las películas de 7 capas de los ejemplos 1 a 7 y del ejemplo de comparación según el procedimiento de triple burbuja descrito precedentemente. La tabla I que va a continuación presenta las resinas utilizadas y los espesores de las capas obtenidos para las películas de los diferentes ejemplos.

15

Tabla I

|                |                                   | Ejemplos 1-5 y ejemplo de comparación | Ejemplo 6                       | Ejemplo 7                        |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Capa (espesor) | Capa 1 poliéster (4 µm)           | PET                                   | PET                             | PET                              |
|                | Capa 2 resina adhesiva (1,5 µm)   | PE Plastomer modificado con MAH       | PE Plastomer modificado con MAH | PE Plastomer modificado con MAH  |
|                | Capa 3 PA (6,5 µm)                | PA6 + 5 % en peso de PA amorfa        | PA 6.66                         | PA6 + PA6.12, al 50/50 peso/peso |
|                | Capa 4 resina de barrera (1,5 µm) | EVOH                                  | EVOH                            | EVOH                             |
|                | Capa 5 PA (6,5 µm)                | PA6 + 5 % en peso de PA amorfa        | PA 6.66                         | PA6 + PA6.12, al 50/50 peso/peso |
|                | Capa 6 resina adhesiva (1,5 µm)   | PE Plastomer modificado con MAH       | PE Plastomer modificado con MAH | PE Plastomer modificado con MAH  |
|                | Capa 7 Po (8,5 µm)                | PE de punto de fusión 100 °C          | PE de punto de fusión 100 °C    | PE de punto de fusión 100 °C     |

20

- PET: producto comercializado con la denominación CRISTAR 446 por la empresa DOLDER (Índice de Viscosidad = 0,71; punto de fusión 220 °C)

- PE Plastomer modificado con MAH: copolímero etileno /  $\alpha$ -olefina modificado con anhídrido maleico, comercializado con la denominación ADMER NF911E por la empresa MITSUI (densidad = 0,90 g/cm<sup>3</sup>; índice de fluencia = 2,5 g/10 min)

- PA6: producto comercializado con la denominación Grilon F40NL por la empresa EMS (índice volumétrico de fluencia = 25 ml/10 min; punto de fusión 220 °C);

- PA6.66: producto comercializado con la denominación PA6.66 N5034B por la empresa UBE (viscosidad relativa = 4; punto de fusión = 192 °C)

25

- PA6.12: producto comercializado con la denominación Grilon CF7 por la empresa EMS (índice volumétrico de fluencia = 100 ml/10 min; punto de fusión = 155 °C)

- EVOH: producto comercializado con la denominación EVAL SP482 por la empresa KURARAY (densidad = 1,18 g/cm<sup>3</sup>)

30

- PE: copolímero etileno /  $\alpha$ -olefina, comercializado con la denominación Affinity PL1881G por la empresa Dow Chemical (densidad = 0,903 g/cm<sup>3</sup>; índice de fluencia = 1 g/10 min; punto de fusión = 100 °C)

- PA amorfa: PA copolimérica 6I/6T comercializada con la denominación Grivory G21 por la empresa EMS

# ES 2 395 920 T3

(índice volumétrico de fluencia = 75 ml/ 10 min; Tg = 125 °C)

5 Las condiciones operatorias para la fabricación de las diferentes películas se presentan en la tabla II que va a continuación. Las películas según la invención de los ejemplos 1-7 se han obtenido aplicando una temperatura de estabilización superior o igual a la temperatura de fusión de la capa de PE de termosellado de 100 °C; la película del ejemplo de comparación se ha obtenido con una temperatura de estabilización de 91 °C, inferior a la temperatura de fusión de la capa PE.

Tabla II

|   | Ejemplo de comparación | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 |         |
|---|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| <i>Condiciones de operación</i>   |                        |           |           |           |           |           |           |           |         |
| Tasa de estiramiento MD/TD  | 2,85/3,55              | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 | 2,85/3,55 |         |
| Temperatura de biorientación de la película en la segunda burbuja (°C)  | 75                     | 73        | 72        | 74        | 76        | 76        | 73        | 72        |         |
| Temperatura de estabilización de la película en la tercera burbuja (°C) | 91                     | 100       | 100       | 100       | 112       | 130       | 99        | 99        |         |
| Tasa de relajación en la tercera burbuja MD/TD (%)                      | 10/10                  | 10/15     | 10/10     | 5/5       | 10/10     | 10/10     | 10/10     | 10/10     |         |
| <i>Propiedades físicas</i>  |                        |           |           |           |           |           |           |           |         |
| Tasa de retracción MD/TD al baño maría (%) a 90 °C                      | 14,0/16,0              | 6,0/6,0   | 8,0/10,0  | 12,0/13,0 | 4,0/5,0   | 2,5/2,5   | 10,0/12,0 | 12,0/10,0 |         |
| Tasa de retracción MD/TD en aire seco (%) a 100 °C                      | 13,0/12,0              | 5,0/5,0   | 6,0/8,5   | 9,0/11,0  | 5,5/8,0   | 3,0/3,0   | 6,0/18,5  | 6,0/7,0   |         |
|   | 13,5/14,0              | 9,0/8,0   | 15,0/13,0 | 16,0/18,0 | 8,0/10,0  | 5,0/6,0   | 11,0/14,0 | 9,0/13,0  |         |
|   | 16,0/20,0              | 14,0/12,5 | 18,0/16,0 | 17,0/19,0 | 11,5/14,5 | 10,0/11,5 | 15,0/20,0 | 15,0/19,0 |         |
| Resistencia al desgarro MD/TD (N/mm de espesor)                         | 10/24                  | 65/75     | 57/94     | 63/108    | 55/94     | 83/81     | 77/121    | 57/107    |         |
| Tracción – alargamiento a la ruptura MD/TD (%)                          | 188/129                | 163/101   | 189/146   | 149/83    | 198/139   | 183/110   | 213/123   | 216/113   |         |
| Tracción – tensión a la ruptura MD/TD (MPa)                             | 158/163                | 149/129   | 155/200   | 143/150   | 158/158   | 140/176   | 182/164   | 129/115   |         |
| Deslaminación MD/TD – Fuerza máxima (N)                                 | 10,5/(-)               | 18,8/21,1 | 22,0/(-)  | 18,7/(-)  | 16,0/18,7 | 26,0/29   | 19,2/(-)  | 17,7/24   |         |
| Tensión de retracción MD/TD (MPa)                                       | a 40 °C                | 1,6/0,5   | 0,2/0,3   | 0,4/0,4   | 0,5/0,5   | 0,3/0,3   | 0,3/0,1   | 0,2/0,3   | 0,2/0,2 |
|   | a 50 °C                | 1,9/2,1   | 1,1/1,3   | 1,0/2,1   | 1,5/2,1   | 0,8/1,4   | 0,7/0,6   | 0,7/1,9   | 0,8/1,1 |
|   | a 60 °C                | 2,2/2,6   | 1,7/1,9   | 1,8/2,7   | 2,5/3,5   | 1,1/2,0   | 1,0/1,4   | 1,3/2,4   | 1,3/1,8 |
| (-): no medido  |                        |           |           |           |           |           |           |           |         |

Se han realizado diferentes ensayos de las diferentes películas obtenidas de las propiedades físicas siguientes.

Retracción al baño maría

5 Se sumerge una muestra de la película, sobre la cual se ha dibujado un cuadrado de 10 cm de lado, cuyos lados se dibujan paralelamente a las direcciones longitudinal MD y transversal TD de la bobina de la película, en un baño maría a una temperatura fijada (90 °C) durante 1 a 3 segundos. A su salida, la muestra vuelve a la temperatura ambiente al aire libre. Se miden las distancias entre los lados del cuadrado dibujado inicialmente y luego se efectúa un cálculo del porcentaje de retracción del rectángulo obtenido, respecto del de partida. La tasa de retracción MD (o, respectivamente TD) es función de la distancia medida entre los lados del cuadrado que son paralelos (o, respectivamente, perpendiculares) en el sentido transversal.

10 Retracción en aire seco

15 Se coloca un cuadrado de película de 10 cm de lado, cuyos lados son paralelos a las direcciones longitudinal y transversal de la bobina de la película, entre dos rejillas metálicas. El conjunto (rejillas + película) se coloca durante 5 minutos en una estufa a una temperatura fijada determinada (100, 120 y 140 °C). Al salir de la estufa, el conjunto se deja al aire libre para que se enfríe. Se hace una medida de las dimensiones del rectángulo obtenido y luego un cálculo del porcentaje de retracción del cuadrado inicial. La tasa de retracción MD (o, respectivamente TD) es función de la distancia medida entre los lados del cuadrado que son paralelos (o, respectivamente, perpendiculares), en el sentido transversal.

Resistencia al desgarro

20 Esta medida se realiza según la norma francesa NF EN ISO 6383-1, excepto por el detalle de que la fuerza de desgarro considerada en la expresión de la resistencia al desgarro es la fuerza máxima necesaria para la propagación de la fisura en la probeta; los resultados se expresan en Newton por milímetro de espesor (N/mm). La medida se realiza sobre cinco probetas, a una velocidad de 250 mm/min, en un banco de tracción Lloyd Instruments que tiene una célula de medida de 100 N.

Tracción – tensión y alargamiento a la ruptura

25 Se someten cinco probetas de 15 mm de anchura a un ensayo de tracción, siendo el resultado del ensayo la media de esos cinco resultados expresados en MPa para la tensión y en % para el alargamiento. Se colocan entre las mordazas neumáticas del banco de tracción de Lloyd Instruments, provisto de una célula de 100 N. Las mordazas están separadas con un entrehierro de 5 cm. La velocidad del ensayo es de 250 mm/min.

Deslaminación

30 Se suelda la película sobre sí misma en una superficie de 10 cm de longitud y 1 cm de anchura, con ayuda de un aparato Brugger “HSG-C”. La soldadura se realiza en 1 segundo, a una temperatura de 110 °C (barras alta y baja) y con una fuerza de 500 N. La probeta, de una anchura de 15 mm, se coloca en un aparato de tracción de Lloyd Instruments provisto de una célula de 100 N; el entrehierro entre las mordazas es de aproximadamente 5 cm y la velocidad de ensayo es de 250 mm/min. Los resultados se expresan en N/15 mm.

35 Tensión de retracción

Se somete una probeta de 15 mm de anchura, colocada en un recinto térmico, a un aumento de temperatura, mientras la película está colocada entre las mordazas inmóviles de un banco de tracción de MTS Systems, provisto de una célula de medida de 5 daN. Se registra la evolución de la fuerza de retracción en función de la temperatura del recinto. Los resultados se dan en MPa, para temperaturas determinadas.

40 Los resultados obtenidos para cada película se presentan, asimismo, en la tabla II de este texto.

Las películas de los ejemplos 1-7 según la invención presentan una resistencia al desgarro muy netamente superior a la de la película del ejemplo de comparación. Para los ejemplos 3, 6 y 7, la resistencia al desgarro es al menos 4 veces superior en cada dirección a la del ejemplo de comparación.

45 Las películas de los ejemplos 1-7 presentan asimismo una fuerza de deslaminación entre la capa que suelda y la capa de PA adyacente netamente superior.

50 Cuando más elevada es la temperatura de estabilización aplicada a la película tubular de la tercera burbuja, más disminuyen la tasa de retracción y la fuerza de retracción de la película multicapa; una disminución muy neta aparece cuando la temperatura de estabilización es superior o igual a la temperatura de fusión de la resina de PE que constituye la capa sellante. Asimismo, cuanto mayor es la tasa de relajación aplicada sobre la película de la tercera burbuja, más disminuyen la tasa de retracción y la fuerza de retracción.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de una película multicapa que comprende:

5 a) una etapa de coextrusión de resinas para formar una película tubular extruida en forma de una primera burbuja, de modo que dicha película tubular tiene al menos una capa de superficie exterior que comprende una resina de poliéster o una resina poliolefínica, una capa intermedia que comprende una resina de poliamida y una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una resina poliolefínica o una mezcla de resinas poliolefínicas;

b) una etapa de orientación biaxial de la película tubular calentada en forma de una segunda burbuja y

10 c) una etapa de estabilización por tratamiento térmico y, eventualmente, de relajación, de la película tubular en forma de una tercera burbuja,

caracterizado porque cuando se lleva a cabo la etapa de estabilización c), la película tubular se lleva a una temperatura de estabilización superior o igual a la temperatura de fusión de la resina poliolefínica mayoritaria de dicha capa de superficie interior de termo-sellado.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento térmico de la película tubular a la temperatura de estabilización en la etapa c) se realiza por medio de un horno de infrarrojos, estando comprendida dicha temperatura de estabilización entre 80 y 150 °C.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la tasa de relajación longitudinal MD y la tasa de relajación transversal TD aplicadas a la tercera burbuja de la etapa c) están comprendidas, cada una de ellas, entre 5 y 20 %.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la tasa de estiramiento transversal TD aplicada a la segunda burbuja en la etapa b) está comprendida entre 2,5 y 4,5, estando comprendida entre 2,5 y 4 la tasa de estiramiento longitudinal MD.

25 5. Película multicapa que se puede obtener mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene al menos una capa de superficie exterior que comprende una resina de poliéster o una resina poliolefínica, una capa intermedia que comprende una resina de poliamida y una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una resina poliolefínica o una mezcla de resinas poliolefínicas, caracteriza porque presenta una resistencia al desgarro superior o igual a 30 N/mm, tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) y una resistencia a la deslaminación de la capa de la superficie interior de termo-sellado superior a 15 N en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD).

30 6. Película multicapa según la reivindicación 5, caracterizada porque presenta una tasa de retracción total a 120 °C en aire seco inferior a 35 %.

7. Película multicapa según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizada porque presenta una tensión de retracción a 60 °C inferior o igual a 3 MPa, tanto en la dirección de la máquina MD como en la dirección transversal TD.

35 8. Película multicapa según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada porque presenta un espesor total comprendido entre 20 y 50 µm.

40 9. Película multicapa según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada porque presenta una capa de superficie exterior que comprende una resina poliolefínica que tiene un punto de fusión entre 130 y 170 °C o una resina de poliéster que tiene un punto de fusión comprendido entre 200 y 260 °C, una capa intermedia que comprende una resina de poliamida (PA) que tiene un punto de fusión comprendido entre 130 y 220 °C y una capa de superficie interior de termo-sellado que comprende una resina poliolefínica o una mezcla de resinas poliolefínicas en la que la resina poliolefínica mayoritaria tiene un punto de fusión inferior a los puntos de fusión de las resinas constitutivas de la capa externa y de la capa intermedia, comprendido entre 80 y 150 °C.

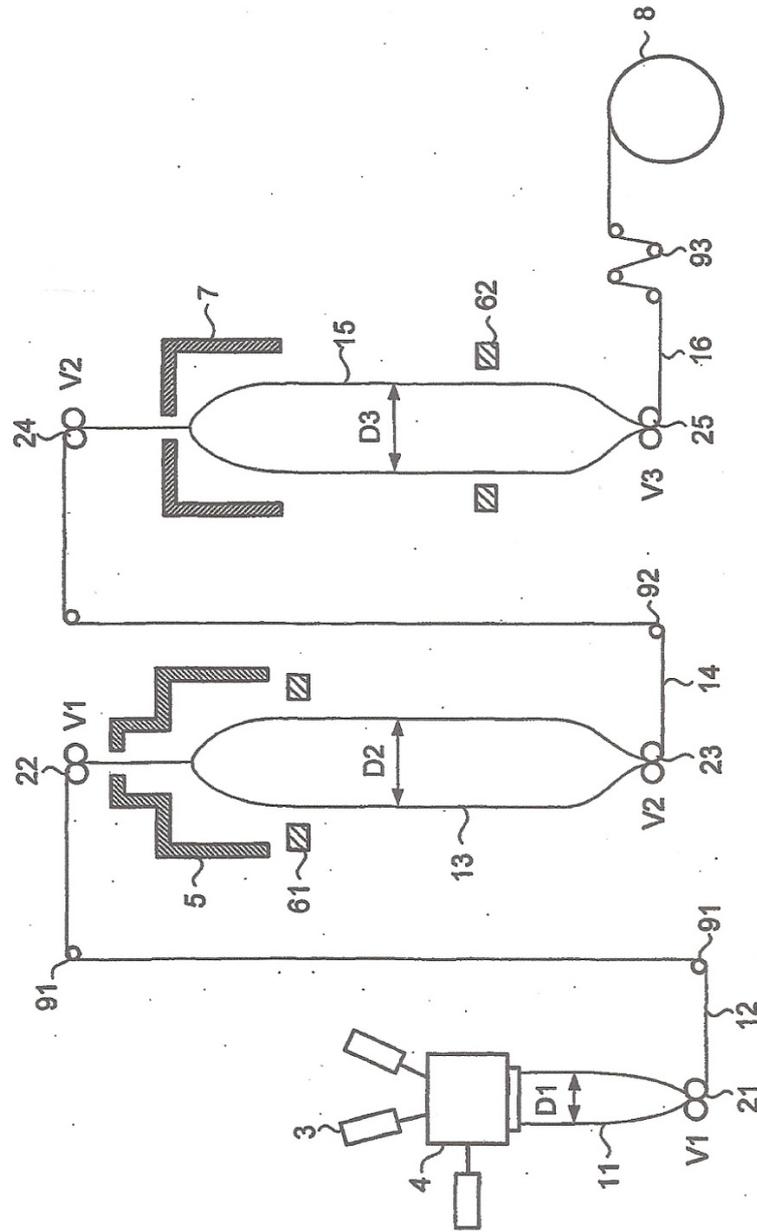


FIGURA 1