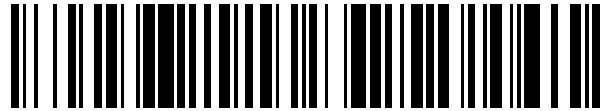


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 694**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2010 E 10172102 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2415598**

54 Título: **Película multicapa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2014

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**AARNIO, MINNA y
SCHUSTER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 455 694 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película multicapa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una película multicapa con excelentes propiedades mecánicas, especialmente rigidez y tenacidad, así como procesabilidad, que es adecuada para aplicaciones de empaquetado y se puede preparar mediante procedimientos de coextrusión.

En particular, la invención se refiere a una película multicapa que comprende al menos una capa de un terpolímero multimodal, por ejemplo, un terpolímero bimodal de etileno lineal de baja densidad /1-buteno/alfa olefina de C₆-C₁₂.

10 La invención además se refiere al uso de dichas películas multicapas en el empaquetado, preferiblemente en el empaquetado flexible, especialmente en el empaquetado para alimentos congelados.

Descripción de la técnica anterior

15 Hoy en día se usan varios tipos de películas. Las películas monocapa, principalmente combinaciones de, por ejemplo, etileno vinil acetato (EVA) o polietileno de baja densidad (LDPE, del inglés low density polyethylene) con polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene), aún dominan el volumen de ventas en el mercado. Las películas co-extrudidas, en particular, las películas de 3 o más capas, con combinaciones fabricadas a medida proporcionan propiedades funcionales, tales como reducción del espesor y flexibilidad mecánica, y están reemplazando cada vez más a las películas monocapa.

20 La industria del empaquetado aún tiene una fuerte necesidad de encontrar soluciones de empaquetado económicas, eficaces e innovadoras. Por lo tanto, los fabricantes de películas poliméricas buscan películas que tengan excelentes propiedades mecánicas, por ejemplo, alta resistencia al impacto, resistencia al desgarramiento, resistencia a la perforación, tenacidad y rigidez. Los polímeros usados para fabricar las películas también deben tener buena procesabilidad, es decir, durante el procedimiento de extrusión la burbuja formada debe ser estable y las películas extrudidas deben tener una distribución uniforme del espesor de la película.

25 Lamentablemente, los expertos en la técnica se enfrentan al problema que cuando se mejora una propiedad parece inevitable que otra propiedad se vea adversamente afectada.

Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE) da lugar a películas que tienen buenas propiedades ópticas y se pueden procesar a temperaturas y presiones bajas, al tiempo que, mantienen la resistencia en masa fundida y excelente procesabilidad, aunque las películas fabricadas a partir de LDPE contribuyen muy poco a mejorar las propiedades mecánicas.

30 Los polietilenos lineales de baja densidad producidos por Ziegler-Natta unimodales convencionales (znLLDPE), tienen propiedades mecánicas moderadas pero no tan excelente procesabilidad, refiriéndose tanto a la estabilidad de la burbuja como a la presión de extrusión.

35 Las propiedades ópticas y la resistencia a la perforación se han mejorado mediante el uso de polietilenos lineales de baja densidad, pero aún más a expensas de la procesabilidad. Estos polímeros son sensibles a condiciones de procesamiento de películas y falta de resistencia en masa fundida.

Se han propuesto diversas combinaciones de estos materiales en la técnica, para tratar de maximizar el rendimiento de la película combinando las propiedades ventajosas de ciertos polímeros. Así, por ejemplo, se han combinado LDPE y mLLDPE para formar películas aunque dichas películas tienen mala rigidez. El polietileno de densidad media fabricado mediante catálisis de metaloceno se ha mezclado con LDPE (EP-A-1108749) para formar películas.

40 Se ha descrito también una gran variedad de películas multicapa, que deberían resolver los problemas anteriores de equilibrio no satisfactorio de las propiedades mecánicas, especialmente rigidez y tenacidad y procesabilidad.

Por ejemplo, en el documento WO 2008/104371 se describe un laminado de película multicapa que comprende una película multicapa, en el orden de capas dado, con una capa interna (A), una capa central (B) y una capa externa (C), la cual se estratifica a un sustrato.

45 La capa interna (A) comprende una composición de polietileno multimodal, es decir, un polietileno lineal de baja densidad bimodal (LLDPE), que tiene una densidad de 940 kg/m³ o inferior y una distribución de peso molecular Mw/Mn de al menos 8 y un índice de fluidez MFR₂ de 0,01 a 20 g/10 min, como se determinó según la norma ISO 1133 (a una temperatura de 190°C y a una carga de 2,16 kg).

50 Preferiblemente, el LLDPE comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno.

La capa (C) comprende LLDPE que puede ser LLDPE unimodal o multimodal. Además, el LLDPE puede ser znLLDPE o el LLDPE se puede obtener por polimerización usando un catalizador de sitio único (mLLDPE). Ambas alternativas znLLDPE y mLLDPE son preferidas. También, preferiblemente, la capa (C) puede comprender una composición de homo o copolímero de polietileno de baja densidad (LDPE) obtenida mediante polimerización a alta presión.

La capa (B) puede comprender o consistir en la misma composición polimérica, como la comprendida o formada en la capa (A) o la capa (C). Borstar® FB2310 o Borstar® FB2230, como calidades comerciales de LLDPE, se proporcionan como ejemplos de calidades de LLDPE multimodal factibles para al menos la capa (A), y si están presentes, para capa o capas opcionales, tal como la capa (B).

El documento WO 2008/074493 describe una película multicapa orientada uniaxialmente que comprende al menos una capa (A) y una capa (B), en la que dicha capa (A) comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que comprende (por ejemplo, seleccionado de):

- un LLDPE multimodal producido usando un catalizador Ziegler Natta (znLLDPE), o

- un LLDPE producido usando un catalizador de sitio único (mLLDPE) o

- una mezcla de un mLLDPE y un znLLDPE multimodal, comprendiendo dicha capa (B) LLDPE multimodal y estando dicha película multicapa en forma de película estirada la cual está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (DM) en una relación de estiramiento de al menos 1:3.

La capa (A) y la reivindicación (i) puede comprender opcionalmente uno o más componentes poliméricos adicionales distintos al LLDPE, tal como un polietileno de densidad media (MDPE, del inglés medium density polyethylene), un polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene), ambos producidos por polimerización a baja presión, o un polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización a alta presión, tal como homopolímero de LDPE o copolímero de LDPE, tal como copolímero de etileno y acrilato. En una realización particularmente preferida (ii) de la invención, una capa (A) comprende, más preferiblemente consiste en, mLLDPE y LDPE. La capa (B) comprende preferiblemente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso de un LLDPE multimodal. En algunas realizaciones se prefiere incluso aproximadamente 80% en peso o más de LLDPE. El LLDPE multimodal es preferiblemente una composición de znLLDPE multimodal. La película puede comprender además (iii) una capa (C). Dicha capa (C), cuando está presente, tiene preferiblemente una composición como se describió con respecto a la capa (A) mencionada previamente. El LLDPE usado para la capa (B), preferiblemente un znLLDPE multimodal, comprende preferiblemente un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno.

En el documento WO 2006/037603 se describe una estructura de 3 capas, en la que las capas externas comprenden LLDPE, preferiblemente LLDPE unimodal, especialmente mLLDPE unimodal. El LLDPE es preferiblemente un copolímero de C₂/C₆. Una o ambas capas externas pueden contener LDPE. Asimismo, se describe que una película específica puede comprender una primera capa externa que comprende una combinación de LDPE y LLDPE unimodal, formándose la otra capa externa a partir de LLDPE multimodal combinado opcionalmente con un componente de LDPE. La capa central comprende un componente de polietileno multimodal, que tiene un componente de menor peso molecular y un componente de mayor peso molecular, es decir, un LLDPE multimodal. Así, el PE multimodal comprende un componente de mayor peso molecular, que corresponde preferiblemente a un copolímero de etileno y un componente de menor peso molecular, que corresponde preferiblemente a un homopolímero o copolímero de etileno. Dichas películas de 3 capas son especialmente adecuadas para producir sacos.

Sin embargo, aunque se ha hecho ya mucho trabajo de desarrollo en el campo de películas multicapa adecuadas para diferentes tipos de empaquetados, la películas como se describen en la técnica anterior aún no proporcionan un equilibrio suficiente de procesabilidad y rigidez en combinación con alta tenacidad, de manera que existe una necesidad de encontrar nuevas y mejoradas estructuras de películas, que proporcionen películas con excelente procesabilidad y rigidez en combinación con alta tenacidad requeridas para ciertas aplicaciones finales, especialmente para el empaquetado de alimentos congelados.

Compendio de la invención

Es un objeto de la presente invención, proporcionar una película multicapa que proporcione excelente procesabilidad y rigidez, así como excelente tenacidad, siendo por tanto especialmente adecuada para el empaquetado de alimentos congelados.

Sorprendentemente, se ha encontrado que una película multicapa que comprende tres capas, comprendiendo al menos una capa, preferiblemente la capa central, un terpolímero lineal de baja densidad bimodal, puede cumplir estos requisitos.

Así, la presente invención proporciona una película multicapa que comprende una capa central (C) y dos capas externas (O-1, O-2) intercalando la capa central, en donde

(i) la capa central (C) comprende un terpolímero bimodal de etileno/1-buteno/alfa-olefina de C_6-C_{12} ,

(ii) una capa externa (O-1) que comprende

5 (ii-1) un polietileno de baja densidad o

(ii-2) un terpolímero bimodal, como se definió para la capa central (C) o

(ii-3) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y opcionalmente un polietileno de baja densidad.

10 (iii) la otra capa externa (O-2) que comprende

(iii-1) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y opcionalmente un polietileno de baja densidad.

Descripción detallada de la invención

15 La película multicapa según la presente invención, que comprende dos capas externas y una capa central, que se intercala entre las dos capas externas y se basa solamente en polietileno.

Capa central

La capa central (C) comprende un terpolímero bimodal de etileno/1-buteno/alfa-olefina de C_6-C_{12} .

Los terpolímeros adecuados pueden comprender

(A-1) un homopolímero de bajo peso molecular de etileno y

20 (A-2) un terpolímero de alto peso molecular de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C_6-C_{12} o

(B-1) un copolímero de bajo peso molecular de etileno y 1-buteno o una alfa-olefina de C_6-C_{12} y

(B-2) un copolímero de alto peso molecular de etileno y 1-buteno, si el polímero de bajo peso molecular de (B-1) es un copolímero de etileno y una alfa-olefina de C_6-C_{12} , o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C_6-C_{12} .

25 El componente de polietileno en esta capa central debe ser bimodal, es decir, su perfil de peso molecular no comprende un pico único sino que en cambio comprende la combinación de dos picos (los cuales pueden o no ser visibles) centrados alrededor de diferentes pesos moleculares medios, como resultado del hecho de que el polímero comprende dos componentes producidos separadamente.

30 Los polietilenos multimodales se fabrican habitualmente en más de un reactor, y cada uno de los cuales tiene diferentes condiciones. Los componentes son habitualmente tan diferentes, que muestran más de un pico u hombro en el diagrama obtenido usualmente como resultado de su curva de GPC (cromatografía de permeación en gel), donde $d(\log(MW))$ se registra como ordenada frente a $\log(MW)$, donde MW es peso molecular.

35 Así, el polietileno multimodal comprende un componente de alto peso molecular, que corresponde a un terpolímero de etileno de comonómeros de alfa-olefinas superiores y un componente de bajo peso molecular, que corresponde a un homopolímero de etileno o un componente de bajo peso molecular, que corresponde a un copolímero de etileno y un copolímero de etileno y buteno de alto peso molecular, si el polímero de bajo peso molecular es un copolímero de etileno y una alfa-olefina de C_6-C_{12} , o un terpolímero. Preferiblemente, los comonómeros de alfa-olefinas superiores son alfa-olefinas de C_6-C_{12} seleccionadas del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. Más preferiblemente, el polietileno en la capa central se forma partir de un homopolímero de etileno y un terpolímero de

40 etileno buteno/hexeno o terpolímero de etileno buteno/octeno.
Dichos polímeros bimodales se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización de dos etapas o mediante el uso de dos catalizadores de polimerización diferentes, en una polimerización de una etapa. Es también posible emplear un catalizador de sitio doble. Es importante asegurar que los componentes de mayor y menor peso molecular, estén perfectamente mezclados antes de la extrusión para conformar una película. Esto se logra de

45 manera apropiada usando un procedimiento de múltiples etapas o doble sitio, aunque también se puede lograr a través de mezclamiento.
Para maximizar la homogeneidad, particularmente cuando se emplea una mezcla, se prefiere extrudir el polietileno multimodal usado en la capa central antes de conformar la película de la invención. Esta etapa de pre-extrusión

asegura que el componente de mayor peso molecular, se distribuya homogéneamente por toda la capa central y se minimice la posibilidad de formación de gel en la película.

5 Preferiblemente, el polietileno multimodal se produce en una polimerización de múltiples etapas usando el mismo catalizador, es decir, un catalizador metalloceno o preferiblemente un catalizador Ziegler-Natta. Así, se pueden emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, sin embargo, el polietileno multimodal se fabrica usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguida de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

10 Un sistema de reactor de bucle y reactor de fase gaseosa es comercializado por Borealis A/S, Denmark conocido como sistema de reactor Borstar. Por tanto, el polietileno multimodal en la capa central se forma preferiblemente en un procedimiento de dos etapas, que comprende una primera polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguida de polimerización en fase gaseosa en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

15 Las condiciones usadas en dicho procedimiento son bien conocidas. Para los reactores en suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo, de 85 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (por ejemplo, de 50 a 65 bares), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático, que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100°C. En dichos reactores, la polimerización se puede efectuar, si se desea, en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también se puede llevar a cabo en bloque, en donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que está siendo polimerizado.

20 Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115°C (por ejemplo, de 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bares, y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 1 a 8 horas. El gas usado será normalmente un gas no reactivo, tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tal como propano junto con monómero (por ejemplo, etileno).

25 Preferiblemente, la fracción de polímero de bajo peso molecular se produce en un reactor de bucle funcionando en continuo, donde el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se afirmó antes y un agente de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. El diluyente es habitualmente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano. El componente de alto peso molecular, se puede luego formar en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador.

30 Cuando el componente de mayor peso molecular se forma como una segunda etapa en una polimerización de múltiples etapas, no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, por ejemplo, para el procedimiento de polimerización de la presente invención descrito previamente, la densidad, el índice de fluidez MFR₂, etc., del componente mayor peso molecular se puede calcular usando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, tanto la densidad como el MFR₂ pueden encontrarse mediante: *On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor*, AIChE Journal, Junio 1991, Vol. 37, nº 6, pp. 825-835, de K.K. McAuley y J.F. McGregor. La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que son conocidas la densidad final y la densidad después del primer reactor. El MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, en la que son conocidos el MFR₂ final y se calcula el MFR₂ después del primer reactor.

40 El terpolímero bimodal usado según la presente invención, comprende en una realización, una fracción de bajo peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno y una fracción de alto peso molecular (HMW) de un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂ y en otra realización, una fracción de bajo peso molecular (LMW) de un copolímero de etileno y una fracción de alto peso molecular de 1-buteno o una alfa-olefina de C₆-C₁₂, y una fracción de alto peso molecular que es un copolímero de etileno y 1-buteno, si el polímero de bajo peso molecular es un copolímero de etileno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂, o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.

45 La expresión "homopolímero de etileno" como se usa en la presente memoria, se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos 98% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99,5% en peso, lo más preferiblemente al menos 99,8% en peso de etileno.

50 Como se afirmó antes, los comonómeros de alfa-olefinas superiores son preferiblemente alfa-olefinas de C₆-C₁₂ seleccionadas del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. Aparte de 1-buteno, se usa como segundo comonómero más preferiblemente 1-hexeno ó 1-octeno, lo más preferiblemente 1-hexeno.

Estos terpolímeros bimodales son conocidos en el estado más actual de la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos 03/066698 ó WO 2008/034630.

Por lo tanto, estos terpolímeros pueden comprender:

55 a) en una primera realización, una fracción de bajo peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno o un copolímero binario de etileno y 1-buteno o una alfa-olefina de C₆-C₁₂ y una fracción de alto peso molecular (HMW) de

un copolímero binario de etileno y 1-buteno, si el polímero de bajo peso molecular es a) un copolímero binario de etileno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂, o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.

Preferiblemente, el terpolímero bimodal según esta primera realización comprende:

5 Una fracción de bajo peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno o un copolímero binario de etileno y 1-buteno y una fracción de alto peso molecular (HMW) de un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.

10 El peso molecular medio en peso de este terpolímero bimodal según la primera realización está preferiblemente entre 80.000 y 400.000 g/mol, más preferiblemente entre 100.000 y 300.000 g/mol. La fracción de polímero de bajo peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 4.500 a 55.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000 a 50.000 g/mol y el polímero de alto peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 150.000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente de 200.000 a 800.000 g/mol.

15 La distribución del peso molecular del polímero se caracteriza además por medio de su índice de fluidez en masa fundida (MFR) según la norma ISO 1133 a 190°C. El índice de fluidez en masa fundida es preliminar, dependiendo del peso molecular medio. Esto es debido a que las moléculas largas bien compactas, dan al material una menor tendencia a fluir que las moléculas cortas menos compactas.

20 Un aumento en el peso molecular significa una disminución en el valor MFR. El índice de fluidez en masa fundida, se mide en g/10 min de la descarga de polímero bajo temperatura y presión especificadas, y es una medida de la viscosidad del polímero, que a su vez para cada tipo de polímero es influenciada principalmente por su distribución del peso molecular, pero también por su grado de ramificación, etc. El índice de fluidez en masa fundida medido bajo una carga de 2,16 kg (ISO 1133) se cita como MFR₂. En cambio, el índice de fluidez en masa fundida medido bajo una carga de 21,6 kg (ISO 1133) se cita como MFR₂₁.

El terpolímero bimodal final según la primera realización tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂₁, preferiblemente de 7 a 60 g/10 min, más preferiblemente de 10 a 50 g/10 min y lo más preferiblemente de 15 a 45 g/10 min.

25 El polímero de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂, preferiblemente de 200 a 800 g/10 min, más preferiblemente de 300 a 600 g/10 min.

La densidad del terpolímero bimodal final según la primera realización es preferiblemente de 910 a 950 kg/m³, más preferiblemente de 945 a 975 kg/m³.

30 La cantidad de polímero de bajo peso molecular en el terpolímero bimodal está en el intervalo de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 35 a 50% en peso y lo más preferiblemente de 38 a 45% en peso.

El contenido total de comonomero en el terpolímero bimodal según la primera realización es de 1 a 7% por mol, preferiblemente de 2 a 6% por mol y en el polímero de bajo peso molecular el contenido de comonomero es de 0 a 2,5% por mol, preferiblemente de 0 a 2% por mol. En el polímero de alto peso molecular el contenido de comonomero es de 2,5 a 11% por mol, preferiblemente de 3 a 10% por mol.

35 Además, el peso molecular de la fracción del copolímero de alto peso molecular debería ser tal, que cuando la fracción de copolímero de bajo peso molecular tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes especificada, el terpolímero bimodal final tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes analizados.

b) en una segunda realización un homopolímero de bajo peso molecular de etileno y un terpolímero de alto peso molecular de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.

40 El peso molecular medio en peso del terpolímero bimodal según la segunda realización está entre 100.000 y 500.000 g/mol, preferiblemente entre 200.000 y 400.000 g/mol. La fracción de polímero de bajo peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 4.500 a 55.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000 a 50.000 g/mol y el polímero de alto peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 200.000 a 1.000.000 g/mol, más preferiblemente de 300.000 a 800.000 g/mol.

45 El terpolímero bimodal final según la segunda realización tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂₁, preferiblemente de 2 a 35 g/10 min, más preferiblemente de 3 a 30 g/10 min. El polímero de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂, preferiblemente de 300 a 1.200 g/10 min, más preferiblemente de 300 a 600 g/10 min.

50 La densidad del terpolímero bimodal final según la segunda realización es preferiblemente de 935 a 970 kg/m³, más preferiblemente de 940 a 965 kg/m³. La densidad del polímero de bajo peso molecular es preferiblemente de 970 a 980 kg/m³, más preferiblemente de 972 a 978 kg/m³, lo más preferiblemente de 975 kg/m³.

La cantidad de copolímero de bajo peso molecular en el terpolímero bimodal está en el intervalo de 30 a 60% en peso, más preferiblemente de 35 a 50% en peso y lo más preferiblemente de 38 a 45% en peso.

El contenido global de comonomero en la cantidad total de polímero es de 0,3 a 3,0% por mol, preferiblemente de 0,5 a 2,5% por mol, y en el polímero de alto peso molecular el contenido de comonomero es de 0,5 a 3,5% por mol, preferiblemente de 0,7 a 3,0% por mol.

5 Además, el peso molecular de la fracción del copolímero de alto peso molecular debería ser tal, que cuando la fracción del copolímero de bajo peso molecular tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes especificados, el terpolímero bimodal final tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes analizados.

10 c) en una tercera realización, una fracción de bajo peso molecular (LMW) de un copolímero binario de etileno y un 1-buteno o una alfa-olefina de C₆-C₁₂ y una fracción de alto peso molecular (HMM) de un copolímero binario de etileno y 1-buteno, si el polímero de bajo peso molecular es un copolímero binario de etileno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂, o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.

15 El peso molecular medio en peso del terpolímero bimodal según la tercera realización está entre 110.000 y 210.000 g/mol, preferiblemente entre 120.000 y 200.000 g/mol. La fracción de polímero de bajo peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 25.000 a 110.000 g/mol, más preferiblemente de 30.000 a 100.000 g/mol y el polímero de alto peso molecular tiene un peso molecular medio en peso preferiblemente de 100.000 a 400.000 g/mol, más preferiblemente de 150.000 a 370.000 g/mol.

El terpolímero bimodal final según la tercera realización tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂₁, preferiblemente de 15 a 80 g/10 min, más preferiblemente de 20 a 70 g/10 min. El polímero de bajo peso molecular tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂, preferiblemente de 1 a 50 g/10 min, más preferiblemente de 2 a 20 g/10 min.

20 La densidad del terpolímero bimodal final según la tercera realización es preferiblemente de 900 a 935 kg/m³, más preferiblemente de 915 a 930 kg/m³ y en particular de 920 a 925 kg/m³. La densidad del polímero de bajo peso molecular es preferiblemente de 925 a 950 kg/m³, más preferiblemente de 930 a 940 kg/m³.

25 La cantidad de copolímero de bajo peso molecular en el terpolímero bimodal según la tercera realización está en el intervalo de 30 a 60% en peso, más preferiblemente de 35 a 50% en peso y lo más preferiblemente de 38 a 45% en peso.

El contenido global de comonomero en la cantidad total de polímero según la tercera realización es de 1 a 7% por mol, preferiblemente de 2 a 6% por mol, y en el polímero de bajo peso molecular el contenido de comonomero es de 0,5 a 3,5% por mol, preferiblemente de 1 a 3% por mol. En el polímero de alto peso molecular el contenido de comonomero es de 3,5 a 10,5% por mol, preferiblemente de 4 a 10% por mol.

30 Además, el peso molecular de la fracción de copolímero de alto peso molecular debe ser tal, que cuando la fracción de copolímero de bajo peso molecular tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes especificadas, el terpolímero bimodal final tenga el índice de fluidez en masa fundida y la densidad antes analizadas.

35 Adicionalmente al terpolímero bimodal para las tres realizaciones descritas, la composición también puede contener antioxidantes, estabilizantes de proceso, pigmentos, estabilizantes frente a los rayos UV y otros aditivos conocidos en la técnica. Ejemplos de estabilizantes son fenoles impedidos, aminas impedidas, fosfatos, fosfitos y fosfonitos. Ejemplos de pigmentos son negro de carbono, azul ultramarino y dióxido de titanio. Ejemplos de otros aditivos son, entre otros, arcilla, talco, carbonato de calcio, estearato de calcio, estearato de cinc, aditivos antiestáticos y similares.

Capas alternantes

40 Como se definió antes, la estructura de tres capas según la presente invención comprende además de la capa central, dos capas entre las que se interpone la capa central. Las capas entre las que se interpone la capa central son capas que están directamente en contacto con la capa central, preferiblemente sin aplicar ninguna capa adhesiva ni tratamiento de superficie.

Las dos capas externas entre las que se interpone la capa central pueden comprender:

45 (ii) una capa externa (O-1) que comprende

(ii-1) un polietileno de baja densidad o

(ii-2) un terpolímero bimodal como se definió para la capa central (C) o

(ii-3) un polietileno de baja densidad producido por metaloceno opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad.

50 (iii) la otra capa externa (O-2) que comprende

(iii-1) un polietileno de baja densidad producido por metaloceno opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad.

Una capa externa (O-1) puede comprender según la realización (ii-2) un terpolímero bimodal como se definió y describió antes para la capa central (C).

- 5 En el caso contrario, la capa externa O-1 puede comprender según la realización (ii-1) un polietileno de baja densidad (LDPE).

El LDPE significa en la presente memoria, un homopolímero de etileno de baja densidad producido en un procedimiento de polimerización a alta presión.

- 10 Estos polímeros de LDPE son bien conocidos en la técnica y contienen generalmente ramificaciones de cadena larga, lo que los diferencia de los polietilenos lineales de baja densidad, o polímeros de LLDPE.

- El LDPE que se puede usar en la capa o capas de la presente invención, en principio no se limita. El LDPE puede tener generalmente un MFR₂ de al menos 0,05 g/10 min, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 0,3 a 10 g/10 min, aún más preferiblemente de 0,4 a 5 g/10 min. En una realización, el LDPE con un MFR₂ de 0,2 a 1,0 g/10 min es preferido. La densidad del LDPE es generalmente de 905 a 940 kg/m³, preferiblemente de 910 a 935 kg/m³, por ejemplo, de 915 a 930 kg/m³. La temperatura de reblandecimiento Vicat del LDPE es preferiblemente de 60 a 200°C, más preferiblemente de 80 a 150°C, por ejemplo, de aproximadamente 90 a 110°C. La T_m del LDPE es preferiblemente de 70 a 180°C, más preferiblemente de 90 a 140°C, por ejemplo, de aproximadamente 110 a 120°C.

- 20 Los polímeros de LDPE adecuados para estructuras de películas de tres capas son cualesquiera polímeros de LDPE convencionales, por ejemplo, polímeros de LDPE comercialmente conocidos, o se pueden preparar según cualquier procedimiento convencional de polimerización a alta presión (HP, del inglés high-pressure polymerization) en un reactor tubular o autoclave, usando una formación por radicales libres. Dichos procedimientos de HP son muy bien conocidos en el campo de la química de polímeros y se describen en la bibliografía, véase, por ejemplo, Vieweg, Schley and Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV: Polyolefins, Carl Hanser Verlag (1969) pp. 39-51. Las presiones típicas son de 1.000 a 3.000 bares. La temperatura de polimerización es preferiblemente de 150 a 350°C. Los iniciadores de radicales libres son comúnmente conocidos, por ejemplo, iniciadores a base de peróxido orgánico. Los polímeros de LDPE adecuados están comercialmente disponibles de Borealis, Basell, Exxon, Sabic, u otros proveedores.

Asimismo, la capa externa (O-1) puede comprender

- 30 (ii-3) un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producido por metaloceno, opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad.

Así, dicha capa externa (O-1) puede comprender LLDPE que puede ser LLDPE unimodal o multimodal. También, se contempla la posibilidad de usar mezclas de polímeros de LLDPE, por ejemplo, un LLDPE unimodal y un LLDPE bimodal. Además, el LLDPE adecuado para la capa externa (O-1) se obtiene produciendo un catalizador de sitio único, por ejemplo, de metaloceno (mLLDPE).

- Como se usa en la presente memoria, el polímero de mLLDPE es un copolímero de etileno que tiene una densidad de 940 kg/m³ o inferior. Los polímeros de mLLDPE preferidos pueden tener una densidad de 905 a 940 kg/m³, más preferiblemente de 910 a 937 kg/m³. En una realización preferida, incluso densidades de 915 a 925 kg/m³ son altamente factibles. El polímero de mLLDPE se forma partir de polietileno junto con al menos un comonomero de alfa-olefina de C₃-C₂₀, preferiblemente un comonomero de alfa-olefina de C₃-C₁₂, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno. Preferiblemente, el mLLDPE es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonomero, o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres, preferiblemente dos, comonomeros. Preferiblemente, el mLLDPE comprende un copolímero de etileno y hexeno, copolímero de etileno y octeno, copolímero de etileno y buteno, o un terpolímero de etileno con comonomeros de 1-buteno y 1-hexeno. La cantidad de comonomero presente en el mLLDPE es preferiblemente de 0,5 a 12% en moles, más preferiblemente de 2 a 10% en moles, y lo más preferiblemente de 4 a 8% en moles. Alternativamente, el contenido de comonomero presente en el mLLDPE puede ser de 1,5 a 10% en moles, especialmente de 2 a 8% en moles. El MFR₂ de los polímeros de mLLDPE es preferiblemente de 0,01 a 20 g/10 min, más preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, aún más preferiblemente de 0,3 a 6,0 g/10 min, y lo más preferiblemente de 0,4 a 4,0 g/10 min.

- 50 El mLLDPE tiene preferiblemente un peso molecular medio en peso (M_w, del inglés molecular weight) de 100.000 a 250.000 kg/mol, más preferiblemente de 110.000 a 160.000 kg/mol. El mLLDPE que puede ser unimodal o multimodal, siendo ambos preferidos. Por unimodal se entiende, que el perfil de peso molecular del polímero comprende un pico único y se produce por medio de un reactor y un catalizador. Los polímeros de mLLDPE unimodales poseen preferiblemente una estrecha distribución de peso molecular. El valor M_w/M_n es preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3.

- El término multimodal se debe de entender como MWD bimodal o distribución de comonomero bimodal (por ejemplo, los valores de MFR de los componentes son iguales, pero contienen el mismo comonomero en diferentes cantidades). El mLLDPE bimodal comprende un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de alto peso molecular (HMW). Tanto el componente de LMW como el componente de HMW del mLLDPE multimodal, son preferiblemente copolímeros de etileno como se definió previamente. La distribución de peso molecular, Mw/Mn, de un mLLDPE multimodal puede ser inferior a 30, preferiblemente en el intervalo de 2 a 5.
- La capa externa (O-1) puede comprender al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso y lo más preferiblemente al menos de 80% en peso hasta 100% en peso del mLLDPE descrito previamente.
- Los polímeros de LLDPE adecuados están comercialmente disponibles de ExxonMobil Chemical, Nova, Dow, Basell, por mencionar algunos.
- Alternativamente, los polímeros de LLDPE adecuados se pueden producir de una manera conocida según, o de manera análoga a procedimientos de polimerización convencionales, que incluyen procedimientos en fase de disolución, suspensión y gaseosa, descritos en la bibliografía de la química de polímeros. El mLLDPE unimodal, como se definió anteriormente se prepara preferiblemente usando una polimerización de etapa única, por ejemplo, polimerización en fase de disolución, suspensión o gaseosa, preferiblemente una polimerización en suspensión en un depósito de suspensión, o más preferiblemente, en un reactor de bucle de una manera bien conocida en la técnica. Como ejemplo, dicho LLDPE unimodal se puede producir, por ejemplo, en un procedimiento de polimerización en reactor de bucle de etapa única según los principios proporcionados más adelante para la polimerización de una fracción de bajo peso molecular en un reactor de bucle de un procedimiento de múltiples etapas, naturalmente con la excepción de que las condiciones de procedimiento (por ejemplo, alimentación de hidrógeno y comonomero) se ajusten para proporcionar las propiedades del polímero unimodal final.
- El LLDPE multimodal (por ejemplo, bimodal) como se definió anteriormente, se puede fabricar mezclando mecánicamente dos o más componentes poliméricos preparados separadamente, o preferiblemente, por medio de mezclado *in situ* en un procedimiento de polimerización multietapa durante el procedimiento de preparación de los componentes poliméricos. Tanto el mezclado *in situ* como el mecánico son bien conocidos en la técnica.
- Por consiguiente, los polímeros de LLDPE multimodales preferidos, se obtienen por mezclado *in situ* en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas, es decir en dos o más etapas, que incluye un procedimiento en fase de disolución, suspensión o gaseosa, en cualquier orden. Alternativamente, dicho LLDPE multimodal se puede obtener usando dos o más catalizadores de polimerización diferentes, que incluyen catalizadores de doble o múltiples sitios, en una polimerización de una etapa.
- Preferiblemente, el LLDPE multimodal como se definió anteriormente, se produce en al menos dos etapas de polimerización usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de un único sitio. Así, por ejemplo, pueden emplearse dos reactores para suspensiones o dos reactores de fase gaseosa, o cualquiera de sus combinaciones, en cualquier orden.
- El LLDPE como se definió anteriormente, se puede fabricar usando cualquiera de los catalizadores de un único sitio (SSC, del inglés single site catalyst), los cuales incluyen los metalocenos. Todos estos catalizadores son bien conocidos en la técnica. En el caso del mLLDPE, preferiblemente se usa la catálisis con metalocenos en la presente memoria. La preparación del catalizador de metaloceno puede llevarse a cabo según o análogamente a los métodos conocidos por la bibliografía y está dentro de las destrezas de un experto en el técnica. Así, para la preparación véase, por ejemplo, los documentos EP-A-129368, WO-A-9856831, WO-A0034341, EP-A-260130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423101 y EP-A-537130. El documento WO2005/002744 describe un catalizador preferido y el procedimiento para preparar dicho componente de mLLDPE.
- La capa externa (O-1) también comprende opcionalmente un componente de LDPE además del mLLDPE.
- El LDPE usado para la capa externa (O-1) se define como para la realización (ii-1) de la capa externa (O-1). La cantidad de LDPE presente es de 0% en peso hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 25% en peso, más preferiblemente hasta 20% en peso de la capa externa (O-1).
- Así, la cantidad de mLLDPE que se usa en la capa externa (O-1) varía típicamente entre 50 y 100% en peso de la cantidad total de capa (O-1). Si la capa (O-1) comprende una combinación de mLLDPE y LDPE, la cantidad de LDPE puede variar entre 1 y 50% en peso. Preferiblemente, la combinación comprende de 5 a 35% en peso de LDPE y de 65 a 95% en peso de mLLDPE .
- La otra capa externa (O-2) comprende
- (iii-1) un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producido por metaloceno, opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad.

Los polímeros de mLLDPE y LDPE adecuados, son los mismos que en la capa externa (O-1) y se describieron anteriormente para la capa externa (O-1).

5 Las capas externas (O-1) y (O-2) pueden ser iguales, comprendiendo ambas por tanto un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) producido por metaloceno, opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad, o pueden ser diferentes.

10 Una película específica puede así comprender una primera capa externa (O-1) que comprende LDPE y la otra capa externa (O-2) que se forma a partir de una combinación de LDPE y LLDPE unimodal o una primera capa externa (O-1) que comprende un terpolímero bimodal y la otra capa externa (O-2) que se forma a partir de una combinación de LDPE y LLDPE unimodal. Una película específica adicional, puede comprender una primera capa externa (O-1) que comprende mLLDPE multimodal o una combinación de LDPE y LLDPE unimodal y la capa externa (O-2) formada también a partir de mLLDPE multimodal o una combinación de LDPE y LLDPE unimodal.

15 Las capas externas pueden contener también otros componentes poliméricos si son necesarios y pueden contener también cantidades menores de aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizantes frente a los rayos UV, agentes para eliminar ácidos, agentes nucleantes, agentes antibloqueo, agentes deslizantes, etc., así como agentes para el procesamiento de polímeros (PPA, del inglés polymer processing agent). Los agentes para el procesamiento de polímeros están comercialmente disponibles de proveedores tales como Dynamar y pueden incluir un componente fluorelastómero y se pueden añadir a la mezcla de capa externa como parte de una mezcla madre como es conocido en la técnica.

Estructura de tres capas

20 La película de la invención puede tener un espesor de 10 a 250 micrómetros, preferiblemente de 20 a 200 micrómetros, y lo más preferiblemente de 30 a 150 micrómetros.

25 Las capas externas y la capa central pueden tener todas igual espesor o, alternativamente, la capa central puede ser más gruesa que cada capa externa. Una película adecuada comprende dos capas externas, cada una de las cuales forman de 10% a 35%, preferiblemente de 15% a 30% del espesor total de la película de tres capas, formando la capa central el espesor restante, por ejemplo, de 30% a 80% en peso, preferiblemente de 40% a 70% del espesor total de la película de tres capas.

30 La estructura de tres capas según la presente invención, se puede preparar mediante cualquier procedimiento convencional de extrusión de películas conocido en la técnica, que incluye extrusión por colada y extrusión por soplado. Preferiblemente, la película de tres capas se forma mediante extrusión por soplado, más preferiblemente mediante procedimientos de coextrusión, los cuales en principio son conocidos y están a disposición del experto en la técnica.

35 Los procedimientos típicos para preparar una estructura de tres capas según la presente invención, son procedimientos de extrusión a través de una boquilla angular seguida de soplado, conformando así una película tubular al formar una burbuja que se colapsa entre los rodillos tras solidificación. A continuación, esta película se puede estirar, cortar o convertir, usando por ejemplo un cabezal gaceta, como se desee. A este respecto, se pueden usar técnicas convencionales de producción de películas. Típicamente, la mezcla de la capa central y la mezcla para las capas exteriores se coextruyen a una temperatura en el intervalo de 160 a 240°C y se enfrían soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C, para proporcionar una altura de línea de enfriamiento de 1 ó 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La velocidad de soplado debería estar generalmente en el intervalo de 1,5 a 4, tal como de 2 a 4, preferiblemente de 2,5 a 2. Si se desea, cualquiera de las tres capas de la estructura de tres capas de la invención puede comprender aditivos usuales, tales como estabilizantes, agentes de procesamiento, colorantes, agentes antibloqueo, agentes deslizantes, etc., en cantidades no perjudiciales para la función deseada de la estructura de tres capas. Típicamente, la cantidad total de aditivos en una capa es del 7% en peso o inferior, en base al peso de la capa, preferiblemente del 5% en peso o inferior, más preferiblemente del 3% en peso o inferior. En las realizaciones, las capas pueden estar completamente libres de cualquier aditivo.

La estructura de tres capas como se identifica en la presente invención, muestra sorprendentemente un excelente equilibrio entre procesabilidad y rigidez en combinación con una tenacidad mejorada.

50 La estructura de tres capas como se identifica en la presente invención, muestra especialmente elevadas resistencias al impacto en un amplio intervalo de temperaturas. Así, para una película de 40 micrómetros de la invención los valores de caída de dardo F50 (ISO 7765/1), pueden ser de al menos 300 g, preferiblemente de al menos 350 g. Asimismo, la energía total de penetración relacionada (RTPE, del inglés relate total puncture energy) para una película de 40 micrómetros de la invención, según la norma ISO 7765/2 a + 23°C es al menos 18 J/mm, preferiblemente al menos 20 J/mm y más preferiblemente al menos 22 J/mm; a -20°C al menos 15 J/mm, preferiblemente al menos 16,5 J/mm y a -40°C al menos 15 J/mm.

55 Las películas de la invención tienen una amplia variedad de aplicaciones, aunque son de particular interés para el empaquetado. Para dichos fines de empaquetado, la estructura de tres capas según la presente invención se puede estratificar con películas adicionales, que incluyen películas de resina, láminas metálicas, etc., dependiendo de la

5 aplicación final deseada. Las capas adicionales opcionales se seleccionan de tipo natural, para que no afecten adversamente el efecto de la invención logrado con la estructura de tres capas según la invención. Así, es posible usar también la estructura de tres capas según la presente invención para producir una película de 5 o incluso de 7 capas, dependiendo de la aplicación final deseada. Sin embargo, la estructura de tres capas según la presente invención se usa preferiblemente tal cual, sin estratificar a ningún material adicional de película.

Debido a estas propiedades nuevas y únicas de las películas de tres capas de la invención, estas estructuras ofrecen excelentes ventajas para aplicaciones de empaquetado, preferiblemente en el empaquetado flexible, especialmente en películas para alimentos congelados.

10 Así, la estructura de tres capas según la presente invención es adecuada en el empaquetado flexible para alimentos congelados, productos farmacéuticos y médicos, en productos para el cuidado personal y cosméticos, y del hogar. El sector de los alimentos consiste en muchas categorías, tales como alimentos frescos, alimentos procesados, alimentos congelados, productos horneados, sopas y salsas, alimentos tipo aperitivo saborizados, productos lácteos, tal como queso; café y té, alimentos secos y de confitería.

15 Los ejemplos preferidos de alimentos que tienen la estructura de tres capas según la presente invención se pueden usar como se enumera a continuación:

- frutas y vegetales frescos,
- frutas, vegetales, carnes, aves y pescados congelados y sus productos,
- cereales,
- pan y productos de panadería,
- 20 • queso.

Las películas de la invención son particularmente aplicables para líneas de empaquetado, donde el producto se congela inmediatamente después de empaquetar. Por tanto, la invención es de la mayor importancia para empaquetar frutas, vegetales, carnes, aves y pescados los cuales se congelan para el consumo tanto industrial como por parte del consumidor.

25 El procedimiento de empaquetado actual puede ser un procedimiento de formación, llenado y sellado (FFS, del inglés form, fill and seal), procedimiento de embutición profunda o procedimiento de termosellado de bandejas. Los procedimientos de FFS y de embutición profunda son preferidos.

30 El procedimiento FFS implica máquinas para empaquetar, que usan películas para empaquetar de plástico flexible termosellable para formar un paquete, el cual después se llena, se termosella y se corta. Hay dos tipos básicos, horizontal y vertical. Una máquina horizontal forma un paquete, lo llena con el producto y lo sella, y todo en una secuencia de operaciones al tiempo que la película es transportada en una dirección horizontal. Estas se usan ampliamente para empaquetar productos alimenticios sólidos. Una máquina vertical forma un tubo, llena y sella, todo en una secuencia de operaciones al tiempo que la película es transportada verticalmente aguas abajo. Estas se usan ampliamente para empaquetar alimentos en forma de líquido, polvo, pasta o granulado.

35 Así vista desde un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para empaquetar productos frescos que comprende formar un paquete abierto, usando una película que comprende una estructura de tres capas como se definió antes en esta memoria, llenar dicho paquete con dicho producto fresco, y termosellar el paquete.

40 La expresión "producto fresco" pretende abarcar esencialmente alimentos frescos sólidos que tiene niveles relativamente altos de contenido líquido, por ejemplo, contenido de agua, contenido de sangre, o contenido de aceite o grasa y son húmedos al tacto o que sueltan líquido bajo pequeñas cantidades de presión o cuando se cortan o perforan. Así, la expresión "producto fresco" abarca frutas y vegetales, así como, carne, marisco y ciertos productos lácteos, por ejemplo, queso.

45 En un procedimiento de embutición profunda, la película de la invención se embute profundamente formando un envase adecuado en el que se coloca el producto. El sellado del envase se puede efectuar usando película adicional de la invención y sellado como sea necesario. Es especialmente sorprendente, que las películas de la invención sean adecuadas para usar en un procedimiento de embutición profunda.

Parte experimental

1. Métodos

50 Los siguientes métodos se usaron para medir las propiedades definidas de manera general anteriormente y en los ejemplos a continuación. A menos que se indique otra cosa, las muestras de películas usadas para las mediciones y definiciones se prepararon como se describe bajo el subtítulo "Preparación de muestras de películas".

La resistencia al impacto de la película (DDI, del inglés dart drop impact) se determina mediante el ensayo de caída de dardo (g/50%). La caída del dardo se mide usando la norma ISO 7765-1, método "A". Se deja caer un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 m sobre una muestra de película amordazada sobre un agujero. Si la probeta falla, el peso del dardo se reduce y si no falla el peso se incrementa. Se ensayan al menos 20 probetas. Se calcula el peso resultante del fallo del 50% de las probetas.

El ensayo de perforación instrumentada (IP, del inglés instrumented puncture) se determina según la norma ISO 7765-2 (acreditado a la norma ISO 17025). Este método de ensayo se usa para la caracterización de las películas bajo el impacto de un percutor, con una superficie de percusión hemisférica de 20 mm de diámetro, aplicado a un ángulo recto con respecto al plano de la película. Las probetas son penetradas en un ángulo en posición normal al plano por un percutor a una velocidad nominalmente uniforme (velocidad de impacto usada 4,4 m/s). El diagrama resultante de fuerza-deformación o tiempo-deformación se registra electrónicamente. Temperatura -40°C, -20°C y +23°C.

La resistencia al desgarramiento (determinada como resistencia Elmendorf (N)): La resistencia al desgarramiento se mide usando el método ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarramiento a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo tipo péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad por medio de un arco, desgarrando la probeta desde la abertura precortada. La probeta es fijada en un lado por el péndulo y en el otro lado por una mordaza estacionaria. La resistencia al desgarramiento es la fuerza requerida para desgarrar la probeta.

El contenido de comonómeros

Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonómeros de los polímeros.

El espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN cuantitativa se registró en el estado fundido usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 500 funcionando a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro al ángulo mágico (MAS, del inglés magic angle spinning) de 7 mm, optimizado para ^{13}C , a 150 °C, usando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Un rotor de MAS de circunferencia de diámetro externo de 7 mm se llenó con aproximadamente 200 mg de material y se hizo girar a 4 kHz. Estas condiciones se eligieron principalmente debido a la elevada sensibilidad necesaria para una rápida identificación y precisa cuantificación {klimke06}. Se empleó excitación de un solo impulso normalizada, utilizando el NOE con retardos de recirculación cortos {pollard04} y el esquema desacoplador RS-HEPT {fillip05}. Se obtuvieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

Se procesaron espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referidos internamente a la señal de metileno en masa (δ^+) a 30,00 ppm.

La cantidad de etileno se cuantificó usando la integral de los sitios de metileno (δ^+) a 30,00 ppm que explica el número de sitios de información por monómero:

$$E = I_{\delta^+} / 2$$

La presencia de unidades de comonómero aisladas se corrige en base al número de unidades de comonómero aisladas presentes:

$$E_{\text{total}} = E + (3*B + 2*H) / 2$$

En donde B y H son definidos por medio de sus respectivos comonómeros. La corrección de la incorporación de comonómero consecutiva y no consecutiva, cuando está presente, se realiza de una manera similar. Se observaron señales características que corresponden a la incorporación de 1-buteno y se calculó la fracción de comonómero, como la fracción de 1-buteno en el polímero con respecto a todo monómero en el polímero:

$$f_{\text{Htotal}} = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

La cantidad de 1-buteno aislado incorporado en secuencias EEBEE se cuantificó usando la integral de los sitios *B2 a 38,3 ppm que representa el número de sitios de información por comonómero.

$$B = I_{*B2}$$

La fracción en moles de 1-buteno que existe como comonómero aislado en el polímero se puede luego calcular:

$$f_B = (B / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

Sin sitios indicativos de incorporación consecutiva observada, se calculó el contenido total de comonómero 1-buteno solamente sobre esta cantidad:

$$B_{\text{total}} = B$$

Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno, y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de 1-hexeno en el polímero con respecto a todo monómero en el polímero:

$$f_{Htotal} = (H_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

5 La cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en secuencias EEHEE se cuantificó usando la integral de los sitios -B4 a 39,9 ppm, que representa el número de sitios de información por comonomero.

$$H = I_{-B4}$$

La fracción en moles de 1-hexeno existente como comonomero aislado en el polímero se puede luego calcular:

$$fH = (H / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

10 Sin sitios indicativos de incorporación consecutiva observada, se calculó el contenido total de comonomero 1-hexeno solamente sobre esta cantidad:

$$H_{total} = H$$

El porcentaje en moles de incorporación de comonomero se calcula a partir de la fracción en moles:

$$B [\% \text{ en moles}] = 100 * fB$$

$$H [\% \text{ en moles}] = 100 * fH$$

15 klinke06

Klinke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W. Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006, Vol. 207, p. 382.

pollard04

20 Pollard, M., Klinke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W. *Macromolecules* 2004, Vol. 37, p. 813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., *J. Mag. Resn.* 2005, Vol. 176, p. 239.

MFR₂: ISO 1133 a 190°C a una carga de 2,16 kg.

MFR₅: ISO 1133 a 190°C a una carga de 5 kg.

25 MFR₂₁: ISO 1133 a 190°C a una carga de 21,6 kg.

La densidad de los materiales se midió según la norma ISO 1183-1(2004), método A. Las probetas de ensayo se produjeron según la norma ISO 1872-2. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando se cristalizaron las muestras fue 15°C/min. El tiempo de acondicionamiento fue 16 horas a 23°C.

Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares, Mn, Mw, MWD

30 Mn/ Mw/MWD se midieron por GPC según el siguiente método:

35 El peso molecular promedio en peso Mw y la distribución de peso molecular (MWD = Mw/Mn, en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) se midieron por un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus provisto de una columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. La columna se calibró usando el calibrado universal con patrones de poliestireno (PS) de estrecha MWD normalizados (la constante de Mark Houwink K: 9,54*10⁻⁵ y a: 0,725 para PS, y K: 3,92*10⁻⁴ y a: 0,725 para PE). Equipo: Alliance 2000 GPCV (W4410), detector: índice de refracción y Visc-detector.

40 El módulo de tracción (0,05-0,25%) se midió según la norma ISO 527-3 en muestras de películas preparadas como se describe más adelante bajo el subtítulo "Preparación de las muestras de películas" y en tablas con espesor de películas como se proporcionaron para cada ensayo en la tabla 1 más adelante, a una velocidad de cabezal cruzada de 1 mm/min. La velocidad de ensayo se cambió tras una deformación de 0,25%. Tipo de probeta 2 según ISO 527-3: tiras con una anchura de 15 mm y una longitud de 200 mm.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

2. Ejemplos

El terpolímero bimodal usado en los ejemplos a continuación, se han preparado como se describe en el documento WO 2008/034630 para znLLDPE 2.

El terpolímero bimodal tenía las siguientes propiedades:

5 MFR₂₁: 20 g/10 min, densidad: 931 kg/m³, contenido de buteno: 0,8% en moles, contenido de hexeno: 1,6% en moles.

Además, se han usado los siguientes materiales:

- Exceed™ 1018CA (mLLDPE, copolímero de etileno y hexeno de ExxonMobil Chemical):
- MFR₂ (190°C/2,16 kg): 1,0 g/10 min; densidad: 918 kg/m³
- FT5236 (LDPE tubular de Borealis):
- 10 • MFR₂ (190°C/2,16 kg): 0,75 g/10 min; density: 924 kg/m³
- FT5230 (tubular LDPE from Borealis)
- MFR₂ (190°C/2,16 kg): 0,75 g/10 min; densidad: 923 kg/m³
- FB2310 (copolímero de LLDPE bimodal de Borealis)
- MFR₂₁ (190°C/21,6 kg): 20 g/10 min; densidad: 931 kg/m³

15 Se han preparado las siguientes estructuras de películas:

(xx%, como 25%, significa el porcentaje del espesor de la estructura de tres capas cada forma de capa separada).

Ejemplo comparativo 1:

La capa externa (O-1): 25%: mezcla de 60% en peso de Exceed™ 1018CA (mLLDPE de ExxonMobil Chemical) y 40% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

20 La capa central (C): 50%: 100% en peso de FT5230 (LDPE de Borealis).

La capa externa (O-2): 25%: mezcla de 60% en peso de Exceed™ 1018CA (mLLDPE de ExxonMobil Chemical) y 40% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

Ejemplo comparativo 2:

La capa externa (O-1): 25%: 100% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

25 La capa central (C): 50%: 100% en peso de FB2310 (copolímero de LLDPE bimodal de Borealis).

La capa externa (O-2): 25%: mezcla de 80% en peso de Exceed™ 1018CA (mLLDPE de ExxonMobil Chemical) y 20% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

Ejemplo de la invención 1:

La capa externa (O-1): 25%: 100% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

30 La capa central (C): 50%: 100% en peso de terpolímero de LLDPE bimodal preparado como se describe en el documento WO 2008/034630 para znLLDPE 2.

La capa externa (O-2): 25%: mezcla de 80% en peso de Exceed™ 1018CA (mLLDPE de ExxonMobil Chemical) y 20% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

Ejemplo de la invención 2:

35 La capa externa (O-1): 25%: 100% en peso de terpolímero de LLDPE bimodal preparado como se describe en el documento WO 2008/034630 para znLLDPE 2.

La capa central (C): 50%: 100% en peso de terpolímero de LLDPE bimodal preparado como se describe en el documento WO 2008/034630 para znLLDPE 2.

40 La capa externa (O-2): 25%: mezcla de 80% en peso de Exceed™ 1018CA (mLLDPE de ExxonMobil Chemical) y 20% en peso de FT5236 (LDPE de Borealis).

Preparación de muestras de películas

ES 2 455 694 T3

5 Las muestras de películas se produjeron por coextrusión en una línea de película soplada por coextrusión Reifenhauser KG KK4 de tres capas con un diámetro de boquilla de 200 mm, altura de línea de enfriamiento 3DD, a una relación de soplado (BUR, del inglés blow up ratio) 1:3 y un abertura de boquilla de 1,5 mm, sin enfriamiento de burbuja interno. La extrusora comprendía tres extrusoras Reifenhauser RT en serie con 50 mm de diámetro y L/D 20 - L/D 25 - L/D 20. Las condiciones de temperatura de la extrusora: 210°C para formar películas de tres capas de 40, 50 y 60 μm con una distribución de espesores de capa de 25:50:25. La velocidad de arranque fue 20 m/min y el ancho de la bobina fue 940 mm. Las muestras de películas usadas y los resultados obtenidos se presentan in la Tabla 1.

Tabla 1

Método	Parámetro	Unidad	Ejemplo comparativo 1			Ejemplo comparativo 2			Ejemplo 1			Ejemplo 2		
			Película de 60 µm	Película de 40 µm	Película de 60 µm	Película de 50 µm	Película de 40 µm	Película de 60 µm	Película de 50 µm	Película de 40 µm	Película de 60 µm	Película de 50 µm	Película de 40 µm	
Tracción MD	Módulo de tracción	MPa	17,6	17,4	2,96	3,05	3,06	2,95	3,03	2,81	3,52	3,45		
Tracción TD	Módulo de tracción	MPa	21,1	20,7	3,41	3,46	3,62	3,54	3,66	3,64	4,52	4,54		
Elmódorif MD	Resistencia al desgarramiento relativa	N/mm	37,66	30,26	80,71	65,99	55,58	74	60,92	48,98	92,28	85,21		
Elmódorif TD	Resistencia al desgarramiento relativa	N/mm	213,69	201,85	208,45	229,74	226,11	249,19	247,2	273,64	326,72	341,49		
DDI	F50	g	272	266	340	280	245	626	584	381	578	357		
IP (23°C)	RTPE	J/mm	12,8	13,6	15,1	15,8	15,8	27	25,1	22,9	25	24,3		
IP (-20°C)	RTPE	J/mm	10,1	9,7	14,3	13,7	15,3	16,5	16,4	16,8	20,2	20,2		
IP (-40°C)	RTPE	J/mm	9,9	8,0	11,2	10,7	17,8	14,5	12,5	15,4	20,6	18,4		

Para el Ejemplo comparativo no fue posible producir una película de 40 µm

MD.....Dirección de la máquina

TD.....Dirección transversal

IP (23°C).....Perforación Instrumentada a +23°C

IP (-20°C).....Perforación Instrumentada a -20°C

IP (-40°C).....Perforación Instrumentada a -40°C

RTPE.....Energía total de penetración relacionada

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende una capa central (C) y dos capas externas (O-1, O-2) intercalando la capa central, en donde
- 5 (i) la capa central (C) comprende un terpolímero bimodal de etileno/1-buteno/alfa-olefina de C₆-C₁₂,
(ii) una capa externa (O-1) que comprende
(ii-1) un polietileno de baja densidad o
(ii-2) un terpolímero bimodal, como se definió para la capa central (C) o
10 (ii-3) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y opcionalmente un polietileno de baja densidad.
(iii) la otra capa externa (O-2) que comprende
(iii-1) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y opcionalmente un polietileno de baja densidad.
- 15 2. Una película multicapa según la reivindicación 1, en donde la capa central (C) comprende un terpolímero bimodal de etileno/1-buteno/alfa-olefina de C₆-C₁₂, que puede comprender
(A-1) un homopolímero de menor peso molecular de etileno y
(A-2) un terpolímero de mayor peso molecular de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂ o
(B-1) un copolímero de menor peso molecular de etileno y 1-buteno o una alfa-olefina de C₆-C₁₂ y
20 (B-2) un copolímero de mayor peso molecular de etileno y 1-buteno, si el polímero de menor peso molecular de (B-1) es un copolímero de etileno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂, o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂.
3. Una película multicapa según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde las alfa-olefinas de C₆-C₁₂ se seleccionan del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.
- 25 4. Una película multicapa según las reivindicaciones 2 ó 3, en donde el terpolímero de etileno/1-buteno/alfa-olefina de C₆-C₁₂ comprende una fracción de menor peso molecular de un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y 1-buteno y una fracción de mayor peso molecular de un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina de C₆-C₁₂,
el terpolímero bimodal que tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂₁ según la norma ISO 1133 (190°C),
30 preferiblemente de 7 a 60 g/10 min, más preferiblemente de 10 a 50 g/10 min y lo más preferiblemente de 15 a 45 g/10 min, una densidad según la norma ISO 1183, (método A) de 910 a 950 kg/m³, preferiblemente de 915 a 940 kg/m³ y un contenido de comonomero de 1 a 7% por mol, preferiblemente de 2 a 6% por mol, conforme a lo cual
la fracción de menor peso molecular del terpolímero bimodal tiene un índice de fluidez en masa fundida MFR₂ según
35 la norma ISO 1133 (190°C), de 200 a 800 g/10 min, preferiblemente de 300 a 600 g/10 min, una densidad según la norma ISO 1183 (método A) de 940 a 980 kg/m³, preferiblemente de 945 a 975 kg/m³ y un contenido de comonomero de 0 a 2,5% por mol, preferiblemente de 0 a 2% por mol, y la cantidad de la fracción de menor peso molecular en el terpolímero bimodal está en el intervalo de 30 a 60% en peso, preferiblemente de 35 a 50% en peso y lo más preferiblemente de 38 a 45% en peso.
- 40 5. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde la capa externa (O-1) comprende (ii-1) un homopolímero de polietileno de baja densidad producido en un procedimiento de polimerización a alta presión con un MFR₂ según la norma ISO 1133 (190°C) de 0,1 a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,3 a 10 g/10 min y más preferiblemente de 0,4 a 5 g/10 min, y una densidad según la norma ISO 1183, (método A) de 905 a 940 kg/m³, preferiblemente de 910 a 935 kg/m³.
- 45 6. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde la capa externa (O-1) comprende (ii-1) un terpolímero bimodal como se definió en las reivindicaciones 2 a 4.
7. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde la capa externa (O-1) comprende (ii-3) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y opcionalmente un polietileno de baja densidad como se definió en la reivindicación 5.

8. Una película multicapa según la reivindicación 7, en donde el polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno puede ser unimodal o multimodal, o una mezcla de un polietileno lineal de baja densidad unimodal y un polietileno lineal de baja densidad bimodal, por lo que el polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno es un copolímero de etileno y alfa-olefina de C_3-C_{20} que tiene una densidad según la norma ISO 1183, (método A) de 905 a 940 kg/m^3 , preferiblemente de 910 a 937 kg/m^3 , un MFR_2 según la norma ISO 1133 (190°C) en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 0,3 a 6,0 g/10 min y lo más preferiblemente de 0,4 a 4,0 g/10 min.
9. Una película multicapa según la reivindicaciones 7 y 8, en donde la cantidad de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno está en el intervalo de 50 a 100% en peso de la cantidad total de la capa (O-1).
10. 10. Una película multicapa según la reivindicaciones 7 a 9, en donde la capa externa (O-1) comprende una mezcla de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y un polietileno de baja densidad, por lo que la cantidad de polietileno de baja densidad está en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 35% en peso, y la cantidad de polietileno de baja densidad producido por metaloceno está en el intervalo de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 65 a 95% en peso.
15. 11. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en donde la capa externa (O-2) comprende (iii-1) un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno como se definió en la reivindicación 8 y opcionalmente un polietileno de baja densidad como se definió en la reivindicación 5, por lo que la cantidad de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno está en el intervalo de 50 a 100% en peso de la cantidad total de la capa (O-2).
20. 12. Una película multicapa según la reivindicación 11, en donde la capa externa (O-2) comprende una mezcla de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno y un polietileno de baja densidad, por lo que la cantidad de polietileno de baja densidad está en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente en el intervalo de 5 a 35% en peso, y la cantidad de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno está en el intervalo de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 65 a 95% en peso.
25. 13. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 anteriores, en donde las capas externas (O-1) y (O-2) pueden ser iguales, por lo que ambas comprenden un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno opcionalmente en combinación con un polietileno de baja densidad, o pueden ser diferentes.
30. 14. Una película multicapa según la reivindicación 13, en donde la película puede comprender una primera capa externa (O-1) que comprende un polietileno lineal de baja densidad y la otra capa externa (O-2) formada por una mezcla de polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno unimodal y un polietileno de baja densidad o una primera capa externa (O-1) que comprende un terpolímero bimodal y la otra capa externa (O-2) formada por una mezcla de un polietileno lineal de baja densidad producido por metaloceno unimodal y un polietileno de baja densidad.
35. 15. Una película multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 anteriores, que tiene un espesor de 10 a 250 micrómetros, preferiblemente de 20 a 200 micrómetros, y lo más preferiblemente de 30 a 150 micrómetros, por lo que las capas externas y la capa central pueden tener todas igual espesor o, alternativamente, cada capa externa forma de 10% a 35%, preferiblemente de 15% a 30% del espesor total de la película multicapa y la capa central forma de 30% a 80% en peso, preferiblemente de 40% a 70% del espesor total de la película multicapa.
40. 16. El uso de una estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para aplicaciones de empaquetado.
17. El uso según la reivindicación 16, por lo que la estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 se puede estratificar con películas adicionales para producir películas de 5 o incluso de 7 capas, dependiendo de la aplicación final deseada.
45. 18. El uso según las reivindicaciones 16 y 17, para aplicaciones de empaquetado flexible de alimentos, productos farmacéuticos y médicos, para el cuidado personal y cosméticos y del hogar.
19. El uso según la reivindicación 18, para aplicaciones de empaquetado flexible de alimentos seleccionados de frutas y vegetales frescos, frutas, vegetales, carnes, aves y pescados congelados y sus productos, cereales, pan y productos de panadería y queso.
50. 20. El uso según las reivindicaciones 16 a 19, para aplicaciones de empaquetado de productos los cuales se congelan inmediatamente después de empaquetar para el consumo, tanto industrial como por parte del consumidor particular.
55. 21. El procedimiento para empaquetar productos frescos seleccionados de frutas y vegetales, carnes, aves y pescados y sus productos, pan y productos de panadería y queso que comprende formar un paquete abierto, usando una película multicapa que comprende una estructura de tres capas como se definió en las reivindicaciones

ES 2 455 694 T3

1 a 15, llenar dicho paquete con dicho producto fresco, y termosellar el paquete y opcionalmente congelar el producto empaquetado.