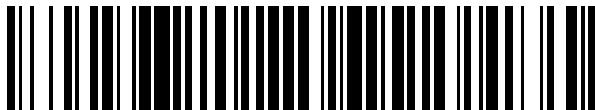


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 553 560**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2008 E 08724899 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2117839**

(54) Título: **Film retráctil que contiene poliamida semicristalina, artículos elaborados con él y proceso para producirlo y usarlo**

(30) Prioridad:

29.01.2007 US 699121
29.01.2007 US 699532
29.01.2007 US 699154
11.05.2007 US 801902

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

10.12.2015

(73) Titular/es:

CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 ROGERS BRIDGE RD. POST OFFICE BOX C
464
Duncan, South Carolina 29334 , US

(72) Inventor/es:

BROADUS, MICHAEL, E.;
DAYRIT, RICHARD, M.;
RIVERS, BRIAN, P.;
VROOMAN, ROGER, D.;
HAVENS, MARVIN, R.;
AUSTIN, EMMET;
HOFMEISTER, FRANK, M.;
DAWE, MATTHEW, D.;
MIRANDA, NATHANAEL, R.;
ROBINSON, CHRISTOPHER, K.;
FREEMAN, BRYAN, E.;
JOHNSTON, JOSH, E.;
CAMPBELL, ROBERT, W. y
BOLDEN, GEORGE, W.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 553 560 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

Film retráctil que contiene poliamida semicristalina, artículos elaborados con él y proceso para producirlo y usarlo

5 Ámbito de la presente invención

La presente invención se refiere a un film retractilable por calor que lleva poliamida, cuyo uso final es, sobre todo, para embalaje (especialmente para productos alimenticios), y a un proceso para producirlo. Asimismo se revelan artículos de embalaje hechos de film retractilable por calor que contiene poliamida, incluyendo bolsas (también de parches), sacos y cubiertas retráctiles, así como embalaje esterilizable y horneable.

10 Antecedentes de la presente invención

15 Históricamente la mayor parte de films termorretractilables disponibles en el comercio para el embalaje de productos alimenticios se han basado en polietileno. Los polietilenos, en particular los copolímeros de etileno/alfa olefina, son bastante económicos, tienen puntos de fusión relativamente bajos, son fácilmente termosellables y se orientan sin problemas en estado sólido, es decir a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea del polímero y su punto de fusión. Estos films se pueden suministrar con un valor de contracción libre total relativamente alto a, por ejemplo, 85°C (185°F).

20 En los últimos años los films retráctiles basados en poliamida semicristalina han empezado a competir con los films retráctiles basados en polietileno para el embalaje de productos alimenticios frescos, a pesar de que la poliamida es más cara que la poliolefina. Una razón es que los films retráctiles basados en poliamida semicristalina pueden dar mayor resistencia al impacto por milipulgada que los films basados en polietileno. A diferencia de las bolsas sin parches elaboradas con films basados en polietileno, las bolsas sin parches hechas a partir de films basados en poliamida semicristalina pueden ofrecer una protección adecuada en caso de productos alimenticios punzantes, como por ejemplo algunos productos cárnicos con hueso.

25 Sin embargo los films retráctiles basados en poliamida semicristalina son difíciles de producir porque la orientación en estado sólido de la poliamida semicristalina, necesaria para conferir el nivel deseado de termorretractibilidad a baja temperatura, no es fácil de conseguir. Recientemente Kuhne Anlagenbau GMBH ha desarrollado y puesto a la venta una línea de producción llaves en mano. Kuhne Anlagenbau GMBH ha desarrollado esta línea de producción al mismo tiempo que un film multicapa de embalaje termorretractilable basado en poliamida semicristalina, listo al uso, para ser fabricado en dicha línea. Esta línea de producción llaves en mano de Kuhne incluye un dispositivo complejo de enfriamiento rápido por debajo de la boquilla de extrusión. El dispositivo de enfriamiento rápido hace vacío alrededor del exterior del producto anular extruido a la salida de la boquilla y al mismo tiempo echa agua al producto extruido poco después de salir de la boquilla. El vacío sirve para evitar que el producto anular extruido se colapse antes de solidificar lo suficiente para que esté totalmente frío. El vacío alrededor del exterior del producto extruido afecta a su enfriamiento, porque retira el agua de refrigeración de su superficie.

30 40 Aunque en el proceso Kuhne el producto extruido se enfria definitivamente con agua, sería deseable refrigerarlo con mayor rapidez porque así se obtendría un producto extruido más fácilmente orientable. También sería deseable simplificar el aparato de enfriamiento rápido y mejorar el recalentamiento, a fin de facilitar la orientación del producto extruido en estado sólido.

45 50 45 El film multicapa termorretractilable desarrollado por Kuhne tiene (i) un contenido bastante elevado de poliamida semicristalina, que aporta al film una resistencia al impacto relativamente, (ii) una contracción libre total bastante alta a 85°C (185°F), (iii) una capa de termosellado basada en polietileno, bastante fácil de sellar, que contiene una mezcla fácilmente orientable, constituida por polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad.

55 60 55 En el proceso de Kuhne también se usan mezclas concretas de poliamida para facilitar la orientación, de manera que se puedan producir films basados en poliamida con gran resistencia al impacto y contracción relativamente alta a temperatura relativamente baja. Sin embargo la orientación en estado sólido de la cinta extruida sigue siendo bastante difícil por su contenido relativamente elevado de poliamida semicristalina. Aunque el polietileno de baja densidad en la capa de sellado del film de Kuhne facilita la orientación en estado sólido del producto extruido multicapa basado en poliamida, el film termorretractilable de poliamida resultante tiene por desgracia unas malas propiedades ópticas, pues presenta un aspecto bastante velado y poco transparente. Sería conveniente disponer de un film multicapa termorretractilable que contuviera una cantidad relativamente alta de poliamida semicristalina, con una capa termosellable poliolefínica, a fin de facilitar el termosellado para formar artículos de embalaje tales como bolsas y precintar productos alimenticios, y mejorar al mismo tiempo las propiedades ópticas del film.

65 Partiendo de diversos films que contienen polímeros tales como polietileno, polipropileno, poliamida y poliéster se han elaborado bolsas esterilizables en autoclave no retractilables. Estas bolsas no retractilables se han elaborado utilizando films autoclavables no retractilables. Durante el autoclavado el producto tratado está envuelto por el film no retractilable y colocado en un estante del autoclave. Estos films deben ser capaces de soportar las condiciones de autoclavado y proporcionar una gran resistencia al agrietamiento por flexión repetida y al desgaste inducido por

vibración, sin pegarse al estante del autoclave y manteniendo la integridad del sellado. Sin embargo los productos envueltos en films no retractilables suelen tener un exceso de film alrededor de al menos una parte del perímetro del producto. El resultado es un producto envasado que podría mejorarse con una envoltura más ajustada y menos exceso de film alrededor del producto.

- 5 Un típico film termorretractilable basado en polietileno del estado técnico previo no puede resistir las condiciones de autoclavado, que son normalmente de 115,6°C (240°F) hasta 126,7°C (260°F) durante un periodo de tiempo de 10 minutos hasta 3 horas a elevada humedad y presión. Si se usa un típico film termorretractilable basado en polietileno para embalar un artículo y después se somete a autoclavado, el film se contrae durante el tratamiento y la tensión resultante en los termosellados es tan grande que tienden a separarse. Otros films termorretractilables capaces de resistir temperaturas altas, como los films de cocción que contienen poliamida y otros films del estado técnico previo, tienden a perder la integridad del sellado, a deslaminarse y/o quebrarse por el proceso de autoclavado, es decir, a mostrar agrietamiento por flexión en las condiciones de autoclavado. Sería conveniente disponer de un artículo de embalaje termorretractilable y autoclavable que llevara una proporción relativamente alta de poliamida, pues hace varios años que los envasadores de productos alimenticios desean tener un artículo de embalaje termorretractilable con buen comportamiento durante su uso final en el autoclave.

Resumen

- 20 La presente invención se refiere a un film multicapa termorretractilable según las reivindicaciones 1 hasta 7 y a un proceso para producir un film anular termorretractilable según las reivindicaciones 8 hasta 19.

Aplicando un proceso perfeccionado de enfriamiento rápido junto con otras mejoras de procedimiento los presentes inventores han producido un film multicapa termorretractilable que (i) contiene una proporción relativamente alta de poliamida semicristalina, (ii) tiene una contracción libre total relativamente alta a una temperatura relativamente baja, (iii) lleva una capa de termosellado poliolefínica para que el film multicapa pueda convertirse fácilmente en artículos de embalaje tales como bolsas, y (iv) posee mejores propiedades ópticas en comparación con los correspondientes films termorretractilables de poliamida existentes actualmente en el mercado. El uso del proceso perfeccionado de enfriamiento rápido facilita la orientación del producto extruido en estado sólido. Se ha comprobado que la mejor facilidad de orientación permite varias formulaciones del film, de modo que en una forma de ejecución el film puede ir provisto de una capa selladora cuya composición (aunque más difícil de orientar que la mezcla LLDPE/LDPE del film de Kuhne del estado técnico anterior) permite efectuar la orientación en estado sólido para producir un film multicapa termorretractilable basado en poliamida semicristalina que tiene unas propiedades ópticas superiores a las de los correspondientes films disponibles en el comercio.

35 Se ha encontrado un proceso para elaborar un film anular termorretractilable que lleve una proporción relativamente alta de una poliamida de punto de fusión elevado. El proceso permite enfriar más rápidamente un producto extruido anular mediante la aplicación de un líquido de refrigeración que cae en cascada por el producto extruido a una distancia mínima de 5,08 cm (2 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con él a una distancia comprendida entre 0,25 y 20,32 cm (0,1 to 8 pulgadas) desde la posición de salida del producto extruido por la boquilla anular de extrusión.

40 El producto se extruye por una boquilla anular. El líquido de refrigeración se puede aplicar a la superficie interna y/o externa del producto anular extruido. Si el líquido de refrigeración se aplica a la superficie externa del producto anular extruido hay que proporcionar un medio de soporte para evitar que el producto anular extruido se colapse. El medio de soporte se dispone en el interior del producto anular extruido. El medio de soporte puede consistir en una ligera presión sobreatmosférica y/o en un soporte físico en el interior del producto anular extruido.

45 El medio preferido para soportar el producto anular extruido es un pistón de aire situado en el interior del producto anular extruido. El pistón de aire tiene una superficie exterior bastante próxima al producto anular extruido. El pistón emite aire hacia su superficie exterior, a través de una serie de orificios bastante pequeños, formando un colchón de aire que aguanta la superficie interior del producto extruido mientras la superficie exterior de éste entra en contacto con el líquido de refrigeración que cae en cascada sobre ella. De esta forma una cantidad de líquido relativamente grande puede caer en cascada por la superficie exterior del producto extruido para enfriarlo muy rápidamente y producir un producto extruido más fácil de orientar en estado sólido. El pistón se puede alimentar con aire frío para ayudar a enfriar rápidamente el producto anular extruido.

50 Un primer aspecto revela un film multicapa termorretractilable constituido por una primera capa, que es un estrato externo del film y sirve de capa termoselladora, y por una segunda capa que comprende al menos una poliamida semicristalina. La primera capa comprende una poliolefína que tiene una densidad de 0,88 g/cm³ a 0,917 g/cm³ o de 0,89 a 0,917 g/cm³ o de 0,90 a 0,917 g/cm³. La segunda capa lleva al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo constituido por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. Esta poliamida semicristalina, como mínimo, constituye hasta el 50 por ciento en peso de la segunda capa respecto al peso total de la misma. El film multicapa termorretractilable tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento medida conforme a la norma ASTM D-2732. El film multicapa termorretractilable tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, y se elige al menos un tipo de

nylon semicristalino del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. El film multicapa termorretractilable tiene un porcentaje de velo medido según la norma ASTM D 1003-00 y un porcentaje de transparencia medido según la norma ASTM D 1746-97 conforme a la siguiente ecuación:

$$5 \quad \% \text{ de transparencia} \geq 5,33 (\% \text{ de velo}) - 31,5$$

Como segundo aspecto, un artículo de embalaje comprende un film multicapa termorretractilable sellado o adherido consigo mismo o con otro componente del envase. El film multicapa termorretractilable corresponde a uno o más de los aspectos primero, tercero, cuarto, quinto y sexto aquí descritos.

10 Como tercer aspecto, una bolsa de parches comprende el film multicapa termorretractilable según el primer aspecto. El film multicapa termorretractilable puede encontrarse en el film del parche y/o en el film de la bolsa.

15 Aplicando un proceso mejorado, los presentes inventores han conseguido un film multicapa termorretractilable que (i) contiene una proporción relativamente elevada de poliamida semicristalina, (ii) tiene una contracción libre total relativamente alta a una temperatura relativamente baja, (iii) presenta una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de 1,65 o menor. Por tanto un cuarto aspecto se refiere a un film multicapa termorretractilable que lleva al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, de modo que el film tenga un contenido 20 total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film y una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 35 por ciento. Tras acondicionar el film a 48,9°C (120°F) y al menos a 80% de humedad relativa durante 24 horas, el film presenta una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR igual o inferior a 1,65. La relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR inferior o igual a 1,65 del film acondicionado es menor que la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de los correspondientes films producidos según el proceso de Kuhne y ensayados después del mismo 25 acondicionamiento. La absorbancia de la transmisión A_{1199} en el FTIR se calcula integrando el área de un pico entre 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea recta, y A_{1170} se determina integrando el área de un pico entre 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea recta. La relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión se determina dividiendo el área bajo el pico 1199 por el área bajo el pico 1170.

30 En algunas formas de ejecución la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR del film multicapa termorretractilable acondicionado puede ser inferior o igual a 1,60, 1,55, 1,50, 1,45, 1,40, 1,30, 1,20 o 1,00. La relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR se determina utilizando un espectrómetro FTIR en un procedimiento descrito detalladamente más adelante.

35 El film multicapa termorretractilable acondicionado que presenta una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de hasta 1,65 se puede producir usando un proceso diseñado para enfriar muy rápidamente la poliamida fundida y luego minimizar el tiempo y la temperatura de recalentamiento del producto extruido antes de 40 su orientación en estado sólido. De este modo la historia térmica del producto extruido tiene el mínimo impulso para experimentar una cristalización, lo cual permite a su vez someterlo a proporciones bastante elevadas de orientación en estado sólido a una temperatura relativamente baja, proporcionando al film que lleva poliamida un nivel deseado relativamente alto contracción libre total a una temperatura bastante baja (p.ej. 85°C (185°F)). La relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de hasta 1,65 del film termorretractilable se corresponde con una mejor 45 procesabilidad a contracorriente del producto extruido, incluyendo la facilidad de orientación en estado sólido para producir el film termorretractilable. Alternativamente la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR puede ser hasta de 1,60, 1,55, 1,50, 1,45 o 1,40. Normalmente la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR es como mínimo de 0,2, más comúnmente de 0,4 como mínimo y con mayor frecuencia de 0,5 como mínimo. Usando el proceso aquí revelado se puede producir un film termorretractilable que lleve al menos 50 35 por ciento en peso (respecto al peso total del film) de una poliamida semicristalina escogida entre poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12, y después acondicionarlo tal como se ha descrito arriba para obtener un film termorretractilable con una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de hasta 1,65. Opcionalmente se puede templar el film antes de determinar la relación entre absorbancia y transmisión en el FTIR.

55 El quinto aspecto se refiere a un film multicapa termorretractilable con una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento medida según la norma ASTM D-2732, un contenido total de poliamida semicristalina de al menos 50 por ciento en volumen respecto al volumen total del film y un contenido total de poliamida de al menos 80 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, de modo que la poliamida semicristalina está elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y el film no acondicionado presenta una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el 60 FTIR de hasta 1,65.

65 El film del quinto aspecto no está acondicionado porque un contenido total de poliamida elevado está relacionado frecuentemente con films carentes de capas externas de barrera a la humedad. El ambiente de acondicionamiento (48,9°C (120°F) y al menos 80% de humedad relativa durante 24 horas) permite la penetración de humedad en la poliamida y sirve de plastificante, que en combinación con la temperatura elevada puede aumentar sustancialmente

la cristalinidad de la poliamida semicristalina, con lo cual el film resultante presenta una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR bastante mayor que antes del acondicionamiento. El aumento de cristalinidad a partir del acondicionamiento puede hacer que la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR supere el valor de 1,65. Por tanto la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR del film de este quinto aspecto se mide sin acondicionarlo. El film no acondicionado se puede ensayar inmediatamente después de su producción o tras un periodo de almacenamiento y/o transporte en condiciones usuales. El film no acondicionado según el segundo aspecto puede tener una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR $\leq 1,65$ tras un periodo de almacenamiento y/o de transporte en condiciones normales o inmediatamente después de su producción.

El film del quinto aspecto se puede proponer para usar a temperatura elevada. Por ejemplo, se puede diseñar como film horneable. Las capas selladoras basadas en poliolefina no proporcionan un film horneable que mantenga la integridad del sellado durante la cocción en un horno. Los films horneables se pueden elaborar a partir del 100% de poliamida.

Un sexto aspecto revela un artículo de embalaje termorretractilable en el autoclave, elaborado a partir de un film termorretractilable autoclavable que puede termosellarse con cierres capaces de resistir el proceso de autoclavado. El film tiene capas externas que contienen una poliolefina y/o poliamida de punto de fusión relativamente alto y una capa intermedia que contiene una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66. La poliamida semicristalina constituye un porcentaje bastante alto de todo el film. Las capas de sellado reducen el efecto del calor, de la presión y de la humedad en la integridad de la(s) capa(s) interna(s) de poliamida. El artículo de embalaje autoclavable es adecuado para envasar un producto alimenticio que debe someterse a condiciones de autoclavado. El artículo de embalaje comprende (A) un film multicapa termorretractilable con una primera capa externa que sirve de capa interior del artículo de embalaje - la cual está en contacto con el producto alimenticio -y de capa selladora; (B) una segunda capa que es una capa interior del film y comprende al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, la cual constituye al menos el 65 por ciento en peso de la segunda capa; y (C) una tercera capa que es una segunda capa externa y sirve de capa exterior del artículo de embalaje, la cual comprende al menos un integrante del grupo formado por (i) una poliolefina con un punto de fusión de al menos 116,1°C (241°F) y (ii) un homopolímero o copolímero de poliamida con un punto de fusión comprendido entre 135°C (275°F) y 220°C (428°F). La primera capa comprende al menos un integrante del grupo formado por (i) una poliolefina con un punto de fusión de al menos 116,1°C (241°F) y (ii) un homopolímero o copolímero de poliamida con un punto de fusión comprendido entre 135°C (275°F) y 220°C (428°F). El film multicapa tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 20 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732. Al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo constituido por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66 constituye como mínimo el 35 por ciento en volumen del film multicapa respecto al volumen total del film y la primera capa está termosellada consigo misma.

Un séptimo aspecto revela un proceso para preparar un producto envasado y tratado en autoclave, que consiste en: (A) preparar un producto alimenticio; (B) envasar el producto alimenticio con un artículo de embalaje autoclavable según el sexto aspecto; (C) sellar el artículo cerrado para obtener un producto alimenticio envasado, envuelto por el film multicapa de embalaje, y (D) tratar en autoclave el producto alimenticio, sometiéndolo a una temperatura entre 100°C (212°F) y 149°C (300°F) durante un periodo de 10 minutos hasta 3 horas.

El octavo aspecto se refiere a un proceso para elaborar un film anular termorretractilable, que consiste en: (A) extruir un producto anular abajo desde una boquilla anular; (B) enfriar rápidamente el producto anular extruido aplicando un líquido de refrigeración al producto anular extruido; (C) recalentar el producto extruido hasta una temperatura de orientación de 54,4°C (130°F) a 98,8°C (210°F), obteniendo un producto anular extruido recalentado; y (D) orientar el producto anular extruido recalentado mientras se encuentra en estado sólido, según un factor de orientación total de al menos 2, a fin de producir un film termorretractilable orientado con una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos el 10 por ciento. El producto extruido comprende al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por: (i) poliamida 6, (ii) poliamida 66, (iii) poliamida 6/66 y (iv) poliamida 6/12, de manera que la poliamida semicristalina constituya al menos el 5 por ciento en volumen respecto al volumen total del producto anular extruido. El líquido de enfriamiento absorbe calor del producto anular extruido, pues al menos el 50% del líquido refrigerante cae en cascada alrededor del producto anular extruido a una distancia de al menos 5,08 cm (2 pulgadas). El líquido de enfriamiento entra en contacto inicialmente con el producto anular extruido a una distancia de 0,25 hasta 12,7 cm (0,1 hasta 5 pulgadas) desde el punto donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular de extrusión.

A no ser que se indique otra cosa o sea contradictorio con ellas, las características preferidas de cualquiera de los aspectos arriba citados son aplicables a todos los demás aspectos.

Descripción breve de las figuras

La FIG. 1 representa el esquema de un proceso en dos etapas para la producción de un film termorretractilable totalmente coextruido como el aquí descrito.

La FIG. 2A representa el esquema de una porción anterior ampliada del proceso de coextrusión total en dos etapas ilustrado en la FIG. 1.

La FIG. 2B representa el esquema de una porción posterior ampliada del proceso de coextrusión total en dos etapas ilustrado en la FIG. 1.

La FIG. 3 representa un corte del montaje de un anillo de aire para usar en el proceso de producción de un film.

5 La FIG. 4 representa el esquema de un proceso de una etapa para la producción de un film termorretractilable totalmente coextruido como el aquí descrito.

La FIG. 5 representa el esquema de un proceso en dos etapas para la producción de un film termorretractilable revestido por extrusión como el aquí descrito.

La FIG. 6 es un esquema de una bolsa termorretractilable sellada por los extremos.

10 La FIG. 7 representa un corte longitudinal de la bolsa sellada por los extremos de la FIG. 6.

La FIG. 8 es un esquema de una bolsa termorretractilable sellada por los lados.

La FIG. 9 representa un corte transversal de la bolsa sellada por los lados de la FIG. 8.

La FIG. 10 es un gráfico que ilustra la diferencia de propiedades ópticas entre el film y varios films comerciales basados en poliamida.

15 Descripción detallada

Tal como se usa aquí, el término "film" incluye películas de plástico, sin tener en cuenta si es un film o una lámina. El film puede tener un espesor total de 0,25 mm o menos, o un espesor de 0,0127 mm (0,5 milésimas de pulgada) hasta 0,762 mm (30 milésimas de pulgada), de 0,0127 hasta 0,381 mm (0,5 hasta 15 milésimas de pulgada), de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) hasta 0,381 mm (15 milésimas de pulgada), de 0,0127 hasta 0,254 mm (1 hasta 10 milésimas de pulgada), de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) hasta 0,203 mm (8 milésimas de pulgada), o de 0,0381 hasta 0,178 mm (1,5 hasta 7 milésimas de pulgada), o de 0,0381 hasta 0,178 mm (1,5 hasta 6 milésimas de pulgada), o de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) hasta 0,152 mm (6 milésimas de pulgada), o de 0,0254 hasta 0,127 mm (1 hasta 5 milésimas de pulgada), o de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) hasta 0,127 mm (5 milésimas de pulgada), o de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) hasta 0,102 mm (4 milésimas de pulgada), o de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) hasta 0,089 mm (3,5 milésimas de pulgada), o de 0,0635 hasta 0,089 mm (2,5 hasta 3,5 milésimas de pulgada), o de 0,0381 mm (1,5 milésimas de pulgada) hasta 0,1016 mm (4 milésimas de pulgada), o de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) hasta 0,0381 mm (1,5 milésimas de pulgada), de 0,018 mm (0,7 milésimas de pulgada) hasta 0,033 mm (1,3 milésimas de pulgada), de 0,0203 mm (0,8 milésimas de pulgada) hasta 0,0305 mm (1,2 milésimas de pulgada), o de 0,0230 mm (0,9 milésimas de pulgada) hasta 0,02794 mm (1,1 milésimas de pulgada). En cambio el espesor del producto anular extruido orientado para elaborar el film puede ser de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) hasta 1,778 mm (70 milésimas de pulgada), de 0,254 mm (10 milésimas de pulgada) hasta 1,270 mm (50 milésimas de pulgada), o de 0,305 hasta 1,016 mm (12 hasta 40 milésimas de pulgada), o de 0,330 hasta 0,762 mm (13 hasta 30 milésimas de pulgada), o de 0,356 hasta 0,635 mm (14 hasta 25 milésimas de pulgada).

Tal como se usa aquí, el término "fluido" incluye composiciones en estado tanto líquido como gaseoso. El término "líquido" se refiere a una composición en estado líquido y el término "gas" a una composición en estado gaseoso.

40 Tal como se usa aquí, el término "adherido" incluye aquellos films que están directamente pegados entre sí por termosellado u otros medios, así como los films que están pegados entre sí mediante un adhesivo dispuesto entre los dos films. Este término también incluye las capas de un film multicapa, las cuales por supuesto están adheridas entre sí sin un adhesivo entremedio. Las distintas capas de un film multicapa pueden estar "directamente adheridas" entre sí (es decir, sin ninguna capa entremedio) o "indirectamente adheridas" entre sí (es decir, con una o varias capas entremedio).

50 Tras sellar un film multicapa consigo mismo o con otro elemento del envase que se está elaborando (es decir, convirtiendo en un artículo de embalaje, como p.ej. una bolsa, un saco o un envoltorio) una capa exterior del film queda como capa interna del artículo de embalaje y la otra capa exterior se convierte en la capa externa del mismo. La capa interna se puede designar como "capa de termosellado interior/contacto con el producto", porque esta es la capa del film que se pega consigo mismo o con otro artículo y es la capa del film más próxima al producto respecto a las otras capas del mismo film. La otra capa exterior se puede designar como "capa externa" y/o "capa exterior de desgaste" o "revestimiento externo", pues es la capa del film más alejada del producto respecto a las otras capas del film multicapa. Análogamente, la "superficie externa" de un artículo de embalaje (p.ej. una bolsa) es la superficie apartada del producto envasado dentro de la bolsa.

55 Tal como se usa aquí, las expresiones "capa de sellado", "capa selladora", "capa de termosellado" y "capa sellante" se refieren a una capa o capas exteriores del film involucradas en el termosellado del film consigo mismo, con otra capa del mismo u otro film y/o con otro artículo que no es un film. El termosellado de uno o varios modos entre una gran variedad de métodos, como por ejemplo sellado mediante perla fundida, sellado por calor, sellado por impulsos, sellado por ultrasonidos, sellado por aire caliente, sellado con alambre caliente, sellado por radiación infrarroja, sellado por radiación ultravioleta, sellado por haz de electrones, etc. Un termosellado suele ser un cierre bastante estrecho (p.ej. de 0,05 cm (0,02 pulgadas) hasta 2,5 cm (1 pulgada) de anchura) a través de un film. Un método particular de termosellado es el efectuado con un sellador de impulsos, que usa una combinación de calor y presión para formar el cierre, de manera que el medio calefactor produce un breve pulso térmico mientras se está aplicando presión al film mediante una barra o un alambre de sellado y luego sigue un rápido enfriamiento.

En algunas formas de ejecución la capa de sellado puede comprender una poliolefina, en concreto un copolímero de etileno/alfa-olefina. Por ejemplo, la capa de sellado puede contener una olefina con una densidad de 0,88 g/cc a 0,917 g/cc o de 0,90 g/cc a 0,917 g/cc. La poliolefina puede ser copolímero de etileno/alfa-olefina. Más en concreto la capa de sellado puede comprender al menos un polímero escogido entre un polietileno de muy baja densidad y un copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina. El polietileno de muy baja densidad es una especie de copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina. El copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina (p.ej. polietileno de muy baja densidad) puede tener una densidad de 0,900 a 0,917 g/cm³ y el copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina puede tener una densidad de 0,880 g/cm³ a 0,910 g/cm³ o de 0,880 g/cm³ a 0,917 g/cm³. La poliolefina puede ser un ionómero o un copolímero de etileno/alfa-olefina. Los sellantes catalizados por metalocenos, con densidades de 0,917 g/cm³ o menos, así como un polietileno de muy baja densidad con una densidad de 0,912 g/cm³ proporcionan excelentes propiedades ópticas. Los sellantes plastómeros catalizados por metalocenos con densidades inferiores a 0,910 g/cm³ también proporcionan excelentes propiedades ópticas.

Tal como se usa aquí, el término "barrera" y la expresión "capa de barrera" aplicados a los films y/o a sus capas se refieren a la capacidad de un film o de una capa de un film para servir de barrera a uno o más gases. En el sector del embalaje las capas de barrera al oxígeno (es decir O₂ gaseoso) han incluido por ejemplo copolímero hidrolizado de etileno/acetato de vinilo (designado por las abreviaturas "EVOH" y "HEVA" y también denominado "copolímero de etileno/alcohol vinílico"), poli(cloruro de vinilideno), poliamida amorfá, poliamida MXD6, poliéster, poliacrilonitrilo, etc., como es sabido de los especialistas en la materia. Además de la primera y segunda capas el film termorretractilable puede comprender al menos una capa de barrera.

El film puede tener opcionalmente una o más capas de barrera que contengan un nanocompuesto para aumentar la propiedad de barrera u otras características del film. El término "nanocompuesto" se refiere a una mezcla que incluye un monómero, polímero, oligómero o copolímero con una multitud de plaquitas individuales obtenidas a partir de arcilla modificada exfoliada, dispersas en él. Una arcilla modificada es aquella que ha sufrido intercalación, que es el proceso de formación de un intercalado. Un intercalante es por ejemplo un ion amonio que está absorbido entre las plaquitas del material estratificado (es decir, las partículas de arcilla) y complejado con los cationes Na⁺ en las superficies de las placas. El intercalado son las plaquitas que llevan el intercalante entremedio. Los polímeros aptos para emplear en los nanocomuestos incluyen el polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliamida, poliéster y poliacrilonitrilo. Otros polímeros adecuados para emplear en los nanocomuestos incluyen los copolímeros de etileno/alcohol vinílico, de etileno/acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilideno), policetonas alifáticas, polímeros cristalinos líquidos, epóxidos y adhesivo de poliuretano. El uso de nanocomuestos para aumentar la propiedad de barrera y/u otras características se revela en la patente USPN 6,447,860, de Mueller y otros, que se incorpora aquí en su totalidad como referencia.

Tal como se utiliza aquí, la expresión "capa ligante" se refiere a cualquier capa interna cuya finalidad principal es la de adherir dos capas entre sí. Las capas ligantes pueden comprender cualquier polímero que lleve un grupo polar injertado en él. Estos polímeros se adhieren a polímeros no polares como las poliolefinas y también a polímeros polares como la poliamida y los copolímeros de etileno/alcohol vinílico. Las capas ligantes se pueden preparar a partir de polímeros tales como poliolefina, poliolefina modificada, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero modificado de etileno/acetato de vinilo y copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina. Los típicos polímeros de las capas ligantes incluyen polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido injertado, polietileno de baja densidad injertado con anhídrido, polipropileno injertado con anhídrido, copolímero de acrilato de metilo injertado con anhídrido, copolímero de acrilato de butilo injertado con anhídrido, copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina y copolímero de etileno/acetato de vinilo injertado con anhídrido.

Tal como se emplean aquí, las expresiones "capa interior" y "capa interna" se refieren a cualquier capa de un film multicapa que tiene sus superficies principales adheridas directamente a otra capa del film.

Tal como se usa aquí, la expresión "capa exterior" se refiere a cualquier capa de un film que tiene menos de dos de sus superficies principales adheridas directamente a otra capa del film. Un film multicapa tiene dos capas exteriores, cada una de las cuales tiene una superficie principal adherida solamente a otra capa del film multicapa.

Tal como se usa aquí, el término "envase" se refiere a materiales de embalaje formados alrededor de un producto que se está envasando. Tal como se usa aquí, la expresión "producto envasado" se refiere a la combinación de un producto envuelto por el envase.

Después de termosellar el film multicapa consigo mismo o con otra parte del envase que se está elaborando (es decir, convirtiéndose en un artículo de embalaje como p.ej. una bolsa, un saco o un envoltorio), una capa exterior del film es una capa interior del artículo de embalaje y la otra capa exterior queda como la capa externa del mismo. La capa interior se puede designar como una "capa de termosellado interior/contacto con el producto", porque esta es la capa del film que se pega consigo mismo o con otro artículo y es la capa del film más próxima al producto respecto a las otras capas del mismo film. La otra capa exterior se puede designar como "capa externa" y/o "capa exterior de desgaste" o "revestimiento externo", pues es la capa del film más alejada del producto respecto a las otras capas del

film multicapa. Análogamente, la "superficie externa" de un artículo de embalaje (p.ej. una bolsa) es la superficie apartada del producto envasado dentro de la bolsa.

5 Tal como se usa aquí, el término "bolsa" incluye bolsas selladas en L, bolsas selladas por los lados, bolsas selladas por el extremo, bolsas selladas al dorso y sacos. Una bolsa sellada en L tiene una parte superior abierta, una base sellada, todo el borde de un primer lado sellado y el borde del segundo lado sin costura (es decir doblado, no sellado). Una bolsa sellada por los lados tiene una parte superior abierta, el borde de la base sin costura y los dos bordes laterales sellados. Una bolsa sellada por el extremo tiene una parte superior abierta, los bordes laterales sin costura y un sellado a través de la base de la bolsa. Una bolsa sellada al dorso tiene una parte superior abierta, un sellado a través de la base de la bolsa, los bordes laterales sin costura y un sellado a lo largo de la bolsa en una de sus caras planas. En una bolsa sellada en L, una bolsa sellada por los lados, una bolsa sellada por el extremo y una bolsa sellada al dorso, el film se sella consigo mismo para formar la bolsa. En cambio un saco tiene una parte superior abierta, un sellado a través de la base y ambos bordes laterales sellados, de manera que resulta un patrón de sellado en U. Un saco se hace sellando entre sí dos piezas de film separadas. En la patente U.S. nº 6,790,468, de Mize y otros, titulada "Bolsa de parches y proceso para producirla" se revelan varios de estos diversos tipos de bolsa. En la patente de Mize y otros la porción de bolsa en la bolsa de parches no incluye el parche. Los envases producidos con el empleo de un proceso de moldeo-llenado-sellado se revelan en la patente USPN 4,589,247.

20 Mientras el film multicapa termorretractilable se puede sellar consigo mismo formando una bolsa, opcionalmente se le puede adherir un film de parches termorretractilable. El film de bolsa y/o de parches puede llevar al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12, de modo que al menos una poliamida semicristalina constituya hasta el 50 por ciento en peso de al menos una capa del film respecto al peso total de la capa. El film de bolsa y/o de parches puede tener una contracción libre total a 25 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732. El film de bolsa y/o de parches puede tener un contenido total de poliamida semicristalina de por lo menos 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, eligiendo al menos un nylon semicristalino entre el grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. En una forma de ejecución el film de bolsa y/o de parches se elabora mediante un proceso descrito aquí.

30 35 Aunque los sellados a lo largo de los bordes de los lados y/o de la base pueden estar justo al extremo (es decir, sellados del tipo normalmente conocido como "cierre ribeteado"), es preferible que estén distanciados de los bordes laterales de la bolsa (preferiblemente de 0,64 a 1,27 cm (1/4 a 1/2 pulgadas) más o menos) hacia el centro y hechos preferiblemente mediante un aparato de termosellado por impulsos, en el cual se emplea una barra que se calienta rápidamente y luego se enfria rápidamente.

40 45 Los envoltorios también están incluidos en el grupo de artículos de embalaje termorretractilables. Los envoltorios incluyen revestimientos tubulares sin costura que tienen los extremos pinzados o sellados, así como revestimientos con costura al dorso. Los envoltorios con costura al dorso incluyen los de sellado solapado (es decir sellado, con costura al dorso, de la capa interior del envoltorio con la capa exterior del envoltorio, es decir un sellado de una capa exterior del film con la otra capa exterior del mismo film), los de sellado con aleta (es decir sellado, con costura al dorso, de la capa interior del envoltorio consigo misma, de modo que la "aleta" resultante sobresale del envoltorio) y los de sellado a tope, en que los bordes longitudinales del envoltorio se empalan uno contra el otro y la capa exterior del envoltorio se sella al dorso con una cinta. Cada una de estas formas de ejecución está revelada en la patente USPN 6,764,729 B2, de Ramesh y otros, titulada "Envoltorio sellado al dorso con producto envasado".

50 55 Tal como se emplea aquí, el término "polímero" incluye homopolímero, copolímero, terpolímero, etc. "Copolímero" incluye copolímero, terpolímero, etc.

Tal como se usan aquí, los términos tales como "poliamida", "poliolefina", "poliéster", etc. incluyen homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de su clase, así como polímeros injetados y sustituidos de la misma (p.ej. polímeros de su clase que llevan grupos sustituyentes).

Tal como se usa aquí, la expresión "copolímero de propileno/etileno" significa un copolímero de propileno y etileno cuyo contenido monomérico de propileno es mayor que el contenido monomérico de etileno. El copolímero de propileno/etileno no es un tipo de "copolímero de etileno/alfa-olefina".

60 La expresión "copolímero de etileno/alfa-olefina" incluye copolímeros heterogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja y ultra-baja densidad (VLDPE y ULDPE), así como polímeros homogéneos tales como los catalizados por metallocenos, por ejemplo las resinas EXACT® que comercializa Exxon Chemical Company y las resinas TAFMER® que comercializa Mitsui Petrochemical Corporation. Todos estos últimos copolímeros incluyen los de etileno con uno o más comonómeros elegidos entre alfa-olefinas C₄ a C₁₀ tales como buteno (es decir 1-buteno), hexeno-1, octeno-1, etc., en que las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas relativamente poco ramificadas con cadenas laterales o estructuras reticuladas. Esta estructura molecular debe contrastarse con polietilenos convencionales de baja o media densidad que están mucho más ramificados que sus equivalentes respectivos. Los copolímeros heterogéneos de etileno/alfa-olefina comúnmente conocidos como LLDPE tienen normalmente una densidad comprendida en el intervalo aproximado de 0,91 gramos por centímetro

cúbico a 0,94 gramos por centímetro cúbico. Otros copolímeros de etileno/alfa-olefina tales como los homogéneos con ramificaciones de cadena larga que comercializa Dow Chemical Company, conocidos como resinas AFFINITY®, también se incluyen como otro tipo más de copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que es útil para el film y el proceso aquí descritos.

5 Tal como se usa aquí, la expresión “polímero heterogéneo” se refiere a productos de reacciones de polimerización con una variación relativamente amplia del peso molecular y de la distribución de la composición, es decir típicos polímeros preparados, por ejemplo, mediante el uso de catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Los copolímeros heterogéneos suelen contener una variedad relativamente grande de longitudes de cadena y de porcentajes de comonómero. Los copolímeros heterogéneos tienen una distribución del peso molecular (M_w/M_n) superior a 3,0.

10 Tal como se usa aquí, la expresión “polímero homogéneo” se refiere a productos de reacciones de polimerización con una variación relativamente estrecha del peso molecular y de la distribución de la composición. Los polímeros homogéneos son útiles para varias capas del film multicapa termorretractilable. Los polímeros homogéneos difieren estructuralmente de los polímeros heterogéneos en que aquellos presentan una secuencia bastante uniforme de comonómeros dentro de la cadena y un reflejo de la distribución de la secuencia en todas las cadenas, es decir una distribución más estrecha del peso molecular. Además, los polímeros homogéneos se preparan normalmente con el uso de metalocenos u otro tipo de catálisis de sitio único, más que con catalizadores Ziegler-Natta. El copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina puede tener una $M_w/M_n \leq 3,0$.

15 20 Tal como se usa aquí, el término “poliamida” se refiere a un polímero con enlaces amídicos, sobre todo a poliamidas, alifáticas o aromáticas, en forma semicristalina o amorfica. Se refiere tanto a poliamidas como a copoliamidas. Las poliamidas se escogen preferiblemente entre los compuestos de nylon aprobados para utilizar en la producción de artículos destinados al procesado, manipulación y envasado de alimentos, incluyendo homopolímeros, copolímeros y mezclas de los materiales de nylon descritos en el apartado 21 del C.F.R., 177.1500 y sigtes. Como ejemplos de dichas poliamidas cabe citar homopolímeros y copolímeros de nylon como los seleccionados del grupo formado por nylon 4,6 (poli(tetrametilen adipamida)), nylon 6 (policaprolactama), nylon 6,6 (poli(hexametilen adipamida)), nylon 6,9 (poli(hexametilen nonandiamida)), nylon 6,10 (poli(hexametilen sebacamida)), nylon 6,12 (poli(hexametilen dodecandiamida)), nylon 6/12 (poli(caprolactama-co-laurolactama)), nylon 6,6/6 (poli(hexametilen adipamida-co-caprolactama)), nylon 6/66 (poli(caprolactama-co-hexametilen adipamida)), nylon 66/610 (p.ej., producido por la condensación de mezclas de sales de nylon 66 y sales de nylon 610), resinas de nylon 6/69 (p.ej., producidas por la condensación de épsilon-caprolactama, hexametilendiamina y ácido azelaico), nylon 11 (poliundecanolactama), nylon 12 (poliauril-lactama), nylon MXD6, nylon MXDI, nylon 6/6T, y copolímeros o mezclas de ellos. A no ser que se indique lo contrario, la expresión “poliamida semicristalina” incluye todas las poliamidas que no se consideran amorfas. Todas las poliamidas tienen un punto de fusión determinable.

25 30 35 El film multicapa termorretractilable conforme al primer aspecto tiene un porcentaje de velo medido según la norma ASTM D 1003-00 y un porcentaje de transparencia medido según la norma ASTM D 1746-97 de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$40 \quad \% \text{ de transparencia} \geq 5,33 \% \text{ de velo} - 31,5$$

45 En otras palabras, la combinación de velo y transparencia que muestran los films cumple la siguiente relación: % de transparencia $\geq 5,33 \% \text{ de velo} - 31,5$. Opcionalmente la combinación de velo y transparencia mostrada por el film puede satisfacer una o más de las siguientes ecuaciones: % de transparencia $\geq 5,33 \% \text{ de velo} - 30,5$; o % de transparencia $\geq 5,47 \% \text{ de velo} - 29$; o % de transparencia $\geq 5,54 \% \text{ de velo} - 32,3$; o % de transparencia $\geq 5,54 \% \text{ de velo} - 28,0$; o % de transparencia $\geq 5,54 \% \text{ de velo} - 24,0$; o % de transparencia $\geq 5,54 \% \text{ de velo} - 20$; o % de transparencia $\geq 5,31 \% \text{ de velo} - 32,4$; o % de transparencia $\geq 5,0 \% \text{ de velo} - 27,6$; o % de transparencia $\geq 9,0 \% \text{ de velo} - 62,4$; o % de transparencia $\geq 26,25 \% \text{ de velo} - 194,675$. Opcionalmente los films multicapa del segundo, tercero, cuarto, quinto y sexto aspectos (descritos a continuación) presentan unos porcentaje de velo y de transparencia de acuerdo con el primer aspecto.

50 55 60 En el film multicapa del primer aspecto se ha obtenido una combinación de bajo velo y elevada transparencia con el uso de una capa de sellado formada por 100% de un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,915 g/cm³. Dotando al film de una capa de sellado formada por un copolímero de etileno/alfa-olefina catalizado por metaloceno, cuya densidad es de 0,917 g/cm³ o inferior, así como de un polietileno de muy baja densidad, igual a 0,912 g/cm³, se le puede proporcionar una combinación de bajo velo y elevada transparencia. En el film multicapa termorretractilable del primer aspecto también se puede usar una capa de sellado que comprenda un copolímero plastómero de etileno/alfa-olefina catalizado por metaloceno, cuya densidad sea menor de 0,910 g/cm³.

65 En el primer aspecto la segunda capa comprende opcionalmente, al menos, una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 135°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y el film multicapa termorretractilable tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, en el cual el nylon semicristalino es al menos uno elegido del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 135°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66.

- En el primer aspecto la segunda capa puede llevar opcionalmente, al menos, una poliamida semicristalina elegida del grupo constituido por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 165°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y el film multicapa termorretractilable tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, en el cual el nylon semicristalino es al menos uno elegido del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 165°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66.
- En el primer aspecto el film multicapa termorretractilable lleva opcionalmente, al menos, una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen o de al menos el 40 por ciento en volumen o de al menos el 45 por ciento en volumen o de al menos el 50 por ciento en volumen o de al menos el 55 por ciento en volumen o de al menos el 60 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, en que el nylon semicristalino es al menos uno elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66.
- En el primer aspecto el film multicapa termorretractilable tiene opcionalmente un contenido total de poliamida 6 de al menos el 40 por ciento en volumen o de al menos el 50 por ciento en volumen respecto al volumen total del film.
- En el primer aspecto, como primera opción, el film multicapa termorretractilable contiene además: (A) una tercera capa que sirve de barrera y comprende al menos elegido del grupo formado por copolímero hidrolizado de etileno/acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilideno), poliamida amorfía, poliamida MXD6, poliéster y poliacrilonitrilo; y (B) una cuarta capa que sirve de ligante y se halla entre la primera y la tercera capa. También opcionalmente, la primera capa puede ser una primera capa exterior, la cuarta capa puede ser una primera capa ligante y la segunda capa puede estar adherida directamente a la tercera capa, y además el film multicapa puede comprender una quinta capa que es una segunda capa exterior y una sexta capa que sirve de segunda capa ligante y se encuentra entre la quinta y la tercera capa. Asimismo, también opcionalmente, el film tiene una distribución de capas compuesta por capa de sellado/primera capa ligante/poliamida/capa de barrera/segunda capa ligante/segunda capa exterior, donde la capa de sellado es la primera capa, la primera capa ligante es la cuarta capa, la capa de poliamida es la segunda capa, la capa de barrera es la tercera capa, la segunda capa ligante es la sexta capa y la capa exterior es la quinta capa.
- También opcionalmente, la capa de poliamida es una primera capa de poliamida y el film multicapa comprende una séptima capa que es una segunda capa de poliamida, y el film tiene la siguiente distribución de capas: capa de sellado/primera capa ligante/primera capa de poliamida/capa de barrera/segunda capa poliamida/segunda capa ligante/segunda capa exterior. Opcionalmente estas capas del film pueden estar dispuestas simétricamente respecto a la composición polimérica de cada una de ellas. Opcionalmente la primera capa es más gruesa que la segunda capa exterior. Además, también opcionalmente, la segunda capa exterior comprende al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero de etileno/alfa-olefina, homopolímero de olefina, poliamida, poliéster, copolímero de etileno/éster insaturado y resina ionómera.
- En el primer aspecto, la primera capa comprende opcionalmente un copolímero de etileno/alfa-olefina de 0,88 g/cm³ a 0,917 g/cm³. Opcionalmente la primera capa comprende al menos un componente elegido del grupo formado por: (a) copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina con una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,917 g/cm³; (b) copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina con una densidad de 0,880 g/cm³ a 0,917 g/cm³ y (c) resina ionómera. Además, también opcionalmente, la primera capa lleva al menos un componente elegido del grupo formado por polietileno de muy baja densidad y copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina.
- En el primer aspecto el film presenta opcionalmente un brillo, medido según la norma ASTM D 2457 - 97, del 60% hasta el 100% o del 70% hasta el 90%.
- Opcionalmente, en el primer aspecto, la poliamida semicristalina de la segunda capa es un componente principal que está mezclado con un componente secundario, de modo que el componente principal constituye el 60 hasta 99 por ciento en peso de la mezcla y el componente secundario el 1 hasta 40 por ciento en peso de la mezcla, el cual comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfía, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster, EVOH, poliestireno, poliolefina y resina ionómera. Además, también opcionalmente, el componente secundario está presente en una proporción aproximada del 2 al 15 por ciento respecto al peso total de la mezcla y el film tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 50 por ciento.
- Opcionalmente, en el primer aspecto, el film multicapa termorretractilable puede llevar o no un sistema polimérico reticulado.
- Opcionalmente, en el primer aspecto, el film multicapa termorretractilable tiene un espesor total de 0,0254 mm (1 milésima de pulgada) a 0,2032 mm (8 milésimas de pulgada), u opcionalmente de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) a 0,127 mm (5 milésimas de pulgada), u opcionalmente de 0,0508 mm (2 milésimas de pulgada) a 0,089 mm (3,5 milésimas de pulgada), u opcionalmente de 0,0127 mm (0,5 milésimas de pulgada) a 0,0381 mm (1,5 milésimas de pulgada). En el primer aspecto el film multicapa está opcionalmente recalentado.

En el segundo aspecto el artículo de embalaje es opcionalmente una bolsa.

En el tercer aspecto el film de parches termorretractilable comprende al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo constituido por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. La, como mínimo, poliamida semicristalina supone al menos hasta el 50 por ciento en peso de al menos una capa del film respecto al peso total de la capa. El film de parches termorretractilable tiene contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 35 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732, y un contenido total de poliamida semicristalina de al menos 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film. El nylon semicristalino es al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12.

El film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto tiene opcionalmente una primera capa que es una capa exterior y lleva poliolefina, y una segunda capa que lleva al menos una poliamida semicristalina, de modo que la primera capa exterior sirve de barrera a la transmisión de la humedad atmosférica. También opcionalmente, el film multicapa termorretractilable comprende además una tercera capa que es una segunda capa exterior del film y lleva poliolefina, y sirve asimismo de capa de barrera a la transmisión de la humedad atmosférica, con lo cual la segunda capa tiene una capa de barrera por cada uno de sus lados.

En el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto el contenido total de poliamida semicristalina es al menos del 45 por ciento en volumen respecto al volumen total del film.

El film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto comprende opcionalmente: (A) una primera capa que es una capa exterior del film, la cual sirve como capa de termosellado y lleva al menos un componente elegido del grupo formado por (i) una poliolefina con una densidad de 0,88 g/cm³ hasta 0,917 g/cm³ y (ii) resina ionómera; y (B) una segunda capa, que es la que lleva al menos hasta el 50 por ciento en peso, como mínimo, respecto al peso total de la capa de una poliamida semicristalina; y el film multicapa termorretractilable tiene un porcentaje de velo, medido según la norma ASTM D 1003-00, y un porcentaje de transparencia, medido según la norma ASTM D 1746-97 como sigue: % de transparencia ≥ 5,33 (% de velo) – 31,5. Opcionalmente el film multicapa termorretractilable presenta un velo inferior al 7,5 por ciento, medido según la norma ASTM D 1003-00. Opcionalmente el film presenta asimismo una transparencia de al menos el 15 por ciento, medido según la norma ASTM D 1746-97. Opcionalmente el film multicapa termorretractilable comprende: (A) una tercera capa que sirve de barrera y lleva al menos un componente elegido del grupo constituido por copolímero hidrolizado de etileno/acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilideno), poliamida amorfá, poliamida MXD6, poliéster y poliacrilonitrilo; y (B) una cuarta capa que sirve de ligante y está entre la primera y la tercera capa. Asimismo, opcionalmente, la primera capa es una primera capa exterior, la cuarta capa es una primera capa ligante y la segunda capa está adherida directamente a la tercera capa, y el film multicapa comprende además una quinta capa que es una segunda capa exterior y una sexta capa que sirve de segunda capa ligante y está situada entre la quinta y la tercera capa. Asimismo, opcionalmente, el film multicapa termorretractilable tiene la siguiente disposición de capas: capa de sellado/primerá capa ligante/poliamida/capa de barrera/segunda capa ligante/segunda capa exterior, donde la capa de sellado es la primera capa, la primera capa ligante es la cuarta capa, la capa de poliamida es la segunda capa, la capa de barrera es la tercera capa, la segunda capa ligante es la sexta capa y la capa exterior es la quinta capa. Asimismo, opcionalmente, la capa de poliamida es una primera capa de poliamida y el film lleva además una séptima capa que es una segunda capa de poliamida; entonces el film tiene la siguiente distribución de capas: capa de sellado/primerá capa ligante/primerá capa de poliamida/capa de barrera/segunda capa de poliamida/segunda capa ligante/segunda capa exterior. Opcionalmente la segunda capa exterior contiene al menos un componente escogido del grupo formado por copolímero de etileno/alfa-olefina, homopolímero de olefina, copolímero de propileno/etileno, poliamida, poliéster, copolímero de etileno/éster insaturado y resina ionómera. Opcionalmente todas las capas del film están dispuestas simétricamente con respecto a la composición polimérica de cada capa de film. Opcionalmente la primera capa lleva al menos un componente escogido del grupo constituido por: (a) copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina con una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,917 g/cm³, (b) copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina con una densidad de 0,880 g/cm³ a 0,917 g/cm³, y (c) resina ionómera. Opcionalmente el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto comprende al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y su contenido total de poliamida semicristalina es al menos del 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, donde el nylon semicristalino es al menos un componente escogido del grupo formado por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66. Asimismo, opcionalmente, el film multicapa termorretractilable lleva al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 165°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y su contenido total de poliamida semicristalina es al menos del 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, donde el nylon semicristalino es al menos un componente escogido del grupo formado por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 165°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66. Asimismo, opcionalmente, el film multicapa termorretractilable comprende al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y su contenido total de poliamida semicristalina es al menos del 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, donde el nylon semicristalino es al menos un componente escogido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66.

Opcionalmente, el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 40 por ciento en volumen respecto al volumen total del film.

5 Opcionalmente, el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto presenta un brillo del 60% hasta el 100%, medido según la norma ASTM D 2457 – 97.

10 En el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto, la capa que lleva al menos una poliamida semicristalina comprende opcionalmente una mezcla de un componente principal y un componente secundario, de modo que el componente principal constituye el 60 hasta 99 por ciento en peso de la mezcla y el componente secundario el 1 hasta 40 por ciento en peso de la mezcla, el cual comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfá, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster, EVOH, poliestireno, poliolefina y resina ionómera.

15 En el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto, la capa que lleva al menos una poliamida semicristalina comprende opcionalmente poliamida 6. Asimismo, opcionalmente, la capa que lleva la poliamida 6 contiene además poliamida amorfá.

20 En un quinto aspecto, un film multicapa termorretractilable tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 10 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732, un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 50 por ciento en volumen respecto al volumen total del film y un contenido total de poliamida de al menos el 80 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, de modo que la poliamida semicristalina es al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12 y el film presenta una relación entre absorbancia y transmisión en el FTIR:

$$\frac{A_{1199}}{A_{1170}} \leq 1,65,$$

30 donde A_{1199} se determina integrando el área de un pico entre 1223,6 cm^{-1} y 1186,0 cm^{-1} con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1223,6 cm^{-1} y 1186,0 cm^{-1} con una línea recta, y A_{1170} se determina integrando el área de un pico entre 1186,0 cm^{-1} y 1152,5 cm^{-1} con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1186,0 cm^{-1} y 1152,5 cm^{-1} con una línea recta.

35 El film multicapa termorretractilable del quinto aspecto presenta opcionalmente una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento.

40 El film multicapa termorretractilable del quinto aspecto comprende opcionalmente: (A) una primera capa que es una capa de termosellado y consta de una mezcla de poliamida semicristalina y al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida amorfá, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y resina ionómera; y (B) una segunda capa que lleva una poliamida de punto de fusión superior a 210°C.

45 En el film multicapa termorretractilable del quinto aspecto, al menos una de sus capas comprende opcionalmente una mezcla de (i) la poliamida semicristalina y (ii) al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida amorfá, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y resina ionómera

50 El film multicapa termorretractilable del quinto aspecto comprende opcionalmente: (A) una primera capa que es una capa de termosellado y contiene una poliamida de punto de fusión hasta 210°C; y (B) una segunda capa que lleva una poliamida de punto de fusión superior a 210°C. Opcionalmente el film multicapa termorretractilable comprende además poliamida amorfá. Opcionalmente la primera capa y/o la segunda capa llevan al menos un componente seleccionado del grupo constituido por copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y poliamida amorfá. Opcionalmente la primera capa comprende además una mezcla de un componente seleccionado del grupo formado por copolímero de etileno/alcohol vinílico y poliamida MXD6.

55 En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto, al menos una poliamida semicristalina seleccionada del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66 constituye al menos el 40 por ciento del film multicapa respecto al volumen total del film, y el film multicapa presenta una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 30 por ciento. También opcionalmente, al menos una poliamida semicristalina seleccionada del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66 constituye al menos el 45 por ciento del film multicapa respecto al volumen total del film, y el film multicapa presenta una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 40 por ciento. Asimismo opcionalmente, al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66 constituye al menos el 50 por ciento del film multicapa respecto al volumen total del film, y el film multicapa presenta una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos un 50 por ciento.

60 En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto el film lleva opcionalmente poliamida 6 en una proporción que constituye al menos el 40 por ciento del film multicapa respecto al volumen total del film.

- En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto, opcionalmente: (A) la primera capa comprende al menos un componente elegido del grupo formado por polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de muy baja densidad, copolímero de propileno/etileno, homopolímero de propileno; y (B) la tercera capa comprende al menos un componente elegido del grupo formado por polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de muy baja densidad, copolímero de propileno/etileno y homopolímero de propileno.
- El artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto comprende además opcionalmente una cuarta capa que sirve de barrera al O₂ y contiene al menos un componente seleccionado del grupo formado por (i) copolímero de etileno/ alcohol vinílico, (ii) poli(cloruro de vinilideno), (iii) poliamida amorfa y (iv) poliamida semicristalina MXD6. Asimismo opcionalmente el artículo de embalaje autoclavable comprende una quinta capa que sirve de primera capa ligante y está entre la primera y la cuarta capa, y una sexta capa que sirve de segunda capa ligante y está entre la tercera y la cuarta capa, estando la segunda capa entre la quinta y la sexta capa. Asimismo opcionalmente, en el artículo de embalaje autoclavable la segunda capa es una primera capa de poliamida que está entre la cuarta y la quinta capa, y además el film multicapa comprende una séptima capa que es una segunda capa de poliamida intercalada entre la cuarta y la sexta capa. La séptima capa lleva al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, que constituye al menos el 65 por ciento en peso de dicha capa.
- En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto, el film multicapa tiene opcionalmente un espesor de 0,0254 mm (1 milipulgada) hasta 0,254 mm (10 milipulgadas), aproximadamente.
- En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto, la segunda capa comprende opcionalmente una mezcla de un componente principal con un componente secundario, donde el componente principal comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66 y el componente secundario al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/12, poliamida 6/69, poliamida 6/6T, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfa, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster (incluyendo polietilen tereftalato/glicol), EVOH, poliestireno, poliolefina (p.ej. polibuteno, copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina ramificado de cadena larga y polietileno lineal de baja densidad) y resina ionómera, de modo que la poliamida semicristalina es diferente del componente que interrumpe la cristalinidad y la poliamida semicristalina que se encuentra en la segunda capa constituye al menos el 65 por ciento en peso del peso total de dicha capa.
- Opcionalmente el componente que interrumpe la cristalinidad se halla en la segunda capa en una proporción aproximada del 5 al 15 por ciento en peso del peso total de la capa. Asimismo opcionalmente, en el artículo de embalaje autoclavable el componente que interrumpe la cristalinidad se halla en la segunda capa en una proporción aproximada del 2 al 35 por ciento en peso respecto al peso total de la capa.
- En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto, al menos una de sus capas comprende opcionalmente un sistema polimérico reticulado.
- Opcionalmente el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto es un componente elegido del grupo formado por bolsas selladas por el extremo, bolsas selladas por los lados, bolsas selladas en L, sacos, envoltorios sin costura y envoltorios con costura al dorso.
- En el artículo de embalaje autoclavable del sexto aspecto el film multicapa tiene opcionalmente una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 30 por ciento y ha sido recalentado.
- En el proceso de preparación de un producto envasado autoclavable según el séptimo aspecto, el autoclavado se efectúa sometiendo el producto envasado a una temperatura de 110°C (230°F) hasta 132,2°C (270°F) durante un periodo de al menos 5 minutos. Opcionalmente el autoclavado se efectúa sometiendo el producto envasado a una temperatura de 115,6°C (240°F) hasta 126,7°C (260°F) durante un periodo aproximado de 5 minutos hasta 3 horas.
- En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el líquido de enfriamiento rápido pasa opcionalmente por una abertura central, a través de la boquilla anular, hacia un volumen interior dentro del producto anular extruido. El volumen interior se halla entre un punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular y un punto donde el producto anular extruido converge tomando una forma plana, de modo que el líquido de enfriamiento rápido aplicado a una superficie interior del producto anular extruido cae en cascada hacia un depósito colector por encima del punto donde el producto anular extruido converge tomando una forma plana y luego se extrae del depósito colector hacia un conducto ascendente de descarga, pasando por la abertura central a través de la boquilla anular, con lo cual el producto extruido es enfriado por el líquido que cae en cascada por el interior del producto anular extruido.
- Opcionalmente el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto comprende además el enfriamiento rápido del producto extruido poniendo en contacto una superficie externa del mismo con el líquido refrigerante y sosteniendo el producto anular extruido con un medio de soporte dispuesto en el interior del producto anular extruido a una distancia de 0 hasta 20,32 cm (0 a 8 pulgadas) hacia abajo, desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular. También opcionalmente, el medio de soporte del producto anular extruido comprende la puesta en contacto de una superficie interna del mismo con un segundo líquido refrigerante suministrado a un segundo medio de soporte del producto anular extruido para sostenerlo con un medio

de soporte situado dentro del producto anular extruido a una distancia de 0 hasta 20,32 cm (0 a 8 pulgadas) hacia abajo, desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular.

- 5 Alternativa y opcionalmente el medio de soporte es proporcionado por el aporte de un gas a un volumen interior del producto anular extruido, situado entre un punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular y un punto donde el producto anular extruido converge tomando una forma plana, de manera que el aporte de gas crea en el volumen interior una presión superior a la ambiental. También opcionalmente el medio de soporte comprende un pistón de aire, situado en el volumen interior del producto anular extruido, que emite aire para formar un colchón sustentador de aire entre el producto anular extruido y el pistón, a una distancia de 0 a 20,32 cm (0 a 8 pulgadas) hacia abajo, desde la boquilla anular. Asimismo opcionalmente el pistón emite aire a una temperatura comprendida entre -10°C y 25°C o a una temperatura comprendida entre 0°C y 25°C o a una temperatura comprendida entre 5°C y 10°C.
- 10 15 Opcionalmente el pistón de aire tiene una longitud aproximada de 10,2 cm (4 pulgadas) a 127 cm (50 pulgadas) y un diámetro aproximado de 2,54 cm (1 pulgada) a 127 cm (50 pulgadas), y múltiples orificios de flujo de aire, cada uno de los cuales tiene un diámetro aproximado de 0,0254 cm (0,01 pulgadas) a 0,64 cm (0,25 pulgadas) y la distancia de un orificio a otro en el pistón de aire es de 2 hasta 40 milímetros aproximadamente. Opcionalmente el aire es suministrado al pistón a una presión aproximada de $4,79 \cdot 10^{-5}$ a $4,79 \cdot 10^{-3}$ MPa (aproximadamente 1 a 100 libras por pulgada cuadrada). Opcionalmente, la relación del diámetro interior del hueco de la boquilla anular al diámetro exterior del pistón de aire es de 1:1,1 hasta 1:0,5, aproximadamente.
- 20 25 30 35 Opcionalmente en el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, al menos el 70 por ciento del líquido de enfriamiento rápido cae en cascada por el producto extruido en un trecho de al menos 7,6 cm (3 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con el producto extruido a una distancia de 0,25 hasta 15,2 cm (0,1 a 6 pulgadas) hacia abajo desde la boquilla anular. Opcionalmente el líquido de enfriamiento rápido se aplica a una superficie externa de del producto anular extruido y al menos el 80 por ciento del líquido de enfriamiento rápido cae en cascada por el producto extruido en un trecho de al menos 10,2 cm (4 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con el producto extruido a una distancia de 0,25 hasta 12,7 cm (0,1 a 5 pulgadas) hacia abajo desde la boquilla anular. Opcionalmente al menos el 90 por ciento del líquido de enfriamiento rápido cae en cascada por el producto extruido en un trecho de al menos 12,7 cm (5 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con el producto extruido a una distancia de 0,25 a 0,2 cm (0,1 a 4 pulgadas) hacia abajo desde la boquilla anular. Opcionalmente al menos el 99 por ciento del líquido de enfriamiento rápido cae en cascada por el producto extruido en un trecho de al menos 20,32 cm (8 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con el producto extruido a una distancia de 0,76 hasta 7,6 cm (0,3 a 3 pulgadas) hacia abajo desde la boquilla anular.
- 40 45 50 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto el líquido de enfriamiento rápido lleva opcionalmente agua y es lanzado desde un anillo de agua, y está a una temperatura de 0°C hasta 25°C a la salida del anillo. Opcionalmente el líquido de enfriamiento rápido es lanzado desde un anillo de agua a una temperatura de 5°C hasta 16°C.
- 55 60 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto el líquido de enfriamiento rápido se aplica opcionalmente al producto anular extruido desde una serie de anillos de agua, con una corriente de agua proyectada sobre la superficie externa del producto extruido desde cada anillo de agua.
- 65 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto la poliamida semicristalina constituye opcionalmente al menos el 30 por ciento en volumen del film respecto al volumen total del mismo.
- En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto la poliamida semicristalina constituye opcionalmente al menos el 35 por ciento en volumen del producto anular extruido, respecto al volumen total del producto extruido, y la orientación se efectúa con un factor total de al menos 5 y el film orientado muestra una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 30 por ciento. Opcionalmente la poliamida semicristalina constituye al menos el 40 por ciento en peso del producto anular extruido, respecto al peso total del producto extruido, y la orientación se efectúa con un factor total de al menos 6 y el film orientado muestra una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 40 por ciento. Opcionalmente la poliamida semicristalina constituye al menos el 50 por ciento en peso del producto anular extruido, respecto al peso total del producto extruido, y la orientación se efectúa con un factor total de al menos 7 y el film orientado muestra una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 50 por ciento. Opcionalmente la poliamida semicristalina constituye al menos el 60 por ciento en peso del producto anular extruido, respecto al peso total del producto extruido, y la orientación se efectúa con un factor total de al menos 8 y el film orientado muestra una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 55 por ciento.

- En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el recalentamiento se efectúa opcionalmente sumergiendo el producto extruido en un baño caliente que tiene una temperatura de 54,4°C (130°F) a 82,2°C (180°F), durante un tiempo de 1 a 40 segundos. Opcionalmente el recalentamiento se efectúa sumergiendo el producto extruido en un baño caliente que tiene una temperatura de 62,8°C (145°F) a 79,4°C (175°F), durante un tiempo de 2 a 10 segundos. Opcionalmente el recalentamiento se efectúa sumergiendo el producto extruido en un baño caliente que tiene una temperatura de 65,6°C (150°F) a 76,7°C (170°F), durante un tiempo de 3 a 7 segundos. Opcionalmente el baño caliente contiene agua y el producto anular extruido se recalienta por inmersión en agua caliente.
- 5
- 10 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto la poliamida semicristalina de la segunda capa es opcionalmente un componente principal de una mezcla con un componente secundario, en la cual el componente principal constituye del 20 al 99 por ciento en peso de la mezcla y el componente secundario constituye del 1 al 80 por ciento en peso de la mezcla y comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfía, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster, EVOH, poliestireno, poliolefina y resina ionómera.
- 15
- 20 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el producto anular extruido tiene opcionalmente un espesor total aproximado de 0,127 mm (5 milésimas de pulgada) hasta 1,778 mm (70 milésimas de pulgada). En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto el producto anular extruido tiene opcionalmente un espesor total aproximado de 0,0254 mm hasta 0,127 mm (1 a 5 milésimas de pulgada).
- 25
- 30 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto se efectúa opcionalmente una orientación biaxial pasando el producto extruido recalentado por encima de una burbuja de aire atrapada y estirándolo al mismo tiempo en su dirección longitudinal.
- 35
- Opcionalmente el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto comprende además el recalentamiento del film multicapa termorretractilable.
- 40
- Opcionalmente el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto comprende además el revestimiento del producto anular extruido con una o más capas adicionales extruidas. Opcionalmente, se aplican al menos dos capas adicionales sobre el producto anular extruido y al menos una de las capas adicionales lleva polí(cloruro de vinilideno).
- 45
- Opcionalmente, en el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el producto anular extruido es multicapa y comprende: (A) una primera capa que es una capa externa del film y sirve como capa de sellado, y comprende al menos un componente elegido del grupo formado por (i) una poliolefina que tiene una densidad de 0,88 g/cm³ hasta 0,917 g/cm³, y (ii) resina ionómera; y (B) una segunda capa que lleva al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. Opcionalmente el producto extruido multicapa comprende: (A) una tercera capa que sirve de capa de barrera y comprende al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero hidrolizado de etíleno/acetato de vinilo, polí(cloruro de vinilideno), poliamida amorfía, poliamida MXD6, poliéster y poliacrilonitrilo; y (B) una cuarta capa que sirve de ligante y se halla entre la primera y la tercera capa. Opcionalmente la primera capa es una primera capa externa, la cuarta capa es una primera capa ligante y la segunda capa está adherida directamente a la tercera capa; y el film multicapa comprende además una quinta capa que es una segunda capa externa y una sexta capa que sirve de segunda capa ligante y está entre la quinta y la tercera capa. Según una primera alternativa opcional, el producto extruido tiene la siguiente distribución de capas:
- 50
- capa de sellado / primera capa ligante / poliamida / segunda capa ligante / capa de barrera / tercera capa ligante / segunda capa externa
- 55
- donde la capa de sellado es la primera capa, la primera capa ligante es la cuarta capa, la capa de poliamida es la segunda capa, la capa de barrera es la tercera capa, la segunda capa ligante es la sexta capa y la capa externa es la quinta capa. Según una segunda alternativa opcional, la capa de poliamida es una primera capa de poliamida y el film comprende además una séptima capa que es una segunda capa de poliamida, con lo cual el film presenta la siguiente distribución de capas: capa de sellado / primera capa ligante / primera capa de poliamida / capa de barrera / segunda capa de poliamida / segunda capa ligante / segunda capa externa. Según una tercera alternativa opcional, la quinta capa (es decir la segunda capa externa) comprende al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero de etíleno/alfa-olefina, homopolímero de olefina, poliamida, poliéster, copolímero de etíleno/éster insaturado y resina ionómera.
- 60
- 65 En el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el producto anular extruido contiene opcionalmente poliamida en una proporción de al menos el 85 por ciento en volumen respecto al

volumen total del film. Opcionalmente el producto anular extruido comprende (A) una primera capa que es una capa externa y sirve como capa de termosellado, y comprende al menos un componente elegido del grupo formado por: (i) una poliamida semicristalina que tiene un punto de fusión de hasta 215°C y (ii) una mezcla de una poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C con (a) poliamida amorfá y/o (b) poliamida semicristalina de punto de fusión hasta 215°C; y (B) una segunda capa que comprende al menos una poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C. Opcionalmente, la segunda capa comprende una mezcla de una poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C con al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/12 de punto de fusión inferior a 215°C, poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida 66/610 y poliamida amorfá. El producto anular extruido lleva opcionalmente poliamida en una proporción de al menos el 98 por ciento respecto al volumen total del film. Opcionalmente el producto anular extruido lleva poliamida en una proporción de casi el 100 por cien respecto al volumen total del film.

Opcionalmente, en el proceso de elaboración de un film anular termorretractilable según el octavo aspecto, el producto anular extruido no se irradia antes de orientarlo.

A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), el film termorretractilable puede llevar una proporción total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film. Alternativamente la proporción de poliamida semicristalina en el film puede ser de al menos un 40 por ciento en volumen del film, o de al menos un 45 por ciento en volumen, o de al menos un 50 por ciento en volumen, o de al menos un 55 por ciento en volumen, o de al menos un 60 por ciento en volumen, o de al menos un 65 por ciento en volumen, o de al menos un 70 por ciento en volumen, o de al menos un 75 por ciento en volumen, o de al menos un 80 por ciento en volumen, o de al menos un 85 por ciento en volumen, o de al menos un 90 por ciento en volumen, o de al menos un 95 por ciento en volumen respecto al volumen total del film.

A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), al menos una de las capas del film termorretractilable puede contener al menos 5 por ciento en peso de poliamida semicristalina respecto al peso total de la capa. Alternativamente la proporción de poliamida semicristalina puede constituir al menos el 10 por ciento en peso, o al menos el 15 por ciento en peso, o al menos el 20 por ciento en peso, o al menos el 30 por ciento en peso, o al menos el 35 por ciento en peso, o al menos el 40 por ciento en peso, o al menos el 45 por ciento en peso, o al menos el 50 por ciento en peso, o al menos el 55 por ciento en peso, o al menos el 60 por ciento en peso, o al menos el 65 por ciento en peso, o al menos el 70 por ciento en peso, o al menos el 75 por ciento en peso, o al menos el 80 por ciento en peso, o al menos el 85 por ciento en peso, o al menos el 90 por ciento en peso, o al menos el 95 por ciento en peso o incluso hasta el 100 por cien respecto al peso total de la capa.

Tal como se usa aquí, una expresión tal como "...la poliamida semicristalina comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12, de modo que al menos una poliamida semicristalina constituye al menos un X por ciento en peso de la capa..." y análogas significa que si en una capa solo hay una de las poliamidas semicristalinas, su presencia en la capa debe ser en una proporción de al menos un X por ciento en peso, respecto al peso total de la capa. Si en la capa hay más de una poliamida semicristalina, la suma de todos los porcentajes en peso de las poliamidas semicristalinas presentes en la capa debe ser igual, como mínimo, a X por ciento en peso, respecto al peso total de la capa. En este último caso ninguna poliamida semicristalina debe estar presente en la capa en una proporción de al menos el X por ciento en peso, respecto al peso total de la capa.

Tal como se emplea aquí, la expresión "...la poliamida semicristalina comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12, de manera que la poliamida semicristalina constituye al menos un X por ciento en volumen del producto anular extruido, respecto al volumen total del producto extruido..." y análogas significa que si solo hay una de las poliamidas semicristalinas, su presencia en el film debe ser en una proporción de al menos un X por ciento en volumen respecto al volumen total del film. Si esta poliamida semicristalina está presente en más de una capa del film, su proporción en el film es la suma de las proporciones de la poliamida semicristalina en cada una de las distintas capas del film. Si en el film hay más de una de las poliamidas semicristalinas, la expresión significa que la suma de los respectivos porcentajes en volumen de cada una de las poliamidas semicristalinas presentes en el film debe ser igual, como mínimo, a X por ciento en volumen respecto al volumen total del film. En este último caso ninguna poliamida semicristalina debe estar presente en el film en una proporción de al menos el X por ciento en volumen, respecto al volumen total del film.

A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), la poliamida semicristalina puede ser un componente principal en una mezcla con un componente secundario que comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/12, poliamida 6/69, poliamida 6I/6T, poliamida MXD6 (incluyendo poliamida MXD6/MXDI), poliamida 66/610, poliamida amorfá (incluyendo poliamida 6I/6T), copolímero en bloque de

poliéster-amida, poliéster (incluyendo polietileno tereftalato/glicol), EVOH, poliestireno, poliolefina (p.ej. polibuteno, copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina ramificado de cadena larga, polietileno lineal de baja densidad) y resina ionómera. Así como la proporción del componente principal en la mezcla puede ser del 20 al 99 por ciento en peso, o del 40 al 99 por ciento en peso, o del 60 al 99 por ciento en peso, o del 65 al 98 por ciento en peso, o del 85 al 98 por ciento en peso, o del 85 al 95 por ciento en peso, respecto al peso total de la mezcla, la proporción del componente secundario en la mezcla puede ser del 1 al 80 por ciento en peso, o del 1 al 60 por ciento en peso, o del 1 al 40 por ciento en peso, o del 2 al 35 por ciento en peso, o del 2 al 15 por ciento en peso, o del 5 al 15 por ciento en peso, respecto al peso total de la mezcla. La poliamida semicristalina es distinta del componente secundario.

- 5 A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), el film multicapa termorretractilable puede comprender al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66; o al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 135°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66; o al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con una temperatura de fusión de al menos 165°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66; o al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66. Como alternativa, el film (o la segunda capa del film) puede comprender poliamida 6. Una o más capas del film pueden 10 llevar una mezcla de poliamida 6 y poliamida amorfía. La proporción de poliamida amorfía en la mezcla puede ser de hasta el 40 por ciento en peso, o de hasta el 30 por ciento en peso, o de hasta el 20 por ciento en peso, o de hasta el 10 por ciento en peso, respecto al peso total de la mezcla.

- 15 Si la primera capa es una capa de termosellado y la segunda capa lleva el polímero semicristalino, el film puede 20 comprender opcionalmente una tercera capa que sirve de barrera y comprende al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero hidrolizado de etileno/ acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilideno), poliamida amorfía, poliéster y poliacrilonitrilo, y una cuarta capa que sirve de capa ligante, situada entre la primera y la tercera capa. En el film multicapa termorretractilable la primera capa puede ser una primera capa exterior, la cuarta capa puede ser una primera capa ligante y la segunda capa puede estar adherida directamente a la tercera capa. El film multicapa 25 puede incluir además una quinta capa que es una segunda capa exterior y una sexta capa que sirve de segunda capa ligante y está situada entre la quinta y la tercera capa.

- 30 A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular multicapa, hay varias formas posibles de ejecución del sistema multicapa de conformidad con el film y el proceso aquí descrito, incluyendo:

- 35 capa de sellado / poliamida
capa de sellado / capa ligante / poliamida / capa de barrera
40 capa de sellado / capa ligante / capa de barrera / poliamida
capa de sellado / capa ligante / poliamida / capa de barrera / capa ligante / capa exterior
capa de sellado / capa ligante / capa de barrera / poliamida / capa ligante / capa exterior
capa de sellado / primera capa ligante / primera capa de poliamida /capa de barrera / segunda capa de poliamida
45 capa de sellado / primera capa ligante / poliamida / capa de barrera / segunda capa ligante / segunda capa exterior
capa de sellado / primera capa ligante / primera capa de poliamida /capa de barrera / segunda capa de poliamida /
segunda capa ligante / segunda capa exterior.
primera capa exterior / primera capa ligante / primera capa interna / segunda capa ligante / capa de barrera /
segunda capa interna / tercera capa ligante / segunda capa exterior

- 50 La segunda capa exterior puede comprender al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero de etileno/alfa-olefina, homopolímero de olefina, poliamida, poliéster, copolímero de etileno/éster insaturado y resina ionómera.

- 55 El film multicapa puede ir provisto de una capa de barrera a la humedad por una o ambas caras de cualquiera de sus capas, o de todas, que contenga poliamida semicristalina. La capa de barrera a la humedad puede comprender poliolefina, en particular copolímero de etileno/alfa-olefina.

- 60 Estos films pueden estar totalmente coextruidos o preparados mediante un proceso de revestimiento por extrusión. En el último film de la relación anterior la primera capa exterior, la primera capa ligante, la primera capa interna y la segunda capa ligante se pueden coextruir como un substrato en forma de cinta de cuatro capas y la capa de barrera, la segunda capa interna, la tercera capa ligante y la segunda capa exterior se pueden aplicar sobre el substrato de cinta formando un revestimiento de cuatro capas. Opcionalmente, el substrato en forma de cinta se puede irradiar antes de revestirlo por extrusión con las capas adicionales. La irradiación produce una red polimérica más fuerte al reticular las cadenas de polímero. El revestimiento por extrusión permite el refuerzo por irradiación de una parte de la estructura multicapa final. El revestimiento del substrato por extrusión permite usar poli(cloruro de vinilideno) como

capa de barrera, sin someter el poli(cloruro de vinilideno) a irradiación. La irradiación del poli(cloruro de vinilideno) no es conveniente, porque puede degradar el polímero.

- 5 Todas las capas del film multicapa termorretractilable se pueden disponer simétricamente respecto a la composición polimérica cada capa. Además también se pueden disponer simétricamente en cuanto a su composición y espesor. En una forma de ejecución la capa de sellado es más gruesa que la segunda capa exterior. La capa de sellado puede tener un espesor equivalente al 110% hasta el 300% del espesor de la segunda capa exterior, o del 150% hasta el 250% del espesor de la segunda capa exterior.
- 10 A no ser que se indique lo contrario, de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), se recalienta el film o parte de él. El recalentamiento se puede efectuar por conducción, convección o irradiación. Por ejemplo, el recalentamiento puede tener lugar pasando el film parcialmente enrollado alrededor de uno o más rodillos calentados, o sometiendo el film a una radiación infrarroja. Un film anular se puede reinflar a la vez que se recalienta. Un método de recalentamiento consiste en pasar el film parcialmente enrollado alrededor de uno o más rodillos calentados. Por ejemplo, el film que debe recalentarse se puede pasar parcialmente enrollado entre 45 y 335 grados alrededor de 4 rodillos de 7,62 a 76,2 cm (3-30 pulgadas) de diámetro cada uno, situados uno cerca de otro de modo que el film recorra una distancia de 5,08 a 76,2 cm (2 a 30 pulgadas) entre rodillos. Cada uno de los rodillos calefactores proporciona una superficie metálica calentada a una temperatura de 37,8°C (100°F) a 93,3°C (200°F). Además hacia abajo, inmediatamente después de los rodillos calefactores, puede haber uno o más rodillos refrigeradores para enfriar y estabilizar el film.
- 15 El film termorretractilable. Se puede producir solo con orientación monoaxial o también con orientación biaxial. Tal como se usa aquí, la expresión "termorretractilable" se refiere a films que presentan una contracción libre total (es decir, la suma de la contracción libre en ambas direcciones de la máquina, longitudinal y transversal) de al menos 10% a 85°C (185°F), medida según la norma ASTM D 2732. Todos los films que tienen una contracción libre total menor del 10% a 85°C (185°F) se consideran aquí como no termorretractilables. El film termorretractilable puede tener una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 15%, o de al menos 20%, o de al menos 30%, o de al menos 40%, o de al menos 45%, o de al menos 50%, o de al menos 55%, o de al menos 60%, o de al menos 65%, o de al menos 70%, medida según la norma ASTM D 2732.
- 20 30 La termorretractibilidad se puede conseguir mediante la orientación en estado sólido (es decir, a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítreo del polímero). Se puede usar el factor total de orientación (es decir, de tensión en la dirección transversal y tracción en la dirección longitudinal de la máquina) que se deseé, por ejemplo de al menos 2X, al menos 3X, al menos 4X, al menos 5X, al menos 6X, al menos 7X, al menos 8X, al menos 9X, al menos 10X, al menos 16X, o de 1,5X hasta 20X, de 2X hasta 16X, de 3X hasta 12X o de 4X hasta 9X.
- 35 40 45 La transparencia del film (también llamada aquí claridad del film) se midió según la norma ASTM D 1746-97 "Método estándar de medición de transparencia para revestimientos laminares de plástico", publicada en abril de 1998. Aquí los resultados están indicados en "porcentaje de transparencia". De acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (incluyendo tanto films anulares monocapa como films anulares multicapa), el film termorretractilable puede mostrar una transparencia de al menos el 15 por ciento, o de al menos el 20 por ciento, o de al menos el 25 por ciento, o de al menos el 30 por ciento, medida según la norma ASTM D 1746-97.
- 50 Los valores de velo de los films se midieron según la norma ASTM D 1003-00 "Método estándar de medición del velo y de la transmitancia lumínica de los plásticos transparentes", publicada en julio de 2000. Aquí los resultados están indicados en "porcentaje de velado". De acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención referido a un film monocapa, un film multicapa, un artículo de embalaje (apto para calentar en autoclave o de otro modo), una bolsa de parches y/o un proceso para elaborar un film anular (monocapa o multicapa), el film termorretractilable puede presentar un velo menor del 7,5 por ciento, o menor del 7 por ciento, o menor del 6 por ciento, medido según la norma ASTM D 1003-00.
- 55 60 65 Los valores de brillo del film se midieron según la norma ASTM D 2457-97 "Método estándar de medición del brillo especular de láminas y cuerpos sólidos de plástico", publicada el 10 de enero de 1997. Aquí los resultados están indicados en "porcentaje de brillo". El film puede presentar un brillo de 60% hasta 100% o de 70% hasta 90%, medido según la norma ASTM D 2457-97.
- En una forma de ejecución el film no incluye una red polimérica reticulada. En otra forma de ejecución el film incluye una red polimérica reticulada. Opcionalmente el film se puede irradiar para inducir la reticulación del polímero, en concreto de la poliolefina en el film. El contenido relativamente alto de poliamida en el film proporciona un elevado nivel de dureza y resistencia al impacto, y por tanto reduce la necesidad de reticular cualquier poliolefina presente en el film. No obstante el film se puede irradiar mediante un tratamiento con radiación energética tal como descarga de corona, plasma, llama, ultravioleta, rayos X, rayos gamma, rayos beta y tratamiento electrónico de alta energía, que induce la reticulación entre las moléculas del material irradiado. La irradiación de films poliméricos se expone en la

patente U.S. nº 4,064,296 de BORNSTEIN y otros, que revelan el empleo de radiación ionizante para reticular el polímero presente en el film.

Las dosis de radiación se indican aquí en unidades "RAD", "MR" – un millón de RADS – también llamado megarrad, o kiloGray (kGy), donde 10 kiloGray representan 1 MR, como es sabido de los especialistas en la materia. Las dosis adecuadas de electrones de alta energía están comprendidas en el intervalo aproximado de 16 hasta 166 kGy, con mayor preferencia de 30 a 90 kGy y sobre todo de 30 a 50 kGy. La irradiación se efectúa preferiblemente mediante un acelerador de electrones y el nivel de dosificación se determina por procesos estándar de dosimetría. También se pueden usar otros aceleradores como un generador de van der Graaf o transformador resonante. La radiación no está limitada a electrones procedentes de un acelerador, pues se puede emplear cualquier radiación ionizante.

El film termorretractilable se puede usar como lámina de moldeo en un dispositivo de termoconformación. El film se puede calentar, por ejemplo mediante un calefactor de contacto, y por debajo del film se hace el vacío para que la presión atmosférica lo apriete hacia abajo sobre un molde preconformado. En un método de moldeo al vacío asistido por pistón, después de calentar la primera lámina o lámina de moldeo y sellarla sobre una cavidad de molde, una pieza de forma similar al molde impacta sobre la lámina de moldeo y al hacer el vacío dicha lámina se transfiere a la superficie del molde. Una vez que la lámina de moldeo está en su sitio, se pone sobre ella un producto, por ejemplo siguiendo un procedimiento de carga manual, y sobre el producto se dispone una segunda lámina, que en principio no es de moldeo. En la estación de sellado se hace el vacío en los envases y estos se sellan por fusión mediante un dispositivo tal como una mordaza caliente. La primera lámina o lámina de moldeo encierra una parte sustancial, en general más de la mitad, del producto envasado. El termoconformado se emplea para envasar productos cárnicos tales como panceta. Al envasar estos productos es conveniente proporcionar un envoltorio transparente con buenas características ópticas, tales como claridad y brillo, con el fin de realzar el aspecto del envase para el consumidor.

Con el fin de captar olores de azufre/sulfuro emitidos por diversos productos alimenticios se pueden incorporar varios aditivos al film multicapa termorretractilable, incluyendo la incorporación a cualquier capa del film (pero sobre todo a una o más capas de sellado), en muchos casos con el mínimo o ningún impacto en las propiedades ópticas del film. Entre ellos cabe citar los óxidos de magnesio, calcio y cinc de tamaño nanométrico, y acetato de cinc, esteárate de cinc, óxido de cobre (II), polvo de óxido de hierro, alúmina, tamices moleculares de arcilla, resina ionómera de cinc, polvo de cobre ultrafino (de 0,2 micrómetros de tamaño medio de partícula). Para la transparencia del film se prefiere que todos los materiales sean de tamaño nanométrico. Estos aditivos se describen en la patente WO2006011926, de Speer y otros, titulada "Método para eliminar los olores de azufre de los envases", así como en la patente USSN 11/637,499, de Ebner y otros, titulada "Envasado al vacío de un producto cárneo con un film que lleva un captador de dióxido de carbono".

Tal como se usa aquí, el término "FTIR" se refiere al análisis por espectro infrarrojo de transformada de Fourier. En el FTIR la poliamida semicristalina presenta un pico de absorbancia de transmisión comprendido en el intervalo de 1223,6 cm⁻¹ a 1186,0 cm⁻¹ y el área por debajo de este pico de FTIR (llamado aquí "pico 1199") es proporcional al grado de enlace de hidrógeno amino-carbonilo en la poliamida semicristalina. Se cree que esta área por debajo de este pico es representativa del grado de cristalinidad existente en la poliamida semicristalina y también que es proporcional al grado de cristalinidad de la poliamida semicristalina. Las poliamidas también presentan en el FTIR un pico de pico de absorbancia de transmisión comprendido en el intervalo de 1186,0 cm⁻¹ a 1152,5 cm⁻¹ y el área por debajo de este pico de FTIR (llamado aquí "pico 1170") es proporcional a la funcionalidad amida total existente. Véase el manual de Melvin I. Kohan, Nylon Plastics Handbook, ediciones Hauser (1995), que se incorpora aquí por referencia en su totalidad. Véase en particular el capítulo 5, sección 4.4, páginas 84-90 y página 128 del mismo. Por fortuna, tanto en el intervalo de 1223,6 cm⁻¹ a 1186,0 cm⁻¹ como en el intervalo de 1186,0 cm⁻¹ a 1152,5 cm⁻¹ no hay ninguna interferencia importante con los picos de FTIR de muchos otros polímeros.

La relación del área bajo el pico 1199 al área bajo el pico 1170 es la relación de poliamida semicristalina a poliamida total. En general, cuanto más efectivamente se enfriá la poliamida semicristalina extruida y menos se recalienta el producto extruido tras el enfriamiento, menor es la relación A₁₁₉₉/A₁₁₇₀ entre absorbancia y transmisión en el FTIR.

En el film multicapa termorretractilable del cuarto aspecto, la relación A₁₁₉₉/A₁₁₇₀ bastante baja entre absorbancia y transmisión en el FTIR que muestra el film acondicionado es el resultado de un proceso que permite un mayor grado de orientación en estado sólido del producto extruido a una temperatura inferior, con lo cual se puede producir un film termorretractilable que tiene un elevado nivel de contracción a una temperatura bastante baja, en combinación con un contenido relativamente grande de poliamida semicristalina, y por tanto indica una cristalinidad bastante baja. Un film acondicionado que contiene al menos 35 por ciento en volumen de poliamida semicristalina y posee una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento y presenta una relación A₁₁₉₉/A₁₁₇₀ de hasta 1,65 es un film hecho a partir de un producto extruido que se procesó con mayor facilidad en comparación con un producto extruido acondicionado que, teniendo la misma composición y dando un film con la misma contracción, presenta una relación A₁₁₉₉/A₁₁₇₀ superior a 1,65.

Al menos hay tres factores determinantes para que un film acondicionado que posee al menos 35 por ciento en volumen de poliamida semicristalina y una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos 35 por ciento tenga una relación A₁₁₉₉/A₁₁₇₀ entre absorbancia y transmisión en el FTIR de hasta 1,65. Un factor es la velocidad a la cual se

enfría el film cuando sale por la boquilla. Cuanto más rápidamente se enfriá el producto extruido menor resulta la relación A_{1199}/A_{1170} . Un segundo factor es la temperatura a la cual se recalienta el producto extruido resultante antes de su orientación en estado sólido y la duración de la permanencia a esta temperatura elevada. Cuanto mayor es la temperatura a la cual se recalienta el producto extruido antes de orientarlo en estado sólido y cuanto más tiempo permanece a esta temperatura, mayor es la relación A_{1199}/A_{1170} resultante. Un tercer factor es el grado de orientación del producto extruido en estado sólido. Cuanto mayor es el grado de orientación en estado sólido, mayor resulta la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR.

En los análisis y resultados presentados más abajo, la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR se midió a través de todas las capas del film multicapa termorretractilable empleando un espectrómetro Nicolet Magna-IR 550 FTIR controlado por un ordenador personal. El control del espectrómetro y el procesamiento de los datos se realizó con un ordenador personal de sobremesa, utilizando el sistema operativo Windows XP Professional. El aparato se controló con el programa Nicolet 6.1a, que es el programa estándar para la instrumentación de este fabricante. Durante el registro y procesamiento de los datos el aparato tuvo los siguientes ajustes: resolución 4 cm^{-1} , 32 exploraciones, etc.

Antes de cada análisis se registró un espectro de fondo. Después se hicieron los espectros de cada muestra y se guardaron en el ordenador personal. Se hizo una copia de seguridad de los espectros en el ordenador personal de la oficina del analista. Todos los datos espectrales se procesaron con el mismo programa Nicolet Omnic 6.1a utilizado para controlar el espectrómetro. Los espectros se presentaron como absorbancia en función del número de onda (cm^{-1}). La representación se centró en la región espectral de interés (número de onda de 1225 hasta 1130 cm^{-1}). El pico de poliamida semicristalina (aquí designado como la absorbancia a 1199 cm^{-1} , es decir " A_{1199} ") se integró entre $1223,6\text{ cm}^{-1}$ y $1186,0\text{ cm}^{-1}$ con la línea base entre los mismos límites. El pico de poliamida neto (es decir total) (aquí designado como la absorbancia a " A_{1170} ") se integró entre $1186,0\text{ cm}^{-1}$ y $1152,5\text{ cm}^{-1}$ con la línea base entre estos límites.

Las muestras se acondicionaron colocándolas en un desecador de vidrio de $1,5$ litros con una tapa de vidrio y un fondo cerámico situado a un nivel elevado desde la base del recipiente. El desecador se vació, se lavó y se secó. Se vertió agua en el fondo del desecador hasta que la superficie del agua quedó por debajo del fondo cerámico del desecador. Para llenar esta porción del desecador se necesitaron 300 mililitros de agua. Las muestras de film etiquetadas - de $2,5\text{ cm}$ (1 pulgada) por 5 cm (2 pulgadas) de tamaño aproximadamente - se colocaron juntas entre las hojas de una pieza doblada de papel de imprimir que se sujetó formando una "carpeta" abierta. Luego la carpeta abierta que contenía las muestras etiquetadas se metió en la cámara de muestras y ésta a su vez se introdujo en un horno mufla Lindberg 842 "Blue M" a $48,9^\circ\text{C}$ (120°F). Transcurridas 24 horas, las muestras se recogieron para el análisis.

El análisis mediante FTIR microscópica se puede usar para determinar la relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR de un film multicapa. Una muestra de film para el análisis por FTIR microscópica se puede preparar colocándola en una tabla de corte y separando una lámina delgada con una hoja de afeitar. Luego la lámina se puede recortar a una longitud de 1 mm aproximadamente y colocar en una celda de compresión con diamante. La celda se puede abrir y la cara adherida a la muestra se puede poner sobre la platina del objetivo del microscopio.

El dispositivo utilizado para el análisis de FTIR microscópica puede ser un microscopio Thermo Electron Continuum® FTIR conectado a un espectrómetro Nicolet Magna-IR® 550 FTIR. El aparato se puede controlar con un ordenador personal (PC) dedicado, empleando el programa informático Nicolet Omnic® 6.1a. Las especificaciones y parámetros experimentales del instrumento se resumen más abajo. Antes de cada análisis se registra un espectro de fondo. Después se hacen los espectros de cada muestra, se guardan en el PC y se hace una copia de seguridad de los mismos en el PC de la oficina del analista.

Todos los datos espectrales resultantes del análisis mediante FTIR microscópica se pueden procesar con el mismo programa Nicolet Omnic® 6.1a utilizado para controlar el instrumento. Los espectros se pueden representar en modo de absorbancia frente a número de ondas (cm^{-1}). La representación se centra en la región espectral de interés (de 1225 cm^{-1} hasta 1130 cm^{-1}). El pico de poliamida semicristalina (situado aproximadamente a 1199 cm^{-1}) se integra entre $1223,6\text{ cm}^{-1}$ y $1186,0\text{ cm}^{-1}$, con la línea base fijada entre estos mismos límites. El pico de poliamida neto (situado aproximadamente a 1170 cm^{-1}) se integra entre $1186,0\text{ cm}^{-1}$ y $1152,5\text{ cm}^{-1}$, con la línea base fijada entre estos límites. Los picos se pueden integrar por métodos convencionales. El control del espectrómetro microscópico y el procesamiento de los datos se puede efectuar del modo descrito arriba de forma general para el análisis de FTIR no microscópico. En caso de tener que acondicionar la muestra antes del análisis, el acondicionamiento se puede realizar en las condiciones descritas anteriormente.

Tal como se usa aquí, el término "autoclavar" significa someter un producto envasado en un film flexible, como por ejemplo un producto alimenticio envuelto en film flexible, a unas condiciones de esterilización a temperatura elevada (es decir, de 100°C (212°F) hasta 149°C (300°F)) durante un periodo de tiempo de 10 minutos hasta 3 horas o más, en presencia de agua, vapor o vapor presurizado. El autoclavado suele realizarse a una temperatura de $115,6^\circ\text{C}$ (240°F) hasta $126,7^\circ\text{C}$ (260°F) durante un periodo de tiempo de 10 minutos hasta 3 horas, con humedad elevada y a alta presión.

Tal como se emplea aquí, la expresión "film autoclavable" se refiere a un film de embalaje que se puede moldear formando un envase (por ejemplo una bolsa, un saco, cubiertas para tapar recipientes) que contiene un producto sensible al oxígeno, y después termosellar y autoclaravar, sin que se deslaminen las capas del film. El proceso de autoclavado también se lleva a cabo a una presión elevada. En general proceso de autoclavado se realiza con los productos envasados puestos en un entorno presurizado a 0,14 hasta 0,69 MPa (20 hasta 100 psi) o, en otra forma de ejecución, a 0,21 hasta 0,28 MPa (30 hasta 40 psi).

El film autoclavable puede contener una tercera capa que comprenda al menos un componente escogido del grupo formado por copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y poliamida amorfá.

Para resistir las condiciones de autoclavado, la capa externa del artículo de embalaje y la capa de termosellado del mismo deben comprender un polímero cuyo punto de fusión sea como mínimo de 116,1°C (241°F). El polietileno de densidad media es útil en la capa externa del artículo de embalaje y también en su capa interna. Análogamente, un copolímero de poliamida de punto de fusión comprendido entre 116,1°C (241°F) y 220°C (428°F) también es útil en la capa externa del artículo de embalaje y en la capa interna del artículo de embalaje autoclavable.

El mejor uso de un film termorretractilable autoclavable es para envasar productos no fluidos, como por ejemplo cortes enteros de carne (de porcino, bovino, avicultura, etc.). Puede ser particularmente ventajoso para envasar productos cárnicos que sueltan gran cantidad de purga durante el ciclo de autoclavado. Esta purga no es deseable porque al abrir el envase se nota una pérdida de producto y el aspecto es malo. Un embalaje termorretractilable puede minimizar esta merma y conferir un aspecto hermético estéticamente deseable. Así, por ejemplo, puede ser deseable envasar productos cárnicos procesados y comida de mascotas en un film termorretractilable autoclavable.

En el artículo de embalaje autoclavable la primera capa puede comprender al menos un componente escogido del grupo formado por polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de muy baja densidad, copolímero de etileno/propileno, homopolímero de propileno, y puede haber una tercera capa que lleve al menos un componente escogido del grupo formado por polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno de muy baja densidad, copolímero de etileno/propileno y homopolímero de propileno.

El film autoclavable puede comprender además una cuarta capa que sirva de barrera al O₂, formada por al menos un componente elegido del grupo constituido por (i) copolímero de etileno/alcohol vinílico, (ii) poli(cloruro de vinilideno), (iii) poliamida amorfá y (iv) poliamida semicristalina MXD6. Este film puede comprender asimismo una quinta capa que sirva de primera capa ligante, situada entre la primera y la cuarta capa, y una sexta capa que sirva de segunda capa ligante, situada entre la tercera y la cuarta capa, estando la segunda capa entre la quinta y la sexta capa. En este film la segunda capa puede ser una primera capa de poliamida situada entre la cuarta y la quinta capa, y el film puede comprender una séptima capa que sea una segunda capa de poliamida, situada entre la cuarta y la sexta capa y formada por al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo constituido (i) poliamida 6, (ii) poliamida 66 y (iii) poliamida 6/66, de manera que la poliamida semicristalina sume al menos el 65 por ciento en peso de la séptima capa.

El autoclavado se puede efectuar sometiendo el producto envasado a una temperatura de 110°C (230°F) hasta 132,2°C (270°F) durante un periodo de tiempo de al menos 5 minutos. Como alternativa el autoclavado se puede efectuar sometiendo el producto envasado a una temperatura de 115,6°C (240°F) hasta 126,7°C (260°F) durante un periodo aproximado de tiempo de 5 minutos hasta 3 horas.

El film multicapa termorretractilable y autoclavable puede comprender (A) una primera capa que es de termosellado y lleva una mezcla de poliamida semicristalina y al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida amorfá, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y resina ionómérica, y (B) una segunda capa que lleva una poliamida de punto de fusión superior a 210°C. De este modo la capa de termosellado se puede soldar a una temperatura inferior al punto de fusión de la segunda capa.

El film multicapa termorretractilable y autoclavable puede comprender una mezcla de (i) la poliamida semicristalina y (ii) al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida amorfá, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y resina ionómérica. El segundo componente (ii) sirve para interrumpir la cristalinidad de la poliamida, dando como resultado una mezcla de menor punto de fusión.

El film multicapa termorretractilable y autoclavable puede comprender (A) una primera capa que es de termosellado y lleva una poliamida de punto de fusión hasta 210°C; y (B) una segunda capa que lleva una poliamida de punto de fusión superior a 210°C. La primera capa puede comprender una poliamida de punto de fusión comprendido entre 130°C y 210°C, o entre 150°C y 210°C, o entre 170°C y 210°C, o entre 180°C y 210°C, o entre 185°C y 200°C, o entre 190°C y 200°C. Además la primera capa también puede comprender poliamida amorfá. La primera capa puede llevar una mezcla de al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero de etileno/alcohol vinílico y poliamida MXD6 (incluyendo la copoliamida MXD6/MXDI).

La segunda capa del film multicapa termorretractilable y autoclavable puede comprender una poliamida de punto de fusión comprendido entre 211°C y 260°C, o entre 211°C y 240°C, o entre 211°C y 230°C, o entre 215°C y 225°C. La primera y/o la segunda capa puede comprender al menos un componente elegido del grupo formado por copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6, poliamida amorfá y resina ionómera. Además el film multicapa puede comprender una tercera capa formada por al menos un componente elegido del grupo constituido por copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 (incluyendo la copoliamida MXD6/MXDI) y poliamida amorfá.

El proceso se puede usar para producir un film termorretractilable con una primera capa que sirva de capa externa y una segunda capa que comprenda al menos una poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C. La primera capa puede llevar al menos un componente elegido del grupo formado por: (i) una poliamida semicristalina de punto de fusión hasta 215°C; y (ii) una mezcla de una poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C con (a) una poliamida amorfá o (b) una poliamida semicristalina de punto de fusión hasta 215°C. La segunda capa puede comprender una mezcla de la poliamida semicristalina de punto de fusión superior a 215°C con al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/12 de punto fusión inferior a 215°C, poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida 66/610 y poliamida amorfá.

El film se puede producir totalmente por coextrusión, es decir, con todas sus capas extruidas al mismo tiempo por una sola boquilla. Como alternativa el film se puede producir mediante un proceso de revestimiento por extrusión de acuerdo con la patente U.S. nº 4,278,738, de Brax y otros.

El proceso se puede usar para producir un film anular termorretractilable que contenga una poliamida semicristalina. La poliamida puede ser de alto punto fusión. El proceso permite enfriar más rápidamente un producto anular extruido mediante la aplicación de un líquido refrigerante al producto extruido, haciendo caer el líquido en cascada por el producto extruido a una distancia de al menos 5,08 cm (2 pulgadas), de manera que entre inicialmente en contacto con el producto extruido a una distancia de 0,25 hasta 20,32 cm (0,1 hasta 8 pulgadas) desde la posición por donde el producto extruido sale de la boquilla anular. La proporción de poliamida semicristalina contenida en el producto extruido (y en el film resultante) puede ser de al menos 5 por ciento en volumen, al menos 10 por ciento en volumen, al menos 15 por ciento en volumen, al menos 20 por ciento en volumen, al menos 25 por ciento en volumen, al menos 30 por ciento en volumen, al menos 35 por ciento en volumen, al menos 40 por ciento en volumen, al menos 45 por ciento en volumen, al menos 50 por ciento en volumen, al menos 55 por ciento en volumen, al menos 60 por ciento en volumen, al menos 65 por ciento en volumen, al menos 70 por ciento en volumen, al menos 75 por ciento en volumen, al menos 80 por ciento en volumen, al menos 85 por ciento en volumen, al menos 90 por ciento en volumen o al menos 95 por ciento en volumen, respecto al volumen total del film.

La proporción de poliamida semicristalina contenida en el film multicapa puede ser de al menos 35 por ciento en peso respecto al peso total del producto extruido. Como alternativa la proporción de poliamida semicristalina en el film multicapa puede ser de al menos 40 por ciento en peso, o al menos 45 por ciento en peso, o al menos 50 por ciento en peso, o al menos 55 por ciento en peso, o al menos 60 por ciento en peso, o al menos 65 por ciento en peso, o al menos 70 por ciento en peso, o al menos 75 por ciento en peso, o al menos 80 por ciento en peso, o al menos 85 por ciento en peso, o al menos 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso, respecto al peso total del producto extruido.

El producto se extruye a través de una boquilla anular. El líquido de enfriamiento se puede aplicar a la superficie interna o a la superficie externa del producto anular extruido. Si el líquido de refrigeración se aplica a la superficie externa del producto anular extruido hay que proporcionar un medio de soporte para evitar que el producto anular extruido se colapse. El medio de soporte se dispone en el interior del producto anular extruido. El medio de soporte puede consistir en una ligera presión sobreatmosférica y/o en un soporte físico en el interior del producto anular extruido.

El medio preferido para soportar el producto anular extruido es un pistón de aire situado en el interior del producto anular extruido. El pistón de aire tiene una superficie exterior bastante próxima al producto anular extruido. El pistón emite aire hacia su superficie exterior, a través de una serie de orificios bastante pequeños, formando un colchón de aire que aguanta la superficie interior del producto extruido mientras la superficie exterior de éste entra en contacto con el líquido de refrigeración que cae en cascada sobre ella. De esta forma una cantidad de líquido relativamente grande puede caer en cascada por la superficie exterior del producto extruido para enfriarlo muy rápidamente y producir un producto extruido más fácil de orientar en estado sólido. El pistón se puede alimentar con aire frío para ayudar a enfriar rápidamente el producto anular extruido.

Tal como se usa aquí, la expresión "enfriamiento rápido" se refiere a la refrigeración de un producto anular extruido para acelerar el congelamiento de los polímeros que forman el producto extruido. En el proceso el enfriamiento tiene lugar mediante la aplicación de un líquido de refrigeración al producto anular extruido, a una distancia entre 0,25 y 12,7 cm (0,1 a 5 pulgadas) en sentido descendente desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular. El líquido se puede aplicar a la superficie externa y/o a la superficie interna del producto anular extruido. El líquido aplicado a la superficie interna del producto anular extruido sirve tanto para enfriarlo como para aguantarlo frente a su tendencia a colapsarse hacia dentro. Si el líquido se aplica solamente a la superficie externa del producto anular extruido, hay que usar un medio de soporte del producto anular extruido para evitar su colapso.

Aunque el líquido de enfriamiento se aplica a la superficie externa del producto anular extruido a una distancia entre 0,25 y 12,7 cm (0,1 a 5 pulgadas) en sentido descendente desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular, también se puede aplicar a la superficie del producto anular extruido dentro de una distancia comprendida entre 0,25 y 20,32 cm (0,1 a 8 pulgadas) en sentido descendente desde la boquilla anular, o entre 0,25 y 15,24 cm (0,1 a 6 pulgadas), o entre 1,27 y 15,24 cm (0,5 a 6 pulgadas), o entre 0,25 y 12,7 cm (0,1 a 5 pulgadas), o entre 0,25 y 1,02 cm (0,1 a 4 pulgadas), o entre 0,51 y 8,89 cm (0,2 a 3,5 pulgadas), o entre 0,76 y 7,62 cm (0,3 a 3 pulgadas), o entre 1,02 y 7,62 cm (0,4 a 3 pulgadas), o entre 1,02 y 6,35 cm (0,4 a 2,5 pulgadas) o entre 1,27 y 7,62 cm (0,5 a 3 pulgadas), o entre 2,54 y 8,89 cm (1 a 3,5 pulgadas), o entre 2,54 y 7,62 cm (1 a 3 pulgadas), o entre 2,54 y 6,35 cm (1 a 2,5 pulgadas), o entre 3,81 y 8,89 cm (1,5 a 3,5 pulgadas), o entre 3,81 y 7,62 cm (1,5 a 3 pulgadas), o entre 3,81 y 6,35 cm (1,5 a 2,5 pulgadas).

Aunque al menos el 50% del líquido de enfriamiento aplicado cae en cascada por el producto anular extruido a una distancia de al menos 5,08 cm (2 pulgadas), al menos el 70% puede caer en cascada a una distancia de al menos 7,62 cm (3 pulgadas), o al menos el 80% puede caer en cascada a una distancia de al menos 10,2 cm (4 pulgadas), o al menos el 90% puede caer en cascada a una distancia de al menos 12,7 cm (5 pulgadas), o al menos el 99% puede caer en cascada a una distancia de al menos 20,32 cm (8 pulgadas), o sustancialmente el 100 por cien del líquido puede caer en cascada a una distancia de al menos 30,5 cm (12 pulgadas), o sustancialmente el 100 por cien del líquido puede caer en cascada a una distancia de al menos 61,0 cm (24 pulgadas).

Aunque el líquido de enfriamiento cae en cascada por el producto extruido a una distancia de al menos 5,08 cm (2 pulgadas), igualmente puede caer en cascada por el producto extruido a una distancia de al menos 7,62 cm (3 pulgadas), o de al menos 10,2 cm (4 pulgadas), o de al menos 20,32 cm (8 pulgadas), o de al menos 30,5 cm (12 pulgadas), o de al menos 61,0 cm (24 pulgadas). En todos los ejemplos descritos más adelante, sustancialmente el 100% del agua cae en cascada por el producto extruido, desde el punto en que entra en contacto con él y durante casi todo el trayecto, hasta los rodillos tensores que dan la forma plana al producto anular extruido. Esta distancia es al menos de 61,0 cm (24 pulgadas).

Cuando el líquido de enfriamiento se aplica a la superficie interna del producto anular extruido, el aporte se puede hacer por una abertura central a través de la boquilla anular, con el líquido de enfriamiento aplicado a la cara interior y cayendo en cascada hacia un recipiente colector situado por encima del punto en que el producto anular extruido converge hacia su forma plana. El líquido de enfriamiento se puede extraer del recipiente colector y enviar hacia arriba por un conducto de descarga o recirculación que pasa por la abertura central a través de la boquilla anular.

Si el líquido en el interior del producto anular extruido contrarresta demasiado su tendencia a colapsarse, se pueden habilitar medios para aguantar su superficie exterior. Estos medios pueden ser un fluido, líquido o gaseoso, que impacte en la superficie exterior del producto anular extruido.

Tal como se usa aquí, la expresión "anillo de agua" se refiere a un dispositivo con forma de anillo para distribuir una corriente de líquido (preferiblemente agua) sobre la superficie exterior de un producto anular extruido. El propio anillo es hueco, es decir, tiene una cavidad interior. El anillo de agua es alimentado con un líquido de enfriamiento (agua preferentemente) que entra en la cavidad del anillo y luego sale del mismo atravesando una ranura en la superficie interior del anillo, lo cual produce un flujo anular de agua que sale del anillo cayendo sobre la superficie exterior del producto anular extruido, con el fin de enfriarlo. La rendija en el anillo por donde sale el agua puede ser de 0,05 a 1,27 cm (0,02 a 0,5 pulgadas), o de 0,08 a 0,76 cm (0,03 a 0,3 pulgadas), o de 0,13 a 0,64 cm (0,05 pulgadas a 0,25 pulgadas), o de 0,18 a 0,41 cm (0,07 pulgadas a 0,16 pulgadas). El anillo puede echar agua a una temperatura de 0°C hasta 25°C o de 5°C hasta 16°C. En el proceso se puede usar más de un anillo para aplicar agua a la superficie exterior del producto anular extruido.

El medio para sostener el producto anular extruido inmediatamente después de su salida de la boquilla puede ser un fluido aportado al volumen interior del producto anular extruido (es decir, se aporta un gas o un líquido al volumen comprendido entre el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular y el punto donde el producto anular extruido converge hacia su forma plana). El aporte de fluido tiene lugar de manera que al menos en alguna parte de este volumen interior tenga una presión superior a la del entorno, lo cual se puede conseguir por simple presurización del volumen con un gas o usando una corriente de líquido emitido radialmente hacia fuera por uno o más rociadores o conductos o elementos emisores de corrientes de fluido, o con un pistón de aire.

Tal como se usa aquí, la expresión "pistón de aire" se refiere a un dispositivo que debe colocarse en el interior de un producto anular extruido para sostenerlo inmediatamente después de su salida de la boquilla anular, es decir, antes de que el producto anular extruido se enfrie. El pistón de aire puede tener cualquier longitud deseada o bien una longitud de 10,2 hasta 127 cm (4 hasta 50 pulgadas) o de 15,2 hasta 50,8 cm (6 hasta 20 pulgadas). El pistón de aire puede tener cualquier diámetro deseado o un diámetro aproximado de 2,54 hasta 127 cm (1 hasta 50 pulgadas), o de 50,8 hasta 63,5 cm (2 hasta 25 pulgadas), o de 10,2 hasta 30,5 cm (4 hasta 12 pulgadas). El pistón de aire tiene una sección transversal redonda y una cámara interior alimentada con aire comprimido que sale de la cámara atravesando una serie de pequeños orificios en la pared de la misma. Los orificios de paso del aire pueden tener cualquier diámetro deseado o un diámetro aproximado de 0,03 a 0,64 cm (0,01 pulgadas a unas 0,25 pulgadas) o

de 0,05 a 0,25 cm (de 0,02 pulgadas a unas 0,1 pulgadas). Los orificios de paso del aire pueden estar distanciados a intervalos uniformes por la superficie del pistón de aire. En la matriz de los orificios de paso del aire cada orificio interior puede tener el mismo número de orificios equidistantes de él, por ejemplo 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 orificios. Los espacios equidistantes pueden ser de cualquier longitud deseada o bien de 2 hasta 40 milímetros, o de 4 hasta 20 milímetros, o de 10 hasta 20 milímetros. El pistón se puede alimentar con aire a una presión de 0,007 hasta 0,69 MPa (1 hasta 100 psi), o de 0,03 hasta 0,62 MPa (5 hasta 90 psi), o de 0,07 hasta 0,55 MPa (10 hasta 80 psi), o de 0,28 hasta 0,69 MPa (40 hasta 100 psi), o de 0,41 hasta 0,62 MPa (60 hasta 90 psi). El pistón puede emitir aire a cualquier temperatura deseada o a una temperatura comprendida entre -10°C y 25°C o entre 0°C y 25°C o entre 5°C y 10°C.

En general el pistón de aire tiene un diámetro exterior bastante próximo al del producto extruido, de modo que el aire emitido a través de los orificios de paso del pistón forma un colchón que sostiene el producto anular extruido. La relación entre el diámetro interior de la rendija de la boquilla anular (de donde sale el producto anular extruido) y el diámetro exterior del pistón de aire puede ser aproximadamente de 1:1,1 hasta 1:0,5 o de 1:1 hasta 1:0,8 o de 1:1 hasta 1:0,85 o de 1:0,99 hasta 1:0,90 o de 1:0,98 hasta 1:0,92.

Tal como se usa aquí, la frase "...una distancia de X a Y pulgadas bajando de la boquilla anular..." y similares se refiere a una distancia medida desde el punto por donde el producto extruido sale de la boquilla hasta un punto más abajo donde se encuentra el anillo de agua y/o la corriente del líquido de enfriamiento entra primero en contacto con el producto extruido que sale de la boquilla.

El proceso se puede usar para producir un producto anular extruido que comprenda poliamida en una proporción de al menos el 85 por ciento respecto al volumen total de producto extruido, o de al menos el 90 por ciento respecto al volumen total de producto extruido, o de al menos el 99 por ciento respecto al volumen total de producto extruido, o del 100 por cien respecto al volumen total de producto extruido.

Haciendo referencia a los esquemas FIG. 1, FIG. 2A, FIG. 2B y FIG. 3 en conjunto, un film termorretractilable se prepara dosificando perlas sólidas de polímero (no representadas) a una serie de extrusoras 52 (para simplificar solo hay una ilustrada). Dentro de las extrusoras 52 las perlas poliméricas son transportadas, fundidas y desgasificadas, tras lo cual el producto fundido libre de burbujas es transportado y extruido a través de la boquilla anular 56, dando como resultado el producto extruido 58.

Poco después de salir de la boquilla 56 el producto extruido 58 es estirado hacia abajo alrededor del pistón de aire cilíndrico 60. Aunque el diámetro exterior del pistón de aire 60 puede ser de la misma magnitud que el diámetro de la abertura de la boquilla anular 56, tal como está representado en la FIG. 1 y FIG. 2B, el producto anular extruido 58 se puede estirar hacia abajo (es decir, mientras permanece fundido, el producto extruido 58 puede experimentar una reducción del diámetro, también denominada "estrechamiento") si el diámetro exterior del pistón de aire 60 es menor que la abertura de la boquilla anular 56. El grado de estrechamiento del producto anular extruido 58 está limitado por el diámetro exterior del pistón de aire 60, tal como está ilustrado en la FIG. 2A. El estrechamiento del producto extruido 58 se intensifica estirándolo hacia abajo a una velocidad superior a la velocidad con que el polímero fundido sale de la boquilla anular 56. La tracción hacia abajo del producto anular extruido 58 genera una tensión que da como resultado un proceso más estable. Este aumento de la estabilidad del proceso proporciona mayor uniformidad a la anchura y al espesor del producto anular extruido 58 y mejora la procesabilidad posterior, porque las diversas operaciones del proceso se llevan a cabo sobre un producto anular extruido 58 más uniforme. Además esta mayor uniformidad del producto anular extruido 58 da como resultado unas características de producto más regulares, por ejemplo una resistencia al impacto, una contracción, unas propiedades ópticas, etc. más homogéneas. El producto anular extruido 58 se puede estrechar hacia abajo de modo que su diámetro interior (es decir, al enfriarlo) disminuya al menos en un 10%, al menos en un 20%, al menos en un 30%, al menos en un 40%, o incluso al menos en un 50% en comparación con su diámetro en el punto por donde sale de la boquilla anular 56.

Alternativamente el producto extruido se puede sostener para impedir que se estreche a la salida de la boquilla, tal como está representado en FIG. 1 y FIG. 2B. En el proceso ilustrado en las FIGs. 1 y 2B el pistón de aire 60 está colocado sobre un tubo hueco 62 que atraviesa la boquilla 56 y el centro hueco del pistón de aire 60. El pistón de aire 60 tiene un diámetro exterior suficientemente grande para aguantar el producto anular extruido 58 y evitar que se estreche apreciablemente a la salida de la boquilla anular 56. La superficie externa del pistón de aire 60 se deja rugosa con papel de lija del 80. El pistón de aire 60 tiene en la parte superior una brida 64 que está atornillada a la superficie inferior de la boquilla 56.

Cuando está en uso, la línea de aire 68 suministra aire frío comprimido a una cámara interior del pistón de aire 60. El aire introducido en el pistón de aire 60 puede tener una temperatura de 7,2°C (45°F) hasta 26,7°C (80°F), sobre todo de 15,6°C (60°F) aproximadamente. Al principio el aire comprimido suministrado al pistón de aire 60 por la línea 68 fluye hacia la cámara interior del pistón de aire 60 y luego sale radialmente, atravesando los múltiples orificios 76, hacia la superficie interior 86 del producto anular extruido 58. Los orificios 76 tienen preferiblemente un diámetro aproximado de 0,0762 cm (0,030 pulgadas) y están espaciados preferiblemente de modo uniforme por la superficie del pistón de aire 60. Cada orificio 76 está a una distancia aproximada de 1,430 cm (0,563 pulgadas) del orificio más próximo, según un patrón en que cada orificio 76 está rodeado por un máximo de otros 6 orificios 76.

Poco después de su salida de la boquilla 56, el producto anular extruido 58 en movimiento descendente es enfriado rápidamente al entrar en contacto con una corriente anular 80 de agua fría emitida por una rendija que hay en el anillo de agua 78. La rendija del anillo de agua 78 puede tener una anchura aproximada de 0,05 a 1,27 cm (0,02 a 5,0 pulgadas), o de 0,076 a 0,76 cm (0,03 a 0,3 pulgadas), o de 0,127 a 0,64 cm (0,05 a 0,25 pulgadas), o de 0,18 a 0,41 cm (0,07 a 0,16 pulgadas). La corriente anular 80 entra en contacto con la superficie exterior 88 del producto anular extruido 58 y baja por ella formando una cascada de agua 82. La corriente anular 80 entra en contacto con la superficie exterior 88 del producto anular extruido 58 a una distancia de 0,25 a 20,3 cm (0,1 a 8 pulgadas) desde la boquilla anular o en un tramo de 1,27 hasta 12,7 cm (0,5 hasta 5 pulgadas); o en un tramo de 1,27 hasta 7,62 cm (0,5 hasta 3 pulgadas), o en un tramo de 2,54 hasta 7,62 cm (1 hasta 3 pulgadas).

La corriente anular 80 de agua fría, que forma la cascada de agua 82, extrae rápidamente calor del producto anular extruido 58 y enfría enseguida (es decir, solidifica) los polímeros que constituyen el producto anular extruido 58. De hecho la corriente anular 80 y la cascada de agua 82 extraen tan rápidamente calor del producto anular extruido 58 que la poliamida semicristalina contenida en el producto anular extruido 58 solidifica antes de pueda cristalizar en gran medida. Se ha visto que el enfriamiento es tan rápido que la poliamida semicristalina contenida en el producto anular extruido 58 se congela en un estado en el cual se orienta con mayor facilidad para producir un film termo-retractilable.

Aunque la corriente anular 80 y la cascada de agua 82 son las fuentes principales de enfriamiento rápido del producto anular extruido 58, el aire frío emitido por el pistón 60 también sirve para refrigerar desde el interior el producto anular extruido 58. Sin embargo el propósito principal del aire emitido por el pistón 60 es el de proporcionar una ligera presión sobreatmosférica dentro del producto anular extruido 58, a fin de evitar su colapso al entrar en contacto con la corriente anular 80 de agua fría y la cascada de agua 82 resultante. El aire frío emitido a través de los orificios 76 del pistón 60 sale hacia el resquicio 90 que queda entre la superficie exterior 84 del pistón de aire 60 y la superficie interior 86 del producto anular extruido 58. El resquicio 90 suele tener una anchura aproximada de 0,0254 hasta 12,7 mm (0,001 hasta 0,5 pulgadas), con mayor frecuencia de 0,0254 hasta 1,27 mm (0,001 hasta 0,05 pulgadas). El flujo de aire frío emitido por los orificios 76 desciende hacia el extremo abierto 92 del tubo hueco 62 y luego sube por él y es evacuado al exterior a través del centro abierto de la boquilla 56.

El producto anular extruido 58 y la cascada de agua 82 bajan hasta los rodillos tensores 93. El agua de la cascada 82 cae en el recipiente colector 91 y luego se recicla mediante bomba, pasando por unos refrigerantes 89, hacia el anillo de agua 56.

Al pasar entre los rodillos tensores 93 la forma inflada del producto anular extruido 58 se convierte en una forma plana. El producto anular extruido resultante, reconfigurado en forma plana 94, se enrolla luego en una bobina (no representada). Opcionalmente el producto anular extruido reconfigurado en forma plana 94 se puede hacer pasar a través de una cámara acorazada de irradiación 96 rodeada por un blindaje 98, en la cual el producto anular extruido 94 se irradia con electrones de alta energía (es decir, con radiación ionizante) procedentes de un acelerador con transformador de núcleo de hierro 100. El producto anular extruido 94 puede ser guiado a través de la cámara de irradiación 96 por unos rodillos 102. Preferiblemente el nivel de irradiación del producto anular extruido plano 94 es de unos 2 a 10 megarrads (en lo sucesivo "MR"), tras lo cual el producto anular extruido plano 94 se enrolla en la bobina 95 como producto anular extruido plano irradiado 104.

En la segunda etapa del proceso el producto anular extruido plano irradiado y bobinado 104 se desenrolla y se hace pasar directamente mediante rodillos guía 106 por agua caliente 108 (sumergido en ella) que contiene la cuba 101. La temperatura del agua caliente 108 puede ser aproximadamente de 51,7°C (125°F) hasta 100°C (212°F), de 54,4°C (130°F) hasta 98,8°C (210°F), de 54,4°C (130°F) hasta 82,2°C (180°F), de 71,1°C (160°F) hasta 87,8°C (190°F), de 62,8°C (145°F) hasta 79,4°C (175°F), de 65,6°C (150°F) hasta 76,7°C (170°F), pero preferiblemente se mantiene a una temperatura aproximada de 79,4°C (175°F). El producto anular extruido 104 permanece sumergido en agua caliente 108 durante un periodo de unos 0,25 hasta 80 segundos, o de 1 hasta 40 segundos, o de 2 hasta 10 segundos, o de 3 hasta 7 segundos, o de 0,5 hasta 4 segundos, o de 1 hasta 3 segundos. Es preferible sumergir el producto anular extruido 104 en agua caliente 108 el mínimo tiempo necesario para que alcance la temperatura deseada de orientación biaxial en estado sólido.

Al salir del agua caliente 108 el producto anular extruido 104 pasa por una serie de rodillos tensores inferiores 110 y atraviesa un anillo de aire 112, empujado hacia arriba por una serie de rodillos tensores superiores 116. El anillo de aire 112 es alimentado con aire comprimido frío a una temperatura aproximada de 7,2°C (45°F) hasta 32,2°C (90°F), o de -1,1°C (30°F) hasta 48,9°C (120°F), o a una temperatura de 15,6°C (60°F) aproximadamente. El aire frío es suministrado al anillo de aire 112 por varias líneas que aportan respectivamente aire frío a una presión de hasta 1,03 MPa (150 psi).

Al salir de los rodillos tensores inferiores 110 el producto anular extruido 104 es orientado en estado sólido, tanto en la dirección de máquina como en dirección transversal, a medida que sube y pasa alrededor de una burbuja de aire atrapada 114 hacia los rodillos tensores superiores 116. La velocidad periférica de los rodillos tensores superiores 116 es mayor que la de los rodillos tensores inferiores 110. La orientación en estado sólido tensa el producto anular

extruido 104 tanto en la dirección de máquina como en dirección transversal, dando como resultado la formación de un film termorretractilable orientado biaxialmente 118.

La FIG. 3 ofrece un corte ampliado y detallado del producto anular extruido 104 en el punto del proceso en que el producto extruido 104 atraviesa el anillo de aire 112. El anillo de aire 112 es un ensamblaje de un anillo superior 111 con un anillo inferior formado por una tapa 113 atornillada a una placa 115 y una pieza insertada permeable al aire 117 que puede diseñarse de metal sinterizado, por ejemplo de bronce sinterizado. Otro anillo de aire con la misma capacidad de funcionamiento que el bronce sinterizado es una pieza como, por ejemplo, el inserto de anillo de aire microperforado de la firma Future Design, Inc, en 5369 Maingate Drive, Mississauga, Ontario, Canada LW4 1G6 (dirección web: www.saturn2.com). Los insertos de anillo de aire, tanto de bronce sinterizado como microperforados, son microporosos gracias al diseño del metal sinterizado o a los orificios microperforados (de diámetro comprendido en el intervalo de 0,05 a 0,51 mm (0,002 a 0,02 pulgadas) o de 0,13 a 0,25 mm (0,005 a 0,01 pulgadas)).

El aire comprimido (a 0,14 hasta 1,03 MPa (20 hasta 150 psi)) que atraviesa el inserto poroso 117 llega a la cámara 119 por las líneas de aire 121. El aire comprimido de la cámara 119 entra por la abertura 123 y sale hacia abajo rodeando el exterior del producto extruido 104. La corriente de aire bajando alrededor del producto extruido 104 tira la burbuja de aire atrapada 114 hacia abajo, evitando que suba y reviente el film orientado 118. Al mismo tiempo una soplante insufla aire por el espacio que hay entre la placa 115 y el anillo superior 111. Este aire pasa entre el borde interno 125 del anillo superior 111 y la superficie cóncava exterior 127 de la placa 115, y sale fuera del anillo de aire 112 rodeando el producto extruido 104 que está siendo orientado. Esta segunda corriente de aire asciende y pasa alrededor del producto extruido 104 para empujar la burbuja atrapada 114 hacia arriba, evitando que baje hacia el anillo de aire y avance hasta los rodillos tensores inferiores 110, lo cual sería igualmente problemático para la continuación del proceso. De este modo el anillo de aire 112 proporciona corrientes de aire contrapuestas para estabilizar la posición inferior de la burbuja atrapada 114. En la FIG. 3 también se puede ver que, mientras está siendo orientado para producir el film termorretractilable 118, el producto extruido 104 se adelgaza desde el grosor inicial de la cinta hasta el espesor del film terminado.

Como resultado de la tensión transversal y de la tracción longitudinal del producto anular extruido 104 se obtiene un film termorretractilable 118, irradiado y orientado biaxialmente. El film termorretractilable 118, en estado sólido, se ha estirado en dirección longitudinal y se ha tensado en dirección transversal según una relación total de orientación (es decir $L + T$) de 1:2 hasta 1:20, o de 1:2,5 hasta 1:16, o de 1:4 hasta 1:14, o de 1:9 aproximadamente. El resultado es un film termorretractilable orientado biaxialmente.

Al acercarse a los rodillos tensores superiores 116 el film anular termorretractilable 118 es aplanado por los rodillos 120 y luego pasa entre los rodillos tensores superiores 116. Después el film termorretractilable 118 avanza guiado por los rodillos 122 y es enrollado por un rodillo devanador 124. El rodillo guía apoya el bobinado. Aunque no están representados, entre los rodillos tensores 116 y el rodillo devanador 124 se pueden instalar opcionalmente rodillos de templado y refrigeración.

En la magnitud y en la facilidad de orientación del producto anular extruido 104 en estado sólido influyen de manera significativa varios factores. Una proporción bastante alta de poliamida semicristalina en el producto anular extruido dificulta su orientación en estado sólido. Sin embargo el proceso arriba descrito ofrece varias características que mejoran de manera importante la capacidad de orientación de dicho producto anular extruido. El primer factor es el enfriamiento rápido del producto anular extruido a la salida de la boquilla. Un segundo factor es la temperatura relativamente baja del agua caliente 108. Un tercer factor es el tiempo de inmersión relativamente bajo del producto anular extruido 104 en agua caliente 108. Un cuarto factor es el enfriamiento bastante rápido mediante el anillo de aire 112 del producto anular extruido calentado 104 cuando sale del agua caliente 108. El enfriamiento rápido, el recalentamiento a una temperatura relativamente baja durante poco tiempo y la rápida refrigeración a la salida del baño de agua favorecen en conjunto la magnitud y la facilidad de orientación en estado sólido. También ayudan a rebajar la temperatura a la cual tiene lugar la orientación en estado sólido. La disminución de la temperatura a la cual tiene lugar la orientación en estado sólido produce un film que es termorretractilable a una temperatura más baja. Una menor temperatura de contracción es ventajosa para envasar productos termosensibles, porque se necesita menos calor para retractilar el film sobre el producto y así se obtiene un envasado hermético de aspecto atractivo al exponer el producto termosensible a menos calor durante la contracción térmica del film alrededor del producto.

Se cree que cada uno de los cuatro factores afecta a la cristalización de la poliamida semicristalina, facilitando la orientación en estado sólido del producto extruido. Se ha comprobado que este proceso también produce un film termorretractilable que tiene contracción libre total a 85°C (185°F) junto con poco velo y elevada transparencia, a pesar de la presencia de una alta proporción de poliamida semicristalina en el film termorretractilable resultante 116.

La FIG. 4 muestra un proceso de una sola etapa para elaborar el film termorretractilable. En el proceso de la FIG. 4 todo el equipamiento y todos los pasos son los mismos que en el proceso en dos etapas de la FIG. 1, exceptuando que el producto anular extruido 104 no se enrolla tras la irradiación y no está bobinado antes de la orientación en estado sólido. En cambio el producto anular extruido 104 sale de la cámara de irradiación 96 y directamente se envía al baño de agua caliente 108. Por lo demás todos los componentes del proceso representado en la FIG. 4 se corresponden con los componentes arriba descritos con referencia a las FIGs. 1, 2 y 3. Aunque no se representan,

entre los rodillos tensores 116 y el rodillo devanador 124 se pueden instalar opcionalmente rodillos de templado y refrigeración.

La FIG. 5 representa un proceso de dos etapas para producir un film termorretractilable revestido por extrusión. En el proceso de la FIG. 5 todo el equipamiento y todos los pasos son iguales a los del proceso en dos etapas descrito anteriormente e ilustrado en las FIGs. 1, 2 y 3, exceptuando que el producto anular extruido 58 sirve de substrato sobre el cual se aplica por extrusión una o más capas adicionales, dando como resultado un film revestido con una o varias capas.

Más concretamente, tras la irradiación opcional del producto anular extruido 58 (es decir, el substrato anular 58) el producto anular extruido irradiado 94 (es decir, el substrato anular irradiado 94) se dirige en forma aplanaada a los rodillos tensores 130. Inmediatamente después de los rodillos tensores 130, el substrato anular irradiado 94 se reconfigura de la forma plana a la redonda haciéndolo pasar alrededor de la burbuja de aire atrapada 132, la cual se extiende desde los rodillos tensores 130 hasta los rodillos tensores 134. El substrato anular redondo 94 resultante se hace pasar luego a través de la cámara de vacío 136 y a continuación a través de la boquilla de revestimiento por extrusión 138, que extruye la capa 140 sobre la superficie exterior del substrato anular redondo 94 y alrededor de la misma, dando como resultado un producto extruido redondo revestido 142 que seguidamente se hace pasar a través de un segundo anillo de agua 144 que lo enfriá y después avanza entre los rodillos tensores 134, donde el producto extruido redondo revestido 142 es aplanado y enrollado en la bobina 146. El segundo anillo de agua 144 se puede situar aproximadamente a 2,54 hasta 15,2 cm (1 hasta 6 pulgadas) más abajo de la boquilla de extrusión 138, o aproximadamente 5,08 hasta 12,7 cm (2 hasta 5 pulgadas) más abajo de la boquilla de extrusión 138. El segundo anillo de agua 144 emite una corriente de agua fría (p.ej. a 7,2°C, no representada) sobre la superficie exterior de la cinta revestida por extrusión 142, a fin de enfriar rápidamente las capas calientes del revestimiento, en concreto para retardar la cristalización de la poliamida semicristalina presente en cualquiera de las capas del revestimiento o del substrato.

El producto anular extruido 94 no se estira de manera importante (ni longitudinal ni transversalmente) cuando se dirige alrededor de la burbuja de aire atrapada 132. La velocidad periférica de los rodillos tensores inferiores 134 es casi la misma que la velocidad periférica de los rodillos tensores superiores 130. Además el producto anular extruido 94 solo se infla lo suficiente para obtener un tubo básicamente circular, sin orientación transversal importante, es decir sin tensión transversal. Otros detalles de la etapa de revestimiento arriba descrita son en general como los que están publicados en la patente U.S. nº 4,278,738, de BRAX y otros, anteriormente citada. Por lo demás todos los componentes enumerados del proceso ilustrado en la FIG. 5 se corresponden con los componentes arriba descritos con referencia a las FIGs. 1, 2 y 3.

En la segunda etapa del proceso en dos etapas de la FIG. 5 el rollo 146 se traslada a un lugar para llevar a cabo la orientación en estado sólido y ahí se desenrolla para que el producto extruido irradiado 94 pase a través de agua caliente 108 y luego sea orientado biaxialmente (y opcionalmente templado) del mismo modo representado en las FIGs. 1, 2 y 3. Aunque no están representados, entre los rodillos tensores 116 y el rodillo devanador 124 se pueden instalar opcionalmente rodillos de templado y refrigeración.

La FIG. 6 es una representación esquemática de una bolsa plana termorretractilable 160 sellada por el extremo, que está hecha del film termorretractilable. La FIG. 7 es un corte transversal de la bolsa 160 tomado por la línea 7-7 de la FIG. 6. Contemplando ambas FIGs. 6 y 7, la bolsa 160 está formada por el film 162, el borde superior 164 abierto, un primer borde lateral 166, un segundo borde lateral 168, el borde inferior 170 y el sellado del extremo 172.

Las FIGs. 8 y 9 ilustran conjuntamente una bolsa plana termorretractilable 180 sellada por los lados, que está hecha del film termorretractilable. La FIG. 9 es un corte transversal de la bolsa 180 tomado por la línea 9-9 de la FIG. 8. Contemplando ambas FIGs. 8 y 9, la bolsa sellada por los lados 180 está hecha del film 182 que está termosellado consigo mismo. La bolsa sellada por los lados 180 tiene el borde superior 184 abierto, el borde inferior 190, un primer sellado lateral 192 y un segundo sellado lateral 194.

Aunque no está representado, un saco termorretractilable se puede elaborar con dos piezas de film separadas. A diferencia de las bolsas selladas por el extremo y por los lados arriba descritas, el saco se hace termosellando entre sí dos piezas de film separadas y queda con un tope abierto, un primer sellado lateral, un segundo sellado lateral y la base sellada.

De no indicarse lo contrario, en todos los ejemplos siguientes el producto extruido tiene que ser (o fue) enfriado con un anillo de agua que vertía un flujo de agua sobre el producto extruido, cayendo en cascada por el mismo. En estos ejemplos aproximadamente el 100% de agua proyectada por el anillo entra (o entró) en contacto con el producto extruido y cae (o cayó) en cascada por el mismo en un trecho de al menos 24 pulgadas.

Resinas utilizadas en los ejemplos

A no ser que se indique otra cosa, en la siguiente lista están identificadas las diversas resinas empleadas en los ejemplos 1-65 descritos a continuación. Los ejemplos 66-76 tienen tablas adicionales que designan las resinas ahí empleadas.

ES 2 553 560 T3

Código de resina	Marca comercial	Nombre genérico de la resina {información adicional}	Densidad (g/cc)	Índice de fusión (dg/min)	Proveedor
IONÓMERO	Surlyn® AM7927	Copolímero de etileno/ácido metacrílico neutralizado con cinc + poliamida	0,980	11,5	DuPont
SSPE 1	Affinity® 1280G	Copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina	0,900	6,0	Dow
SSPE 2	Affinity® 1880G	Copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina	0,900	3,0	Dow
SSPE 3	Affinity® EG 8150G	Copolímero homogéneo de etileno/octeno	0,868	0,5	Dow
SSPE 4	Affinity® EG 8100G	Copolímero homogéneo de etileno/octeno	0,870	0,99	Dow
SSPE 5	Marflex® D143LP	Copolímero homogéneo de etileno/hexeno	0,916	1,3	Chevron Phillips Chemical
VLDPE 1	Exceed® 1012	Polietileno de muy baja densidad	0,912	1,0	Exxon Mobil
VLDPE 2	XUS 61520.15L	Polietileno de muy baja densidad	0,903	0,5	Dow
VLDPE 3	Attane® 4203	Polietileno de muy baja densidad	0,905	0,80	Dow
VLDPE 4	Attane® 4404G	Polietileno de muy baja densidad	0,904	3,91	Dow
VLDPE 5	Rexell® V3401	Polietileno de muy baja densidad	0,915	6,6	Huntsman
VLDPE 6	ECD 364	VLDPE (copolímero de etileno/hexeno)	0,912	1,0	Exxon Mobil
LLDPE 1	Dowlex® 2045.03	Polietileno lineal de baja densidad	0,920	1,0	Dow
LLDPE 2	Ingenia® 1062	Polietileno lineal de baja densidad con cera amídica	0,92	2	Ingenia Polymers
LLDPE 3	Exceed® 4518	Polietileno lineal de baja densidad	0,918	4,5	Exxon Mobil
LMDPE 1	Dowlex® 2037	Copolímero heterogéneo de etileno/octeno	0,935	2,5	Dow

ES 2 553 560 T3

(continuación)

Código de resina	Marca comercial	Nombre genérico de la resina {información adicional}	Densidad (g/cc)	Índice de fusión (dg/min)	Proveedor
PBTYL	PB8640M	Polibutileno	0,908	1,0	Basel Polyolefins
MA-LLD 1	Tymor® 1203	Polietileno modificado con anhídrido maleico {mezclado con polietileno lineal de baja densidad}	0,906	1,7	Rohm & Haas
MA-LLD 2	PX 3227	Polietileno modificado con anhídrido maleico {mezclado con polietileno lineal de baja densidad}	0,913	1,7	Equistar Division of Lyondell
MA-EVA 1	Plexar® PX1007	Copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico	0,930	3,2	Equistar Division of Lyondell
MA-EVA 2	Bynel® 3861	Copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico	0,980	2,0	DuPont
MA-EMA	Bynel® 2174	Copolímero de etileno/acrilato de metilo modificado con anhídrido maleico	0,931	2,8	DuPont
Nylon 1	Ultramid® B40	Poliamida 6	1,13	---	BASF
Nylon 2	Selar® 3426	Poliamida amorfa	1,19	---	DuPont
Nylon 3	Ultramid® B50	Poliamida 6	1,13	---	BASF
Nylon 4	Grilon® CF6S	Poliamida 6/12	1,05	5,75	EMS-Grivory
Nylon 5	Grilon® CR9	Poliamida 6/12	1,12	---	EMS-Grivory
Nylon 6	Grilon® BM13 SBGX	Poliamida 6/69	1,09	---	EMS-Grivory
Nylon 7	Ultramid® C40 L01	Poliamida 6/66	1,12	---	BASF
Nylon 8	Pebax® mP1878	Poliamida	1,14	---	Arkema
Nylon 9	Ultramid® B40LN01	Poliamida 6	1,14	---	BASF
Nylon 10	Grivory® HB5299 Natural	Poliamida MXD6/MXDI	1,2	50,0	EMS-Grivory
Nylon 11	MXD6 S6121	Poliamida MXD6	1,22	0,5	Mitsubishi Polyester
Nylon 12	Ultramid® C33 01	Poliamida 6/66	1,13	---	BASF
Nylon 13	Grivory® G21 Natural	Poliamida amorfa	1,18	---	EMS-Grivory
Nylon 14	Vydyne® 65A	Poliamida 66	1,14	---	Solutia
Nylon 15	Ultramid® B40LN01	Poliamida 6	1,14	---	BASF
Nylon 16	Grilon® BM 20 SBG Natural	Poliamida 66/610	1,09	---	EMS-Grivory

(continuación)

Código de resina	Marca comercial	Nombre genérico de la resina {información adicional}	Densidad (g/cc)	Índice de fusión (dg/min)	Proveedor
Nylon 17	Ultramid® B3301	Poliamida 6	1,14	---	BASF
Nylon 18	UBE 6434B	Copolímero de poliamida 6/66/12	1,14	---	UBE
Nylon 19	MXD6 S6011	Poliamida MXD6	1,22	2	Mitsubishi Polyester
PET	PET12822	Polietilen tereftalato	1,40	---	Eastman Chemical
PETG	PETG 6763	Polietilen tereftalato/glicol	1,27	2,8	Eastman Chemical
EVA 1	Escorene® LD 713.93	Copolímero de etileno/acetato de vinilo (14,4% de VA)	0,933	3,5	Exxon Mobil
EVA 2	PE 1651	Copolímero de etileno/acetato de vinilo (6,5% de VA)	0,928	0,5	Huntsman
EVA 3	Elvax® 3128	Copolímero de etileno/acetato de vinilo (8,9% de VA)	0,928	2,0	Exxon Mobil
EVA 4	Escorene® LD 761.36	Copolímero de etileno/acetato de vinilo (26,7% de VA)	0,950	5,75	Exxon Mobil
EVA 5	Escorene® LD 705.MJ	Copolímero de etileno/acetato de vinilo (12,8% de VA)	0,935	0,4	Exxon Mobil
EMA 1	EVAC SP 1305	Copolímero de etileno/acrilato de metilo	0,944	2	Eastman Chemical
PU-A	Purethane® A-1078 CVAC y C-CAT 104	Mezcla bicomponente de poliuretano sin disolvente (adhesivo)	1,03	---	Ashland Chemical
EVOH 1	Eval® LCE105A	Copolímero de etileno/acetato de vinilo saponificado {44% molar de etileno}	1,14	5,5	Evalca/Kuraray
EVOH 2	EVAL® L171B	Copolímero de etileno/acetato de vinilo hidrolizado (EVOH con 27% molar de etileno)	1,20	3,9	Evalca/Kuraray
PVdC	Saran® 806	Copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo	1,69	---	Dow
ELAS 1	Kraton® G 1657	Elastómero de estireno-butadieno	---	---	Kraton Polymers
ELAS 2	Kraton® FG1901X	Copolímero de estireno	1,01	2,0	Kraton Polymers
STBL 1	NA 189	Estabilizante basado en yoduro de cobre	1,13	---	Solutia
AB&S	Grilon® MB 3361 FS Natural	Agente antibloqueo y deslizante en poliamida 6	1,14	---	EMS-Grivory
SLIP	MB50-11	Polidimetilsiloxano en poliamida 6	1,05	---	Dow Corning

Ejemplo 1

5

Se produjo un film multicapa termorretractilable coextruido empleando el aparato y el proceso descrito arriba en la FIG. 1. El film multicapa tenía un total de 7 capas dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

10

Ejemplo 1

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 1	MA-LLD1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	MA-LLD1	VLDPE 1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,127 mm (5 milipulgadas)

- 5 El producto extruido se moldeó partiendo de una boquilla anular (de 12,7 cm de diámetro), sobre un pistón de aire y se enfrió rápidamente con agua a 7,2°C vertida desde un anillo de agua colocado a unos 57 mm por debajo de la boquilla. El pistón de aire tenía un diámetro exterior de 8 cm y una longitud de 32 cm, y emitía aire frío (15,6°C) a través de unos orificios de 0,762 mm de diámetro repartidos por la superficie cilíndrica del pistón y espaciados entre sí a una distancia de 14,3 mm, y dispuestos según un patrón en que cada uno estaba rodeado de otros 6 orificios. El flujo de aire a través de los orificios sostenía el film (para que no se colapsara) y lo enfriaba desde dentro, es decir, ayudaba a "congelar" el nylon rápidamente para minimizar su cristalización. La presión entre el pistón de aire y el film fue ligeramente superior a la atmosférica (es decir, unos 780 mm Hg). El aire frío se bombeó al pistón hueco para salir a través de los orificios y luego fluir en sentido descendente por debajo del pistón y subir hacia fuera por una abertura en el centro del pistón de aire.
- 10
- 15 Aunque el pistón de aire ayudó a congelar el nylon para minimizar la formación de cristales, la mayor parte del calor del producto extruido se eliminó por contacto con el agua fría (7,2°C) vertida por el anillo de agua que estaba situado a unos 57 mm por debajo de la boquilla anular. La cinta resultante sin irradiar, ya enfriada, se enrolló en una bobina y se trasladó a otro sitio para su orientación en estado sólido. La cinta fría se desenrolló de la bobina y se hizo pasar por un baño caliente a una temperatura de 82°C. El periodo de permanencia de la cinta en el baño caliente fue de 2 segundos, tras lo cual la cinta calentada se dirigió inmediatamente a través de una serie inferior de rodillos tensores seguida de una serie superior de rodillos tensores, distanciadas unos 1,8 metros entre sí. Entre las series superior e inferior de rodillos tensores la cinta estuvo sometida a orientación biaxial en estado sólido. La orientación se produjo inflando la cinta con una burbuja de aire atrapada entre dichas series de rodillos tensores, es decir, pasando el producto extruido recalentado por encima de la una burbuja de aire atrapada y estirándolo al mismo tiempo en su dirección longitudinal. Se consiguió una orientación adicional haciendo girar la serie inferior de rodillos tensores a una velocidad periférica de 15 metros por minuto y la serie superior de rodillos tensores a una velocidad periférica de 42 metros por minuto. El resultado fue una orientación 2,6X en dirección transversal y 3,0X en dirección de máquina, con una orientación biaxial de 7,8X en total. El film termorretractilable resultante tenía un espesor total de 0,10 mm (3,9 milipulgadas). La tabla siguiente indica los valores de varias propiedades del film del ejemplo 1.
- 20
- 25
- 30

Film del ejemplo nº	% de contracción libre a 85°C (185°F) (L+T)	Transparencia (%)	Velo (%)	Brillo (%)
1	40	50,2	2,8	87

Como puede verse en la tabla anterior el film del ejemplo 1 mostró poco velo y elevada transparencia. En el film del ejemplo 1 el porcentaje de transparencia fue superior o igual a 5,33 (%de velo) – 31,5.

35 Ejemplo 2

- El film del ejemplo 2 se preparó de manera similar a la elaboración del film del ejemplo 1, arriba descrito. El film del ejemplo 2 también tenía un total de 7 capas, dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:
- 40

Ejemplo 2

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
LLDPE 3	MA-LLD2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	MA-LLD2	LLDPE 3
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,127 mm (5 milipulgadas)

- 45 En general el proceso de elaboración del film del ejemplo 2 se llevó a cabo como el de la producción del film del ejemplo 1. Más detalladamente, se usaron los parámetros siguientes:

Diámetro de boquilla	12,7 cm	Espesor total del producto extruido	0,483 mm (19 milipulgadas)
Diámetro exterior del pistón de aire	8 cm	Longitud del pistón de aire	32 cm
Temperatura del aire emitido por el pistón	15,6°C	Diámetro de orificio del pistón de aire	0,762 mm
Distancia entre orificios del pistón de aire	14,3 mm	Posición del anillo de agua	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del agua emitida por el anillo	7,2°C	Posición de contacto del agua con el producto extruido	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del baño caliente	83°C	Tiempo de inmersión en el baño caliente	2,5 segundos
Distancia entre los rodillos tensores superiores e inferiores	1,9 metros	Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	15,8 m/min
Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	51,8 m/min	Factor de orientación en la dirección de máquina	2,4X
Factor de orientación en dirección transversal	3,3X	Orientación biaxial total	7,9X
Espesor total del film termorretractilable	0,06 mm (2,3 milipulgadas)	Número de rodillos de templado	4
Diámetro de los rodillos de templado	15,2 cm (6 pulgadas)	Grado de envoltura alrededor de cada rodillo de templado	120 grados
Temperatura superficial de los rodillos de templado	57°C	Velocidad periférica de los rodillos de templado	51 m/min

El film del ejemplo 2 tenía un espesor total de 0,06 mm (2,35 milipulgadas) y mostró un veo de 23,6 por ciento, una transparencia del 5,8 por ciento, un brillo del 34 por ciento y una contracción libre total a 85°C (185°F) del 34% en dirección longitudinal (es decir, la dirección de máquina) y del 30% en dirección transversal. Aunque el film se había enfriado, recalentado y orientado de manera similar a la producción del film del ejemplo 1, mostró unas propiedades ópticas bastante malas porque las capas externas del film estaban formadas al 100% de LLDPE3, de 0,918 g/cm³ de densidad. Se cree que la densidad relativamente elevada de esta capa polimérica externa es la causa de las malas características ópticas que muestra el film del ejemplo 2.

Ejemplo 3

El film del ejemplo 3 se preparó de manera similar a la elaboración del film del ejemplo 2, arriba descrito. El film del ejemplo 3 también tenía un total de 7 capas, dispuestas en el siguiente orden, con el espesor pretendido de cada capa de la cinta (es decir el espesor pretendido de cada capa de la cinta, usando el diseño de proceso implantado) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

Ejemplo 3

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
LLDPE 2	MA-LLD1	90% Nylon 3 10% Nylon 2	EVOH 1	90% Nylon 3 10% Nylon 2	MA-LLD1	LLDPE 2
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,127 mm (5 milipulgadas)

El film termorretractilable del ejemplo 3 se produjo en tres espesores predeterminados: 0,063 mm (2,5 milipulgadas), 0,076 mm (3,0 milipulgadas) y 0,09 mm (3,5 milipulgadas). Los parámetros utilizados en la producción del film del ejemplo 3 fueron como los indicados en la tabla de parámetros del ejemplo 2, exceptuando lo siguiente:

Espesor total del producto extruido	0,584 mm (23 milipulgadas)	Temperatura del baño caliente	76°C
Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	12,8 m/min	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	36,6 m/min
Factor de orientación en dirección transversal	2,8X	Factor de orientación en dirección longitudinal	2,9X
Orientación biaxial total	8,1X	Espesor total del film termorretractilable (es decir de uno de los tres films producidos)	0,084 mm (3,3 milipulgadas)
Velocidad periférica de los rodillos de templado	34,4 m/min		

Aunque no se midió el velo y la transparencia de los films termorretractilables producidos en el ejemplo 3, su aspecto era poco velado y muy transparente, es decir con velo bastante bajo y lo suficientemente transparente para que la medición de la transparencia resultara superior o igual a 5,33 (%de velo) – 31,5. Se dejó que el film se relajara y arrugara con el tiempo, sin poder medir el velo ni la transparencia porque el arrugado interfería en cualquier intento de medir estos valores ópticos.

Ejemplo comparativo 1

El film del ejemplo comparativo 1 se elaboró de manera similar a la preparación del film de los ejemplos 1-3, pero empleando un proceso de revestimiento por extrusión como el arriba descrito y representado en la FIG. 5. La capa de sellado, la capa central de substrato y la primera capa ligante se coextruyeron como "substrato" y a continuación se irradiaron, tras lo cual la capa de barrera, la segunda capa ligante, la capa central de revestimiento y las capas externas se aplicaron por extrusión sobre el substrato. El film del ejemplo comparativo 1 también tenía un total de 7 capas, dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

Ejemplo comparativo 1

Sellante	Central de substrato	Ligante	Barrera	Ligante	Central de revestimiento	Exterior
90% SSPE1 10% LLDPE2	80% VLDPE2 20% VLDPE1	EVA 1	PVdC	EVA 1	80% VLDPE2 20% VLDPE1	80% SSPE2 20% LLDPE1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,356 mm (14 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,762 mm (3 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)

En la preparación del film del ejemplo comparativo 1 el anillo de agua se colocó aproximadamente a 102 mm por debajo de la boquilla y la temperatura del agua de refrigeración fue de 7,2°C. En la preparación del film del ejemplo comparativo 1 no se usó ningún pistón de aire por debajo de la boquilla. No hizo falta enfriar de manera sumamente rápida el producto extruido saliente de la boquilla, porque el film del ejemplo comparativo 1 era a base de etileno, es decir, no contenía poliamida semicristalina.

Luego la cinta revestida por extrusión, enfriada y parcialmente irradiada, se sumergió en un baño caliente a una temperatura de 93°C durante un periodo de 4 segundos y después la cinta blandida se orientó biaxialmente 3,4X en la dirección de máquina y 3,6X en la dirección transversal (orientación total 12,2X), aplicando el método de la burbuja atrapada. El film termorretractilable resultante tenía un espesor total de 0,69 mm (2,7 milipulgadas). Como el film era estable al enrollarlo en una bobina, no hubo necesidad de templarlo.

Ejemplo comparativo 2

El film del ejemplo comparativo 2 se coextruyó totalmente de manera similar a la preparación del film de los ejemplos 1-3. No obstante el film del ejemplo comparativo 2 se elaboró utilizando el anillo de agua tal como en el ejemplo comparativo 1 y no se usó ningún pistón de aire. El film del ejemplo comparativo 2 también tenía un total de 7 capas, dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

Ejemplo comparativo 2

Sellante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
LLDPE 3	VLDPE 3	MA-LLD2	EVOH	MA-LLD2	EVA2	VLDPE 4
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)

En la preparación del film del ejemplo comparativo 2 el anillo de agua se colocó aproximadamente a 100 mm por debajo de la boquilla y la temperatura del agua de refrigeración fue de 7,2°C. Al igual que en ejemplo comparativo 1, en el proceso de preparación del film del ejemplo comparativo 2 no hizo falta enfriar de manera sumamente rápida el producto extruido saliente de la boquilla, porque el film del ejemplo comparativo 2 estaba basado en etileno, es decir, no contenía poliamida semicristalina.

Luego la cinta coextruida y enfriada se sumergió en un baño caliente a una temperatura de 95°C durante un periodo de 4 segundos y después la cinta ablandada se orientó biaxialmente 3,0X en la dirección de máquina y 3,3X en la dirección transversal (orientación total 9,9X), aplicando el método de la burbuja atrapada. El film termorretractilable resultante dio un espesor total de 0,058 mm (2,3 milipulgadas). Como el film era estable al enrollarlo en una bobina, no hubo necesidad de templarlo.

Ejemplo comparativo 3 (bolsa con parche adherido)

El film de la bolsa de cuatro capas del ejemplo comparativo 3 se produjo mediante un proceso de revestimiento por extrusión, de manera similar a la preparación del film del ejemplo comparativo 1. La capa de sellado y la capa central de substrato se coextruyeron como "substrato" y luego se irradiaron, tras lo cual se le aplicó la capa de barrera y la capa de desgaste mediante una boquilla de revestimiento por extrusión. Al igual que en los dos anteriores ejemplos comparativos el anillo de agua se colocó aproximadamente a 100 mm por debajo de la boquilla y la temperatura del agua de enfriamiento fue de 7,2°C; tampoco se usó un pistón de aire. Los films del parche y de la bolsa tenían en conjunto un total de 8 capas (o de 9 capas, si cada una de las dos capas de 0,102 mm (4 milipulgadas) auto-soldadas entre sí se considera que es independiente y no una capa única de 0,203 mm (8 milipulgadas) como la señalada en la tabla siguiente), dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

Ejemplo comparativo 3: bolsa de parches con el film de bolsa adherido al film de parche (los espesores de capa del film representan el espesor de la cinta)

Film de bolsa Capa de sellado	Film de bolsa Capa central de substrato	Film de bolsa Capa de barrera	Film de bolsa Capa externa de desgaste	Adhesivo entre bolsa y parche	Film de parche Capa de desgaste y contracción	Film de parche Capa auto- soldada	Film de parche Capa de desgaste y contracción
VLDPE5	EVA4	PVdC	EVA4	PU-A	VLDPE5	EVA3	VLDPE5
0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,381 mm (15 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,178 mm (7 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,589 mm (22 milipulgadas)	0,203 mm (8 milipulgadas)	0,589 mm (22 milipulgadas)

Luego, la cinta formada por el film de bolsa de cuatro capas aplicadas por extrusión, enfriada e irradiada en parte, se sumergió en un baño caliente a una temperatura de 92°C durante un periodo de 4 segundos y después la cinta ablandada se orientó biaxialmente 3,4X en la dirección de máquina y 4,0X en la dirección transversal (orientación total 13,6X), aplicando el método de la burbuja atrapada. El film termorretractilable resultante dio un espesor total de 0,061 mm (2,4 milipulgadas). Como el film era estable al enrollarlo en una bobina, no hubo necesidad de templarlo. Este film termorretractilable de 0,061 mm (2,4 milipulgadas), de cuatro capas aplicadas por extrusión, se usó para elaborar una bolsa sellada por el extremo, a la cual se aplicó un film de parche multicapa.

El film de parche multicapa termorretractilable se preparó coextruyendo totalmente una cinta anular de dos capas, de 1,27 mm (50 milipulgadas) de espesor, que se orientó biaxialmente (3,7X en la dirección de máquina, 3,6X en la dirección transversal) y a continuación se autosoldó para formar un film de parche termorretractilable de tres capas, de 0,11 mm (4,5 milipulgadas). La cinta estaba compuesta por una capa externa de desgaste y capas de contracción de 100% de LLDPE4, y por una capa interna autosoldada de 100% de EVA3, tal como figura en la tabla anterior. El film del parche se preparó usando un proceso como el ilustrado en la FIG. 1, excepto que el anillo de agua estaba situado aproximadamente 110 mm por debajo de la boquilla y la temperatura del agua de enfriamiento era de 7,2°C.

Comparación del film del ejemplo 3 con los films de los ejemplos comparativos 1-3

El film del ejemplo 3 (a espesores totales de 0,063 mm (2,5 milipulgadas), 0,076 mm (3,0 milipulgadas) y 0,089 mm (3,5 milipulgadas)) y los films de los ejemplos comparativos 1, 2 y 3 se ensayaron para medir respectivamente la resistencia al impacto, la energía de ruptura y la contracción libre total a 185°F. Los resultados fueron los siguientes:

Film del	Espesor total (mm/milipulgadas, espesor deseado)	Impacto ITR (Newtons) (ASTM D 3763)	Energía de ruptura (Julios) (ASTM D 3763)	Contracción libre total (L+T a 85°C (185°F))
Ejemplo 3	0,063 / 2,5	432	5,5	62
Ejemplo 3	0,076 / 3,0	465	6,6	61
Ejemplo 3	0,089 / 3,5	489	7,5	65
Ejemplo comparativo 1	0,069 / 2,7	390	6,7	60
Ejemplo comparativo 2	0,058 / 2,3	169	1,9	56
Ejemplo comparativo 3 (bolsa de parches)	0,188 / 7,4	---	---	32

Estos resultados demuestran la mejora en la resistencia al impacto de los materiales según la presente invención respecto a films comparables basados en polietileno. Si bien la bolsa de parches dio la mayor resistencia al impacto, al menos era el doble de gruesa que las de los otros ejemplos y no mostró el alto nivel de contracción de los films a base de nylon del ejemplo 3.

Las bolsas selladas por el extremo se elaboraron a partir de los tres films preparados de acuerdo con el ejemplo 3, que figuran en la tabla anterior. También aquí, el primer film tenía un espesor de 0,063 mm (2,5 milipulgadas), el segundo un espesor de 0,076 mm (3,0 milipulgadas) y el tercer film un espesor de 0,089 mm (3,5 milipulgadas). Además se hicieron bolsas selladas por el extremo utilizando los films del ejemplo comparativo 1, así como una bolsa de parches utilizando el laminado de bolsa-parche del ejemplo comparativo 3.

Cincuenta bolsas selladas por el extremo, elaboradas con cada film, se ensayaron cargándolas primero con bolitas de nylon y colocadas en una caja, a fin de someterlas a una prueba de transporte pensada para simular el envío de producto envasado a través de los Estados Unidos en el remolque de un camión. Con cuatro horas en el dispositivo de ensayo se pretendía simular un viaje de doce horas por carretera y con ocho horas un viaje de 24 horas. En el ensayo final, la fuerza ejercida sobre las cajas durante el traqueteo se incrementó de 0,2 Gs a 0,7 Gs con el fin de provocar fallos en el envase hecho con la bolsa de parches del ejemplo comparativo 3. Los resultados obtenidos revelaron que los envases hechos con el uso de los tres films según el ejemplo 3 se comportaron mucho mejor que los envases hechos con el film del ejemplo comparativo 1 y casi tan bien como los envases hechos con las bolsas de parches del ejemplo comparativo 3. Sin embargo los films de 0,063, 0,076, 0,089 mm (2,5, 3,0 y 3,5 milipulgadas) usados en la prueba del film según el ejemplo 3 tenían solo un espesor equivalente al 50% aproximadamente del espesor total de la bolsa de parches del ejemplo comparativo 3 (es decir 0,178 mm (7,0 milipulgadas)). De estas bolsas se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo:

	Espesor total (mm/milipulgadas, espesor deseado)	Ensayo de transporte (% de envases con pérdida, 4 horas)	Ensayo de transporte (% de envases con pérdida, 8 horas)	Ensayo de transporte (% de envases con pérdida, 0,7 Gs)
Ejemplo 3	0,063 / 2,5	10	55	80
Ejemplo 3	0,076 / 3,0	5	30	70
Ejemplo 3	0,089 / 3,5	5	30	60
Ejemplo comparativo 1	0,069 / 2,7	95	100	100
Ejemplo comparativo 3 (bolsa de parches)	0,178 / 7,0	0	0	50

Ejemplos 4-25

Se produjeron veintidós films multicapa termorretractilables empleando el equipo y el proceso descritos arriba en la FIG. 1. Los films multicapa tenían respectivamente un total de 7 capas dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad de la capa:

VLDPE 6	MA-LLD 1	Núcleo de nylon (variable)	EVOH 1	Núcleo de nylon (variable)	MA-LLD 1	VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

Antes de su orientación en estado sólido, el producto extruido (es decir, la cinta) tenía un espesor aproximado de 0,584 mm (23 milipulgadas) y una anchura aproximada de 12,7 cm (5 pulgadas) en forma aplanada. La cinta de cada uno de los ejemplos 4-25 tenía los mismos espesores reales y relativos arriba indicados. Además en cada uno de los films de los ejemplos 4-25 se mantuvo la misma composición polimérica de las capas externas, de las capas ligantes y de la capa barrera, tal como está identificada en la anterior tabla de resinas.

La única diferencia de composición entre los diversos films fue la distinta composición de las dos capas centrales de nylón. Las capas centrales de cada uno de los films de los ejemplos 4-25 tenían idéntica composición. Sin embargo

cada film tenía una composición de capa central diferente respecto a los otros films. Muchas de las capas centrales de nylon de los films de los ejemplos 4-25 contienen una mezcla de una primera poliamida presente en proporción dominante con un componente secundario en proporción inferior. El componente secundario está presente con el fin de "interrumpir" la cristalinidad de la poliamida dominante.

- 5 Durante el proceso el producto extruido salía de la boquilla con un diámetro de 12,7 cm (5 pulgadas). En el proceso se usó un pistón de aire de 8,28 cm (3,26 pulgadas) de diámetro y 40,6 cm (16 pulgadas) de longitud. El extremo anterior del pistón de aire estaba situado aproximadamente a 5,08 cm (2 pulgadas) por debajo del punto por donde el producto extruido salía de la boquilla. La temperatura del aire en el interior del pistón era de 15,6°C (60°F). El pistón de aire tenía unos orificios de paso de 0,762 mm de diámetro, separados entre sí a una distancia de 14, 3 mm y dispuestos formando un patrón en que cada orificio interior estaba rodeado por 6 orificios equidistantes de él. Los orificios estaban distribuidos uniformemente por la superficie exterior del pistón de aire. La superficie externa del pistón de aire 60 se había raspado con papel de lija del 80 para dejarla rugosa. Esta rugosidad sirve para disminuir la fricción en caso de contacto del producto extruido con la superficie del pistón de aire. A la salida de la boquilla, el producto extruido quedaba separado de la superficie del pistón por el flujo de aire emitido por éste. A la salida del pistón el flujo de aire pasaba entre éste y el producto extruido, y seguidamente descendía y salía por un tubo situado en el interior del pistón, que permitía la descarga del aire hacia la atmósfera, atravesando la pieza de la boquilla. La presión alrededor del exterior del producto extruido era igual a la del entorno.
- 10 20 A 57 mm por debajo del punto por donde el producto extruido salía de la boquilla se montó un solo anillo de agua de 102 mm de diámetro interior. De este anillo salía una corriente de agua por una rendija de 2,0 milímetros de ancho. El agua emitida desde el anillo tenía una temperatura de 7,2°C (45°F). El flujo anular de agua emitido por el anillo entró en contacto con el producto extruido a 57 mm más abajo del punto por donde el producto extruido salía de la boquilla.
- 15 25 Cada una de las cintas de los ejemplos 4-25 se orientó sumergiéndola en agua a una temperatura de 68,3°C (155°F) o de 73,9°C (165°F) durante un periodo aproximado de 2 segundos, dependiendo del ejemplo concreto. Esta etapa de calentamiento se realizó inmediatamente antes de que la cinta entrara en una serie de rodillos tensores junto a la base de la burbuja atrapada. La combinación de la cantidad de aire atrapado en la burbuja, la longitud de la burbuja atrapada (impuesta por la distancia entre los rodillos tensores superiores e inferiores) y la diferencia de velocidad periférica entre rodillos tensores superiores e inferiores se planeó de manera que la cinta calentada experimentara una orientación de 3,0X en dirección transversal y 2,25X en la dirección de máquina. La cinta calentada pasó por los rodillos tensores inferiores a una velocidad aproximada de 19,8 m (65 pies) por minuto. La orientación total fue de 6,75X aproximadamente. Aunque el espesor de la cinta era de unos 0,584 mm (23 milipulgadas), el espesor del film termorretractilable resultante, orientado en estado sólido, fue de unos 0,102 mm (4 milipulgadas). Despues el film termorretractilable se templó a una temperatura de 57,2°C (135°F) o de 62,8°C (145°F) (según el ejemplo) durante un periodo aproximado de 2 segundos, pasando el film orientado alrededor de 4 rodillos de templado de 15,2 cm (6 pulgadas) de diámetro respectivamente, a unos 120 grados alrededor de cada rodillo de templado y a una velocidad aproximada de 36,6 m (120 pies) por minuto. La etapa de templado estabilizó el film de modo que pudiera enrollarse sobre una bobina sin apretarla y el rollo resultante tuviera un aspecto aplanado.
- 30 35 40

La tabla 1 siguiente indica la composición de las capas centrales de cada uno de los 22 films, así como el porcentaje de contracción libre total a 85°C (185°F) de cada uno de ellos y comentarios sobre el aspecto y el procesado de cada film.

Film del ej. n°	Composición de las capas centrales de nylon	% de contracción libre total a 185°F (85°C)	% de velo	% de transparencia	¿% de transparencia ≥ 5,33 (% de velo) – 31,5?
4	90% nylon 1 / 10% nylon 2	63	9,7	12,7	NO
5	97% nylon 1 / 3% nylon 2	51	3,5	33,2	SÍ
6	100% nylon 1	DND	8,7	16	SÍ
7	95% nylon 1 / 5% nylon 4	DND	DND	DND	
8	95% nylon 1 / 5% EVOH 1	69	15	7,9	NO*
9	95% nylon 1 / 5% EVOH 2	69	17,2	1,6	NO*
10	95% nylon 1 / 5% nylon 5	63	14	6,3	NO*
11	95% nylon 1 / 5% nylon 6	62	4,3	9	SÍ
12	95% nylon 1 / 5% nylon 3	60	DND	DND	DND
13	95% nylon 1 / 5% nylon 7	66	17	8,1	NO*
14	95% nylon 1 / 5% nylon 18	DND	15	4,2	NO*
15	95% nylon 1 / 5% ionómero	DND	6,7	36,7	SÍ
16	95% nylon 1 / 5% EMA	DND	DND	DND	NO**
17	95% nylon 1 / 5% PETG	55	25,2	11,7	NO*
18	95% nylon 1 / 5% ELAS 1	DND	DND	DND	NO**
19	95% nylon 1 / 5% ELAS 2	DND	DND	DND	NO**

(continuación)

Film del ej. n°	Composición de las capas centrales de nylon	% de contracción libre total a 185°F (85°C)	% de velo	% de transparencia	¿% de transparencia ≥ 5,33 (% de velo) – 31,5?
20	95% nylon 1 / 5% nylon 8	60	19,4	19,3	NO*
21	95% nylon 1 / 5% PET	DND	DND	DND	DND
22	95% nylon 1 / 5% PBTYL	DND	DND	DND	DND
23	95% nylon 1 / 5% SSPE 3	DND	DND	DND	NO**
24	95% nylon 1 / 5% LLDPE 1	DND	DND	DND	NO**
25	100% nylon 9	DND	DND	DND	NO**

NO* = aunque la transparencia no resultó superior o igual a 5,33 (% de velo) – 31,5, las mediciones ópticas no fueron precisas porque las muestras de los films se dejaron relajar y arrugarse, lo cual interfirió en la medición óptica; en cambio la medición con muestras de preparación reciente daría resultados más exactos. El aspecto de la mayoría de estas muestras – si no todas - indicó que si se hubieran medido los films aplanados, los resultados del % de transparencia habrían sido superiores o iguales a 5,33 (% de velo) – 31,5.

NO** = una estimación visual a mano indicó que el % de transparencia era inferior a 5,33 (% de velo) – 31,5, sin haber medido realmente velo y transparencia.

DND = datos no disponibles (el aspecto indicaba que muchos films, si no la mayoría de ellos, presentarían un % de transparencia superior o igual a 5,33 (% de velo) – 31,5.

5 Aunque en general los films nº 4-25 mostraron buenas características ópticas, incluyendo poco velo y una gran transparencia, no se dispuso de datos de análisis ópticos o resultaron inexactos por haber dejado relajar y arrugar los films, haciendo imprecisa la medición de las características ópticas.

Ejemplos 26-33

- 10 Los films de los ejemplos 26-33, descritos a continuación, se diseñaron para la post-pasteurización y el consumo final. Tal como se emplea aquí, la expresión “post-pasteurización” se refiere al proceso de someter un producto envasado a una temperatura de 93,3°C (200°F) hasta 99,4°C (211°F) durante un periodo de 10 segundos hasta 10 minutos. Los films diseñados para la post-pasteurización y el consumo final se benefician de una gran resistencia a la abrasión y de una elevada contracción libre total a 85°C (185°F).
- 15 Los films de los ejemplos 26, 27 y 29-33 contienen proporciones relativamente altas de poliamida semicristalina, en contraste con el film del ejemplo 28, que está basado en polietileno. El film del ejemplo 28 está reticulado, mientras que los films de los ejemplos 26 y 27 no lo están. Los films de los ejemplos 29-33 son films adicionales diseñados para la post-pasteurización y el consumo final.

Ejemplos 26 y 27

- 20 El film del ejemplo 26 y el film del ejemplo 27 fueron films anulares multicapa termorretractilables, coextruidos y no reticulados, que se produjeron con el equipo y el proceso representado en la FIG. 1 arriba descrita. Más en concreto, los parámetros empleados en el proceso de elaboración de los films de los ejemplos 26 y 27 fueron los mismos que figuran en la tabla anterior correspondiente al ejemplo 2. Los films de los ejemplos 26 y 27 tenían una estructura de capas y una composición polimérica como la indicada en las tablas siguientes.

Ejemplo 26

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 1	MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 2	MA-LDPE 2	VLDPE 1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,127 mm (5 milipulgadas)

Ejemplo 27

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
LLDPE 3	MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 2	MA-LDPE 2	LLDPE 3
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0762 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,127 mm (5 milipulgadas)

- 35 El film del ejemplo comparativo 28 era un film anular multicapa termorretractilable, revestido por coextrusión y reticulado, que se produjo con el equipo y el proceso representado en la FIG. 5 arriba descrita. El film multicapa tenía un total de 7 capas dispuestas en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes

de la orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada debajo de la identidad y la composición de resina de la capa:

Ejemplo 28 (comparativo)

5

Sellante	Central de substrato	Ligante	Barrera	Ligante	Central de revestimiento	Exterior
LLDPE 3	VLDPE 3	MA-LLD2	EVOH	MA-LLD2	EVA 2	VLDPE 4
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,127 mm (1 milipulgada)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0508 mm 2 milipulgadas)

Durante la post-pasteurización, los envases que contienen diversas clases de productos cárnicos se pueden ver sometidos a diferentes tipos de desgaste. Durante el procesado los envases se pueden mover sobre rodillos, cintas y brazos de transporte y deslizarse, caer, etc. El procesado se puede llevar a cabo dentro de un amplio margen de temperaturas, desde temperaturas de refrigeración hasta 98,8°C (210°F) (es decir, temperatura de pasteurización). Además algunos tipos de productos cárnicos tienen un recubrimiento externo muy áspero, como granos de pimiento, aceite frito, etc. Estos tipos de productos, junto con el complicado entorno asociado a la post-pasteurización, suele provocar fallos en el envase por abrasión y/o perforación. Los envases que presentan defectos suelen reelaborarse si son detectados durante la inspección. Como alternativa se pueden devolver los envases que tienen fugas. Tanto la reelaboración como la devolución de envases incrementan significativamente los costes. En los peores casos hay que embolsar dos veces para asegurar la integridad del envase. El embolsado doble no es nada deseable porque añade costes de envasado y aumenta la cantidad de trabajo invertido.

Los films de los ejemplos 26 y 27, así como el film del ejemplo comparativo 28, se usaron para envasar un producto que después se sometió a un ensayo para simular un proceso de post-pasteurización. Respecto al comportamiento de los films de los ejemplos 26 y 27, el film del ejemplo comparativo 28 tuvo poca resistencia a la abrasión durante el proceso de post-pasteurización. La poca resistencia a la abrasión del film del ejemplo comparativo 28 se hizo sobre todo patente cuando el producto envasado era un producto cárneo con una superficie que incluía partículas como los granos de pimienta. Si bien este problema se podría haber resuelto aumentando el espesor del film del ejemplo comparativo 28, esto tiene un efecto adverso en las condiciones de sellado y en el coste. Asimismo se demostró que en los ambientes más abrasivos el aumento del espesor de 0,0597 hasta 0,0762 mm (2,35 hasta 3,0 milipulgadas) no corregía el problema de la resistencia a la abrasión.

Se realizó un ensayo de post-pasteurización simulada transformando cada uno de los films de los ejemplos 26, 27 y 28 en bolsas y llenándolas con 0,68 kg (1,5 libras) de gránulos de resina (de 2 mm de longitud y 3 mm de diámetro). Los gránulos de resina eran de una mezcla de 80% de polietileno y 20% de poliamida 6. Una vez llenadas las bolsas se evacuó la atmósfera de su interior y se cerraron por termosellado. Cada uno de los envases resultantes se puso en agua hirviendo dentro de una caldera y se agitó con palas a unas 4 revoluciones por minuto. En esta prueba se vio que con los films de los ejemplos 26 y 27 había menos fugas inducidas por abrasión que con el film del ejemplo comparativo 28. Los films de los ejemplos 27 y 28 también se ensayaron para medir su resistencia al impacto. Los datos de las diversas pruebas realizadas fueron los siguientes:

Ejemplo nº	Espesor (mm/milipulgadas)	Ensayo de post-pasteurización (% de fugas)	Resistencia al impacto: energía total (J/ft-lbf) medida a		
			98,8°C (210°F)	26,7°C (80°F)	4,4°C (40°F)
26	0,0597/2,35	10	DND	DND	DND
27	0,0597/2,35	16	8,1/6,0	4,7/3,5	3,5/2,6
28 (comparativo)	0,0597/2,35	90	0,8/0,6	2,3/1,7	2,6/1,9

DND = datos no disponibles

Se encontró que los films de los ejemplos 26 y 27 eran más duros que el film del ejemplo comparativo 28 en tanto por mil. También se halló que los films de los ejemplos 26 y 27 eran muchos más resistentes a la abrasión que el film del ejemplo comparativo 28 en tanto por mil. Además el film del ejemplo 26 poseía excelentes propiedades ópticas (3,3% de velo, 26,8% de transparencia), mientras que el film del ejemplo 27 tenía más velo (23,6% de velo, 5,8% de transparencia). El film del ejemplo 27 presentaba una combinación inferior de velo y transparencia porque tenía una capa externa hecha de LLDPE 3, cuya densidad es de 0,918 g/cm³. No obstante ambos films presentaban una alta contracción libre total a 185°F y una gran resistencia a la perforación. La superior resistencia a la abrasión de los films de los ejemplos 26 y 27 frente al film del ejemplo comparativo 28 disminuyó la necesidad de reelaborar las bolsas con fuga reenvasando el producto y eliminó la necesidad del doble embolsado. Por tanto el proceso produjo un film muy económico frente al film del ejemplo comparativo 28.

50

ES 2 553 560 T3

Ejemplos 29-33

Se hicieron otros cinco films multicapa termorretractilables con contenido de poliamida, cada uno de ellos diseñado específicamente para la post-pasteurización y el consumo final. Las siguientes tablas indican la distribución de las capas, la identidad y el espesor relativo de cada una de las cintas que fueron orientadas para hacer los films post-pasteurización termorretractilables de cada uno de los ejemplos 29-33. Las cintas que estaban orientadas tenían un espesor de 0,29 mm (11,5 milipulgadas) y el film termorretractilable resultante un espesor total de 0,0597 mm (2,35 milipulgadas) tras la orientación en estado sólido. Por lo demás los films de los ejemplos 29-33 se prepararon según un proceso similar al empleado para la elaboración de los ejemplos 26 y 27.

10 Ejemplo 29

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 6	MA-LD2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 2	MA-LD2	VLDPE 6
0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)

15 Ejemplo 30

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 6	MA-LD2	90% Nylon 1 10% Nylon 5	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 5	MA-LD2	VLDPE 6
0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)

20 Ejemplo 31

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 6	MA-LD2	90% Nylon 1 10% EVOH 2	EVOH	90% Nylon 1 10% EVOH 2	MA-LD2	VLDPE 6
0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)

25 Ejemplo 32

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 6	MA-LD2	90% Nylon 1 10% Nylon 10	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 10	MA-LD2	VLDPE 6
0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)

30 Ejemplo 33

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
VLDPE 6	MA-LD2	90% Nylon 1 10% Nylon 11	EVOH	90% Nylon 1 10% Nylon 11	MA-LD2	VLDPE 6
0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,023 mm (0,9 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)

25 Los films de los ejemplos 29-33 se sometieron a varios ensayos y se cotejaron con el film del ejemplo comparativo 28. Se evaluaron los films de los ejemplos 29-33 y se comprobó que tenían mejores propiedades de resistencia al impacto que el film del ejemplo comparativo 28 a todas las temperaturas. El film del ejemplo 29 dio unos valores de resistencia al impacto un poco inferiores en comparación con los films de los ejemplos 30-33. Además se midió la contracción libre no restringida, de acuerdo con la norma ASTM D 2732. Las tablas siguientes muestran los datos de contracción libre no restringida de los films de los ejemplos 29-33. La contracción libre no restringida se midió a 85°C (185°F) y 90,6°C (195°F).

35 Contracción libre a 85°C (185°F)

Film del ejemplo nº	Contracción libre transversal a 85°C (185°F) (%)	Contracción libre longitudinal a 85°C (185°F) (%)	Contracción libre total a 85°C (185°F) (%)
29	25	29	54
30	22	21	43
31	20	23	43

32	25	22	47
33	20	23	43

Contracción libre a 90,6°C (195°F)

Film del ejemplo nº	Contracción libre transversal a 90,6°C (195°F) (%)	Contracción libre longitudinal a 90,6°C (195°F) (%)	Contracción libre total a 90,6°C (195°F) (%)
29	27	31	58
30	26	22	48
31	20	26	46
32	26	24	50
33	23	24	47

5 Los anteriores datos de contracción no se obtuvieron durante la producción del tubo, sino al menos una semana después. Los datos de contracción medidos durante la producción eran mayores que los medidos una semana después.

10 Se valoraron las propiedades ópticas de los films de los ejemplos 29-33, incluyendo la medición del velo, de la transparencia (es decir, de la claridad) y del brillo. Los resultados de las mediciones ópticas fueron los siguientes:

Propiedades ópticas de los films de los ejemplos 29-33

Film del ejemplo nº	Velo (%)	Claridad (%)	Brillo (%)	¿% de transparencia \geq 5,33 (% de velo) – 31,5?
29	7,4	11,6	74	SÍ
30	5,6	18,8	76	SÍ
31	4,1	27,4	86	SÍ
32	5,3	27,7	79	SÍ
33	9,6	14,3	67	NO

15 Así como los films de los ejemplos 29-32 mostraron una combinación de velo y transparencia que satisfacía la condición de % de transparencia \geq 5,33 (% de velo) – 31,5, el film del ejemplo 33 no presentó esta combinación de velo y transparencia. Se cree que la inferior combinación de velo y transparencia en el film del ejemplo 33 es debida a la presencia de una capa central de poliamida con un contenido de una poliamida MXD6 de alto peso molecular que resultó ser ópticamente incompatible con la poliamida 6 con la cual estaba mezclada. Como resultado se obtuvo 20 un producto extruido cuyo aspecto era turbio, incluso antes de entrar en contacto con el líquido de enfriamiento.

25 También se evaluó la tasa de transmisión de oxígeno de los films de los ejemplos 29-33, incluyendo las mediciones hechas a 23°C y 100% de humedad relativa y a 23°C y 0% de humedad relativa. Para cada film se hicieron tres mediciones de acuerdo con la norma ASTM D-3985 y los resultados se promediaron. Las tablas siguientes indican los resultados del estudio de la tasa de transmisión de oxígeno. Tal como se usa aquí, la expresión "barrera de gas" referida a una capa o a una estructura en general sirve para identificar capas o estructuras caracterizadas por una tasa de transmisión de oxígeno (evaluada a 23°C y 0% de humedad relativa según la norma ASTM D-3985) inferior a 500 cm³/m²·día·bar.

30 Tasa de transmisión de O₂ (cc/m²·día·atm, a presión y temperatura estándar y 0% de humedad relativa)

Film del ejemplo nº	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio
29	9,55	8,7	7,32	8,5
30	10,79	10,09	11,1	10,7
31	6	6,86	6,33	6,4
32	7,65	7,64	7,79	7,7
33	8,4	8,9	8,92	8,7

Tasa de transmisión de O₂ (cc/m²·día·atm, a presión y temperatura estándar y 100% de humedad relativa)

Film del ejemplo nº	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio
29	6,72	6,88	6,04	6,5
30	8,37	7,82	5,08	7,1
31	5,4	5,14	5,74	5,4
32	5,02	6,3	5,91	5,7
33	6,73	5,9	7,11	6,6

Se midió la resistencia al desgarro progresivo (según la norma ASTM D 1938) y la resistencia a la rotura (según la norma ASTM D 1004) de cada uno de los films de los ejemplos 29-33. Las tablas siguientes muestran los resultados de estos ensayos.

5

Resistencia al desgarro progresivo

Film del ejemplo nº	Dirección longitudinal: carga al máximo (gmf)	Dirección transversal: carga al máximo (gmf)
29	41,9	70,8
30	36,4	60,4
31	37,1	80,4
32	40,6	75,3
33	48	81,7

Resistencia a la rotura

Film del ejemplo nº	Dirección longitudinal: carga al máximo (gmf)	Dirección transversal: carga al máximo (gmf)
29	1060	1130
30	1160	1170
31	1200	1230
32	1300	1310
33	1200	1210

10

El ensayo de resistencia al impacto de cada uno de los films de los ejemplos 29-33 se llevó a cabo con el uso de un dispositivo Dynatup según un procedimiento de acuerdo con la norma ASTM D 3763. Las mediciones se hicieron a una carga máxima en libras, para cada uno de los films, a tres temperaturas distintas: 4,4°C (40°F), 26,7°C (80°F) y 98,8°C (210°F). También se midió la deflexión (en pulgadas) a la carga máxima y de nuevo a 4,4°C (40°F), 26,7°C (80°F) y 98,8°C (210°F). Por último se midió la energía total de rotura de cada film (en libras fuerza por pie) también a 4,4°C (40°F), 26,7°C (80°F) y 98,8°C (210°F). Las tablas siguientes muestran los datos de las mediciones con el aparato Dynatup.

15

Resistencia al impacto de los films 28-33: carga máxima, mediciones con Dynatup según ASTM D 3763

20

Film del ejemplo nº	Carga máxima a 4,4°C (40°F) (kg/lb)	Carga máxima a 26,7°C (80°F) (kg/lb)	Carga máxima a 98,8°C (210°F) (kg/lb)
28	6,3/13,9	19,8/43,6	22,4/49,3
29	20,4/45	26,4/58,1	27,7/61,1
30	22,7/50	33,0/72,8	26,3/57,9
31	23,5/51,9	31,6/69,6	28,7/63,3
32	21,8/48	32,3/71,7	29,4/64,7
33	22,5/49,7	28,3/62,4	27,4/60,5

Resistencia al impacto de los films 28-33: deflexión a carga máxima, mediciones con Dynatup según ASTM D 3763

Film del ejemplo nº	Deflexión a carga máxima a 4,4°C (40°F) (cm/in)	Deflexión a carga máxima a 26,7°C (80°F) (cm/in)	Deflexión a carga máxima a 98,8°C (210°F) (cm/in)
28	2,8/1,1	2,69/1,06	2,39/0,94
29	3,81/1,5	2,77/1,09	2,16/0,85
30	3,81/1,5	3,30/1,30	2,24/0,88
31	3,81/1,5	2,79/1,10	1,96/0,77
32	3,81/1,5	3,05/1,20	2,18/0,86
33	3,81/1,5	2,79/1,10	2,06/0,81

25

Resistencia al impacto de los films 28-33: energía total de rotura, mediciones con Dynatup según ASTM D 3763

Film del ejemplo nº	Energía total de rotura a 4,4°C (40°F) (J/ft-lbsf)	Energía total de rotura a 26,7°C (80°F) (J/ft-lbsf)	Energía total de rotura a 98,8°C (210°F) (J/ft-lbsf)
28	0,95 / 0,7	2,3 / 1,7	2,3 / 1,7
29	7,2 / 5,3	3,7 / 2,7	3,1 / 2,3
30	7,9 / 5,8	5,2 / 3,8	3,3 / 2,4
31	8,1 / 6,0	4,5 / 3,3	2,9 / 2,1
32	7,5 / 5,5	5,2 / 3,8	3,4 / 2,5
33	7,9 / 5,8	4,1 / 3,0	2,9 / 2,1

ES 2 553 560 T3

Ejemplos 34-41

Los films de los ejemplos 34-41 son films multicapa termorretacitables para envasar productos alimenticios, en particular productos cárnicos. Las bolsas están diseñadas para ser muy resistentes al desgaste cuando se usan para envasar productos cárnicos con hueso y tener al mismo tiempo una elevada contracción libre total a 85°C (185°F), poco velo, gran transparencia, fuertes termosellados y facilidad de termosellado. Aunque las bolsas podrían estar provistas de parches para tener más resistencia a la perforación en el caso de envasado de productos cárnicos con hueso particularmente rugosos, se diseñan sin parches para el envasado de productos cárnicos con hueso con unos niveles de fricción bajos a moderados.

- 5 Los films de los ejemplos 34-41 se elaboraron por coextrusión mediante el proceso de la FIG. 1 arriba descrito. Para el proceso de elaboración de los films de los ejemplos 34-41 se usaron en particular los siguientes parámetros:

Diámetro de boquilla	12,7 cm	Espesor total del producto extruido	0,635 mm (25 milipulgadas)
Diámetro exterior del pistón de aire	8 cm	Longitud del pistón de aire	32 cm
Temperatura del aire emitido por el pistón	15,6°C	Diámetro de orificio del pistón de aire	0,762 mm
Distancia entre orificios del pistón de aire	14,3 mm	Posición del anillo de agua	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del agua emitida por el anillo	7,2°C	Posición de contacto del agua con el producto extruido	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del baño caliente	80°C	Tiempo de inmersión en el baño caliente	2,5 segundos
Distancia entre los rodillos tensores superiores e inferiores	1,9 metros	Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	17,7 m/min
Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	39,6 m/min	Factor de orientación en la dirección de máquina	2,3X ($\pm 10\%$)
Factor de orientación en dirección transversal	3,0X ($\pm 10\%$)	Orientación biaxial total	6,9X
Espesor total del film termorretractilable	0,102 mm (4,0 milipulgadas)	Número de rodillos de templado	4
Diámetro de los rodillos de templado	15 cm (6 pulgadas)	Grado de envoltura alrededor de cada rodillo de templado	120 grados
Temperatura superficial de los rodillos de templado	57°C	Velocidad periférica de los rodillos de templado	50 m/min

- 15 Los films de los ejemplos 34-41 tenían la distribución de capas y la composición polimérica indicada en las tablas siguientes.

Ejemplo 34

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

20

Ejemplo 35

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

Ejemplo 36

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 5	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 5	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

ES 2 553 560 T3

Ejemplo 37

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 3	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 3	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

5

Ejemplo 38

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 7	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 7	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

Ejemplo 39

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 4	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 4	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

10

Ejemplo 40

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	90% Nylon 1 10% Nylon 5	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 5	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

15

Ejemplo 41

Sellante	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 1	100% Nylon 1	100% EVOH 1	100% Nylon 1	100% MA-LLD 1	100% VLDPE 6
0,102 mm (4 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,102 mm (4 milipulgadas)

Los films de los ejemplos 34-41 se analizaron para determinar varias propiedades ópticas; los resultados se indican en la tabla siguiente.

Film del ejemplo nº	% de velo	% de transparencia	% de brillo	Espesor (mm / milipulgadas)	¿% de transparencia ≥ 5,33 (% de velo) – 31,5?
34	4,2	22,6	79	0,12 / 4,6	SÍ
35	5,1	42,5	84	0,104 / 4,12	SÍ
36	5,5	37,2	82	0,105 / 4,13	SÍ
37	8,1	9,1	68	0,111 / 4,38	NO
38	4,8	32,4	80	0,091 / 3,57	SÍ
39	4,7	29,6	86	0,108 / 4,26	SÍ
40	7,1	17	73	0,102 / 4,01	SÍ
41	8,3	23,2	71	0,104 / 4,08	SÍ

20

El film del ejemplo 37 mostró una combinación inferior de propiedades ópticas en comparación con las mejores características ópticas presentadas por los films de los ejemplos 34-36, 38, 39, 40 y 41. Se cree que las peores propiedades ópticas del film del ejemplo 37 son debidas a la presencia de un Nylon 3 de elevado peso molecular (Ultramid® B 50, poliamida 6), que supuestamente produce características ópticas inferiores en el film cuando va mezclado a un nivel del 10% con 90% de Nylon 1 (Ultramid® B 40, poliamida 6).

25

Los films de los ejemplos 34-36, 38, 39, 40 y 41 mostraron relativamente poco velo y elevada claridad (es decir gran trasparencia) en comparación con films retractilables del comercio, basados en poliamida, producidos mediante el proceso y el equipo desarrollado por Kuhne Anlagenbau GMBH. La siguiente tabla muestra los resultados de las pruebas ópticas de varios films comercialmente disponibles proporcionados por Vector Packaging, Inc. y Pechiney

30

Plastic Packaging, los cuales están supuestamente producidos con el empleo del proceso y del equipo desarrollado por Kuhne Anlagenbau GMBH.

Film del ejemplo nº	% de velo	% de trasparencia	% de brillo	¿% de transparencia ≥ 5,33 (% de velo) – 31,5?
Muestra de Vector nº 1	8,2	11,1	78	NO
Muestra de Vector nº 2	15,1	47,7	64	NO
Muestra de Vector nº 3	16,1	51,2	61	NO
Muestra de Vector nº 4	13,5	11,8	55	NO
Muestra de Vector nº 5	19,7	DND	59	DND
Muestra de Vector nº 6	18,8	27,9	51	NO
Muestra de Vector nº 7	16,7	40,9	52	NO
Muestra de Pechiney nº 1	11,1	6	67	NO
Muestra de Pechiney nº 2	11,2	12,5	60	NO
Muestra de Pechiney nº 3	15,4	4,3	56	NO
Muestra de Pechiney nº 4	7,8	7,7	72	NO
Muestra de Pechiney nº 5	11,2	9,7	73	NO
Muestra de Pechiney nº 6	10,9	5,8	67	NO
Muestra de Pechiney nº 7	10	13,7	72	NO
Muestra de Pechiney nº 8	9,7	8,7	70	NO
Muestra de Pechiney nº 9	11,5	14,1	70	NO
Muestra de Pechiney nº 10	11	10	70	NO
DND = datos no disponibles				

- 5 Una comparación del velo y la trasparencia de los films de los ejemplos 34-39, 40 y 41 con el velo y la trasparencia de los films de Vector Packaging, Inc. y los films de Pechiney Plastic Packaging revela que los films de los ejemplos 34-36, 38, 39, 40 y 41 poseen una combinación superior de bajo velo y gran trasparencia que puede comprobarse por medición. Más en concreto, la FIG. 10 ilustra de forma gráfica los datos resumidos en las dos tablas anteriores, así como una línea que representa la ecuación:

10
$$\text{% de transparencia} = 5,33 (\text{% de velo}) - 31,5$$

En la FIG. 10 todos los puntos por encima y a la izquierda de la línea que representa la ecuación son films como los aquí descritos y reivindicados más adelante. En fuerte contraste con ellos, todos los films retractilables basados en poliamida de Vector Packaging, Inc. y Pechiney Plastic Packaging arriba descritos mostraron una combinación de velo y trasparencia por debajo y a la derecha de la línea que representa la ecuación. Por consiguiente los films de los ejemplos 34-36, 38, 39, 40 y 41 satisfacen la ecuación:

20
$$\text{% de transparencia} \geq 5,33 (\text{% de velo}) - 31,5$$

Sin embargo, tal como se expone en la tabla anterior, ninguno de los films comercialmente disponibles de Vector Packaging, Inc. o de Pechiney Plastic Packaging sometidos a ensayo satisfizo esta ecuación.

Ejemplos 42-55

25 Films de barrera retractilables que contienen poli(cloruro de vinilideno)

Los films multicapa de los ejemplos 42-55 se elaboraron mediante el proceso de revestimiento por extrusión ilustrado en la FIG. 5 anteriormente descrito. Sin embargo no se irradió ninguna porción de la cinta o del film acabado. Cada uno de los films tenía un espesor final buscado de 0,102 mm (4 milipulgadas) aproximadamente y un espesor de cinta buscado de 0,584 mm (23 milipulgadas) aproximadamente. Para el proceso de elaboración de los films de los ejemplos 42-55 se usaron en particular los siguientes parámetros:

Diámetro de boquilla	12,7 cm		
Diámetro exterior del pistón de aire	7 cm	Longitud del pistón de aire	40 cm
Temperatura del aire emitido por el pistón	15,6°C	Diámetro de orificio del pistón de aire	0,762 mm
Distancia entre orificios del pistón de aire	19 mm	Posición del anillo de agua bajo la boquilla de extrusión	51 mm bajo la boquilla de extrusión
Temperatura del agua emitida por el anillo	7,2°C	Posición de contacto del agua con el producto extruido bajo la boquilla de extrusión	51 mm bajo la boquilla de extrusión
Posición del anillo de agua bajo la boquilla de revestimiento por extrusión	200 mm bajo la boquilla de revestimiento por extrusión	Temperatura del agua emitida por el anillo bajo la boquilla de revestimiento por extrusión	7,2°C
Posición de contacto del agua bajo la boquilla de revestimiento por extrusión	200 mm bajo la boquilla de revestimiento por extrusión	Temperatura del baño caliente	65-71°C
Tiempo de inmersión en el baño caliente	2,5 segundos	Distancia entre los rodillos tensores superiores e inferiores	1,9 metros
Velocidad periférica de los rodillos tensores bajo la burbuja atrapada	14,6-18,3 m/min	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	33,6-42,1 m/min
Factor de orientación en la dirección de máquina	2,3X ($\pm 10\%$)	Factor de orientación en dirección transversal	2,4X ($\pm 10\%$)
Orientación biaxial total	5,5X	El film no se templó	

Los films de los ejemplos 42-55 tenían la distribución de capas y la composición polimérica indicada en las tablas siguientes.

5

Ejemplo 42

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,16 mm (6,2 milipulgadas)	0,022 mm (0,9 milipulgadas)	0,19 mm (7,4 milipulgadas)	0,048 mm (1,9 milipulgadas)	0,056 mm (2,2 milipulgadas)	0,030 mm (1,2 milipulgadas)	0,063 mm (2,5 milipulgadas)	0,022 mm (0,9 milipulgadas)

Ejemplo 43

10

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-EVA 2	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6
0,14 mm (5,4 milipulgadas)	0,022 mm (0,9 milipulgadas)	0,25 mm (9,7 milipulgadas)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,048 mm (1,9 milipulgadas)	0,030 mm (1,2 milipulgadas)	0,058 mm (2,3 milipulgadas)

Ejemplo 44

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EMA	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-EMA	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6
0,11 mm (4,3 milipulgadas)	0,018 mm (0,7 milipulgadas)	0,26 mm (10,1 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,046 mm (1,8 milipulgadas)	0,041 mm (1,6 milipulgadas)	0,084 mm (3,3 milipulgadas)

15

Ejemplo 45

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	100% Nylon 1	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6
0,11 mm (4,5 milipulgadas)	0,012 mm (0,5 milipulgadas)	0,27 mm (10,8 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,079 mm (3,1 milipulgadas)

ES 2 553 560 T3

Ejemplo 46

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,14 mm (5,4 milipulgadas)	0,013 mm (0,5 milipulgadas)	0,24 mm (9,4 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,046 mm (1,8 milipulgadas)	0,030 mm (1,2 milipulgadas)	0,081 mm (3,2 milipulgadas)	0,0076 mm (0,3 milipulgadas)

Ejemplo 47

5

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	90% Nylon 1 10% Nylon 10	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,127 mm (5,0 milipulgadas)	0,010 mm (0,4 milipulgadas)	0,264 mm (10,4 milipulgadas)	0,028 mm (1,1 milipulgadas)	0,043 mm (1,7 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,069 mm (2,7 milipulgadas)	0,0076 mm (0,3 milipulgadas)

Ejemplo 48

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	80% Nylon 1 20% Nylon 16	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,127 mm (5,0 milipulgadas)	0,013 mm (0,5 milipulgadas)	0,25 mm (9,8 milipulgadas)	0,033 mm (1,3 milipulgadas)	0,046 mm (1,8 milipulgadas)	0,030 mm (1,2 milipulgadas)	0,0076 mm (0,3 milipulgadas)	0,0076 mm (0,3 milipulgadas)

10

Ejemplo 49

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% LMDPE 1	100% MA-EVA 1	100% Nylon 1	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,076 mm (3 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,305 mm (12 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*

* = espesor buscado; espesor real no medido

Ejemplo 50

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	80% MA-EVA 1 20% SSPE 4	90% Nylon 1 10% EVOH 2	80% MA-EVA 1 20% SSPE 4	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,12 mm (4,8 milipulgadas)	0,015 mm (0,6 milipulgadas)	0,259 mm (10,2 milipulgadas)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,043 mm (1,7 milipulgadas)	0,028 mm (1,1 milipulgadas)	0,069 mm (2,7 milipulgadas)	0,0076 mm (0,3 milipulgadas)

15

Ejemplo 51

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,076 mm (3 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,30 mm (12 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*

* = espesor buscado; espesor real no medido

Ejemplo 52

20

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EMA	90% Nylon 3 10% EVOH 2	100% MA-EMA	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,17 mm (6,6 milipulgadas)	0,076 mm (0,3 milipulgadas)	0,24 mm (9,6 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,036 mm (1,4 milipulgadas)	0,028 mm (1,1 milipulgadas)	0,066 mm (2,6 milipulgadas)	

Ejemplo 53

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 2	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% MA-LLD 2	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,076 mm (3 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,30 mm (12 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*

* = espesor buscado; espesor real no medido

25

ES 2 553 560 T3

Ejemplo 54

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% EVA 5	90% Nylon 1 10% EVOH 2	100% EVA 5	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6
0,12 mm (4,8 milipulgadas)	0,010 mm (0,4 milipulgadas)	0,29 mm (11,7 milipulgadas)	0,0254 mm (1,0 milipulgadas)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,0254 mm (1,0 milipulgadas)	0,064 mm (2,5 milipulgadas)

Ejemplo 55

5

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-EVA 1	90% Nylon 12 10% EVOH 2	100% MA-EVA 1	100% PVdC	100% EVA 4	100% VLDPE 6	100% VLDPE 6
0,076 mm (3 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,30 mm (12 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*	0,0508 mm (2 milipulgadas)*	0,0254 mm (1 milipulgada)*

* = espesor buscado; espesor real no medido

Datos ópticos de los films de los ejemplos 42-52

Ejemplo nº	Velo** (%)	Trasparencia** (%)	Brillo (%)	5,33 (% de velo) – 31,5	¿ % de transparencia mayor?
28	7,5	12,5	73	8%	SÍ
43	15,4	4,4	54	51%	NO
44	19,4	3,7	40	72%	NO
45	32,5	2,5	47	142%	NO
46	8,8	10,4	68	15%	NO
47	11,8	9,5	63	31%	NO
48	8,6	8,2	68	14%	NO
50	11,7	7,7	62	31%	NO
52	7,0	22,3	73	6%	SÍ

** Las características ópticas de muchos ejemplos fueron malas debido a la inclusión de aire atrapado durante el proceso de revestimiento por extrusión. Sin embargo se cree que si se hubiese impedido la inclusión de aire, el porcentaje de transparencia habría sido superior a 5,33 (% de velo) – 31,5.

10 Ejemplos 56-60

Films termorretractilables de parches basados en poliamida

15 Los films de los ejemplos 56-60 son films multicapa termorretractilables diseñados para usar como parches, es decir, para ser adheridos a un film destinado a la elaboración de una bolsa de envasado de productos cárnicos con hueso u otros productos muy erosivos. Aunque el film del parche puede tener una capa de barrera no es necesario que la incluya. Los films de los ejemplos 56-60 se elaboraron mediante el proceso según la FIG. 1, anteriormente descrito. Para el proceso de elaboración de los films de los ejemplos 56-60 se usaron en particular los siguientes parámetros:

20

ES 2 553 560 T3

Diámetro de boquilla	12,7 cm	Espesor total del producto extruido	0,342 mm (13,5 milipulgadas)
Diámetro exterior del pistón de aire	8 cm	Longitud del pistón de aire	32 cm
Temperatura del aire emitido por el pistón	15,6°C	Diámetro de orificio del pistón de aire	0,762 mm
Distancia entre orificios del pistón de aire	14,3 mm	Posición del anillo de agua	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del agua emitida por el anillo	7,2°C	Posición de contacto del agua con el producto extruido	57 mm por debajo de la boquilla
Temperatura del baño caliente	71°C	Tiempo de inmersión en el baño caliente	2 segundos
Distancia entre los rodillos tensores superiores e inferiores	1,9 metros	Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	18,3 m/min
Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	38,4 m/min	Factor de orientación en la dirección de máquina	2,1X
Factor de orientación en dirección transversal	2,8X	Orientación biaxial total	5,88X
Espesor total del film termorretractilable	0,071 mm (2,8 milipulgadas)	Número de rodillos de templado	4
Diámetro de los rodillos de templado	15 cm (6 pulgadas)	Grado de envoltura alrededor de cada rodillo de templado	120 grados
Temperatura superficial de los rodillos de templado	54°C	Tensión del film alrededor de los rodillos de templado	6803 gramos

Las tablas siguientes indican la distribución y la composición de las capas, sus espesores relativos, el espesor total de la cinta, el espesor final del film (tras el templado) y la contracción libre total.

5

Ejemplo 56 (cinta de 0,342 mm (13,5 milipulgadas))

Exterior	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% EVOH 1	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LDPE 2	100% VLDPE 6
17%	4,5%	26%	5%	26%	4,5%	17%
Espesor total de cinta: 0,342 mm (13,5 milipulgadas)		Espesor final del film: 0,081 mm (3,2 milipulgadas)				Contracción libre total a 85°C (185°F): 65%

10

Ejemplo 57 (cinta de 0,342 mm (13,5 milipulgadas))

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LDPE 2	100% VLDPE 6
17%	4,5%	26%	5%	26%	4,5%	17%
Espesor total de cinta: 0,342 mm (13,5 milipulgadas)		Espesor final del film: 0,071 mm (2,8 milipulgadas)				Contracción libre total a 85°C (185°F): 60%

Ejemplo 58 (cinta de 0,229 mm (9,0 milipulgadas))

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LDPE 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LDPE 2	100% VLDPE 6
17%	4,5%	26%	5%	26%	4,5%	17%
Espesor total de cinta: 0,229 mm (9,0 milipulgadas)		Espesor final del film: 0,0508 mm (2,0 milipulgadas)				Contracción libre total a 85°C (185°F): 70%

15

Ejemplo 59 (cinta de 0,229 mm (9,0 milipulgadas))

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LLD 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LLD 2	100% VLDPE 6
12%	4,5%	31%	5%	31%	4,5%	12%
Espesor total de cinta: 0,229 mm (9,0 milipulgadas)	Espesor final del film: 0,0508 mm (2,0 milipulgadas)				Contracción libre total a 85°C (185°F): 98%	

Ejemplo 60 (cinta de 0,114 mm (4,5 milipulgadas))

Exterior	Ligante	Central	Ligante	Central	Ligante	Exterior
100% VLDPE 6	100% MA-LLD 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LLD 2	90% Nylon 1 10% Nylon 2	100% MA-LLD 2	100% VLDPE 6
5%	4,5%	38%	5%	38%	4,5%	5%
Espesor total de cinta: 0,114 mm (4,5 milipulgadas)	Espesor final del film: 0,0254 mm (1,0 milipulgadas)					

Los films de los ejemplos 56-60 tenían un aspecto relativamente poco velado y bastante transparente. Sin embargo actualmente no hay datos disponibles de velo y de transparencia de los films de los ejemplos 56, 58, 59 y 60. En cambio en el film del ejemplo 57 se midió un 3,8% de velo y un 17,8% de transparencia, es decir, el porcentaje de transparencia del film del ejemplo 57 fue mayor que 5,33 (% de velo) – 31,5. Como el aspecto de los films de los ejemplos 56-60 era similar, se cree que el porcentaje de transparencia de cada uno de los films de los ejemplos 56-60 también era mayor que 5,33 (% de velo) – 31,5.

Films horneables (ejemplos 61-68)

Se diseñaron y se produjeron varios films multicapa termorretractilables para envasar un producto alimenticio que se pudiera cocer o recalentar en un horno, estando envuelto por el film. Aunque un film monocapa se pueda hornear, los films horneables de los ejemplos siguientes se diseñaron como films multicapa, a fin de dotarlos de una capa de sellado que tuviera un punto de fusión inferior por lo menos al de una de las demás capas del film, para que fueran fáciles de sellar y convertir en bolsas. Los films eran al 100% de poliamida y tenían poco velo y gran transparencia, y por tanto servían para envasar productos alimenticios tales como carnes, a fin de exponerlos en vitrinas al comercio minorista, etc. Los films termorretractilables basados en poliamida también eran muy resistentes al desgaste, p.ej. para que un producto envasado pudiera aguantar la distribución a largas distancias. Los films tenían la resistencia térmica necesaria para soportar la cocción en un horno durante varias horas.

Ejemplos 61-68

Los films de los ejemplos 61-68 proporcionaron una combinación de resistencia a la perforación y horneabilidad que los hace apropiados para: (a) empaquetar carne en una planta envasadora, (b) transportar la carne envasada a un comercio detallista y ponerla en una vitrina, y (c) ser adquiridos por un consumidor que luego cuece el producto en un horno dentro del mismo envase. Estos envases eliminan varias etapas de reprocesado, que en caso contrario añadirían respectivamente costes y aumentarían el riesgo de contaminación del producto.

Cada uno de los films de los ejemplos 61-68 tenía una capa de sellado, una capa de revestimiento y una capa central. La capa de sellado contenía típicamente una poliamida de punto de fusión inferior al de varias poliamidas del resto del film. Aunque la poliamida de la capa de sellado tenga un punto de fusión alto, se funde preferentemente antes que la poliamida de la capa central y/o de la capa de revestimiento (es decir, la que sirve de capa exterior del envase), a fin de facilitar el sellado del film.

La poliamida de la capa central puede conferir al film (opcionalmente) mayores características de barrera. Las poliamidas que incrementan las propiedades de barrera incluyen, sin limitarse a ellas, la poliamida amorfá y/o la poliamida MXD6. Las distintas capas del film se pueden modificar para variar sus propiedades superficiales y facilitar su transformación en una bolsa u otro tipo de embalaje añadiendo un agente anti-fricción o partículas antibloqueo. Además, cualquiera de las capas se puede modificar para reforzar su estabilidad frente a cambios de color durante la cocción y evitar que el film se vuelva frágil o pierda integridad.

El film multicapa termorretractilable y horneable, coextruido todo de poliamida, del ejemplo 61 se produjo mediante el proceso de la FIG. 1, anteriormente descrito.

El film del ejemplo 61 se elaboró de manera similar a la preparación del film del ejemplo 1 descrito anteriormente. Los parámetros empleados en la producción del film del ejemplo 61 fueron como los especificados en el ejemplo 1, exceptuando lo siguiente:

Espesor total del producto extruido	0,457 mm (18 milipulgadas)	Diámetro exterior del pistón de aire	10,2 cm
Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	9,1 m/min	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	27,4 m/min
Factor de orientación en dirección transversal	2,0X	Factor de orientación en dirección longitudinal	3,1X
Orientación biaxial total	6,2X	Espesor total del film termorretractilable	0,089 mm (3,5 milipulgadas)
Temperatura del baño caliente	60°C		

El film del ejemplo 61 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

Ejemplo 61

5

Sellado	Central	Exterior
86% Nylon 12	60% Nylon 14	60% Nylon 14
10% Nylon 13	30% Nylon 15	28% Nylon 15
1% STBL 1	10% Nylon 13	10% Nylon 13
3% AB&S		2% AB&S
0,15 mm (6 milipulgadas)	0,15 mm (6 milipulgadas)	0,15 mm (6 milipulgadas)

El film termorretractilable de 0,089 mm (3,5 milipulgadas) tenía una buena contracción (una contracción libre total a 85°C (185°F) del 59 por ciento), mucha resistencia a la perforación, buenas propiedades ópticas y aguantó cuatro horas en el horno a 176,7°C (350°F) sin degradación, fragilización o merma de integridad del envase.

10

Los films de los ejemplos 62-68 se elaboraron mediante el proceso empleado para producir el film del ejemplo 2, exceptuando que la composición polimérica de las distintas capas se modificó tal como está señalado en las tablas siguientes. Además los espesores absolutos y relativos de las distintas capas del film variaron según lo anotado bajo las tablas. Los parámetros empleados en la producción del film del ejemplo 62 fueron como los especificados en el ejemplo 2, exceptuando lo siguiente:

Espesor total del producto extruido	0,254 mm (10 milipulgadas)	Diámetro exterior del pistón de aire	12,7 cm
Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	23,2 m/min	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	59,5 m/min
Factor de orientación en dirección transversal	2,1X	Factor de orientación en dirección longitudinal	2,6X
Orientación biaxial total	5,4X	Espesor total del film termorretractilable	0,508 mm (2,0 milipulgadas)
Temperatura del baño caliente	71,1°C		

El film del ejemplo 62 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

20

Ejemplo 62

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
87% Nylon 12 10% Nylon 13 2% SLIP 1% STBL 1	90% Nylon 1 10% Nylon 13	90% Nylon 1 10% Nylon 13	90% Nylon 1 10% Nylon 13	89% Nylon 1 10% Nylon 13 1% SLIP
0,063 mm (2,5 milipulgadas)	0,14 mm (5,5 milipulgadas)			0,0508 mm (2 milipulgadas)

Los parámetros empleados en la producción del film del ejemplo 63 fueron como los especificados en el ejemplo 62, exceptuando lo siguiente:

25

ES 2 553 560 T3

Espesor total del producto extruido	0,254 mm (10 milipulgadas)		Diámetro exterior del pistón de aire	12,7 cm
Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	18,9 m/min		Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	49,4 m/min
Factor de orientación en dirección transversal	1,9X		Factor de orientación en dirección longitudinal	2,7X
Orientación biaxial total	5,1X		Espesor total del film termorretractilable	0,508 mm (2,0 milipulgadas)
Temperatura del baño caliente	79,4°C			

El film del ejemplo 63 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

5

Ejemplo 63

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
87% Nylon 12 10% Nylon 13 2% SLIP 1% STBL 1	90% Nylon 1 10% Nylon 13	100% Nylon 13	90% Nylon 1 10% Nylon 13	89% Nylon 1 10% Nylon 13 1% SLIP
0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)

El film del ejemplo 64 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

10

Ejemplo 64

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
87% Nylon 12 10% Nylon 2 1% STBL 2% AB&S	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL			
0,053 mm (2,1 milipulgadas)		0,15 mm (5,8 milipulgadas)		0,015 mm (0,6 milipulgadas)

Asimismo, a no ser que esté señalado de otro modo, los parámetros empleados en el proceso de elaboración de los films del ejemplo 64 y de los ejemplos 65-68 fueron como los indicados en el ejemplo 2, exceptuando lo anotado en la tabla siguiente. Además los rodillos de templado funcionaron a una temperatura de 54,4°C.

15

Ejemplo nº	Pistón de aire DE (cm)	Velocidad periférica de los rodillos tensores bajo la burbuja (m/min)	Velocidad periférica de los rodillos tensores sobre la burbuja (m/min)	Velocidad periférica de los rodillos de templado (m/min)	Temp del baño caliente (°C)	Factor de tensión DM (X)	Factor de tensión DT (X)	Factor de orientación biaxial total (X)	Contracción libre total a 85°C (185°F) (%)
64	12,7	27,4	51,4	49,2	65,6	2,25	2,1	4,7	84
65	12,7	24,5	41,9	38,0	63,9	2,05	2,3	4,7	31
66	12,7	23,9	47,0	43,2	65,6	2,2	2,3	5,0	DND
67	10,2	22,9	51,1	46,5	66,7	2,5	1,9	4,7	50
68	10,2	27,3	56,1	54,0	73,9	2,3	1,9	4,3	59

Los films de los ejemplos 65-68 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en las tablas siguientes.

20

Ejemplo 65

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
87% Nylon 12 10% Nylon 2 1% STBL 1 2% AB&S	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1	100% Nylon 2	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1
0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,0508 mm (2 milipulgadas)

ES 2 553 560 T3

Ejemplo 66

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
67% Nylon 1 30% Nylon 2 1% STBL 1 2% AB&S	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1			
0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,140 mm (5,5 milipulgadas)			0,0508 mm (2 milipulgadas)

Ejemplo 67

5

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
97% Nylon 12 1% STBL 2% AB&S	89% Nylon 1 10% Nylon 10 1% STBL 1			
0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,140 mm (5,5 milipulgadas)			0,0508 mm (2 milipulgadas)

Ejemplo 68

10

Sellado	Central	Central	Central	Exterior
97% Nylon 12 1% STBL 2% AB&S	89% Nylon 1 10% Nylon 10 1% STBL 1			
0,064 mm (2,5 milipulgadas)	0,140 mm (5,5 milipulgadas)			0,0508 mm (2 milipulgadas)

10 Films autoclavables (ejemplos 69-79)

Ejemplo 69

15

Se produce un film multicapa termorretractilable y autoclavable utilizando el dispositivo y el proceso indicado en la FIG. 1, anteriormente descrita. El film multicapa tiene un total de 7 capas, en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, el producto extruido antes de su orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada bajo la identidad de la capa y la composición de la resina:

20

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 69

Sellado	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
Polímero de alto punto de fusión	Ligante 1	Nylon 1	Barrera 1	Nylon 1	Ligante 1	Polímero de alto punto de fusión
0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)

La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 69 es la siguiente:

Código de la resina	Identidad de la resina
Polímero de alto punto de fusión	MDPE, HDPE, PEC, PA copolímero, PP homopolímero
Ligante 1	LLDPE injertado con anhídrido, MDPE, HDPE, PP, EVA, EMA, PEC
Nylon 1	Nylon semicristalino, nylon amorfó
Barrera 1	EVOH, EVOH autoclavable, nylon amorfó, MXD6, MXD6/MXDI y materiales de barrera nanocompuestos

25

El producto extruido se moldea a partir de una boquilla anular (de 12,7 cm de diámetro) sobre un pistón de aire que proporciona al producto fundido el soporte necesario para minimizar la variación del espesor de la banda. El pistón de aire tiene un diámetro exterior de 12,7 cm y una longitud de 32 cm, y emite aire frío (15,6°C) a través de unos orificios de 0,762 mm de diámetro repartidos sobre la superficie cilíndrica del pistón y separados entre sí por una distancia de 14,3 mm, según un patrón en que cada orificio está rodeado por otros 6. El flujo de aire a través de los orificios sostiene el film (de manera que no se colapse) y lo enfriá desde dentro, es decir, ayudando a refrigerar rápidamente el producto de extrusión fundido para minimizar la cristalización. La presión entre el pistón de aire y el film es ligeramente superior a la atmosférica (es decir unos 780 mm Hg). El aire frío es bombeado al espacio hueco

30

del pistón y hacia los orificios, y saliendo de ellos fluye hasta el extremo inferior del pistón y después hacia arriba, a través de una vía de paso por el centro del pistón.

Aunque el pistón de aire ayuda a congelar el nylon para minimizar la cristalización, la mayor parte del calor del producto extruido se elimina utilizando un anillo de agua situado aproximadamente a 5 cm (2 pulgadas) por debajo de la boquilla anular. El anillo de agua vierte una corriente de agua fría (p.ej. a 7,2°C) sobre la superficie externa del producto extruido para congelarlo repentinamente y minimizar la cristalización en las capas de nylon. La corriente de agua fría entra en contacto con el producto extruido a una distancia de 5 cm (2 pulgadas), aproximadamente, por debajo de la boquilla anular. La cinta enfriada resultante se colapsa en forma plana y se enrolla en una bobina que se transporta al dispositivo de orientación en estado sólido. Luego la cinta se desenrolla y se conduce a un baño que contiene agua caliente, se aplana y se calienta a una temperatura de 71°C. La cinta permanece sumergida en el agua caliente durante un periodo de 2 segundos, tras lo cual la cinta caliente es conducida inmediatamente a través de una primera serie de rodillos tensores y después a través de una segunda serie de rodillos tensores, siendo la distancia entre la primera y la segunda serie de rodillos tensores de 1,8 m (6 pies) aproximadamente. Entre la primera y la segunda serie de rodillos tensores la cinta es sometida a una orientación biaxial en estado sólido. La orientación se efectúa inflando la cinta con una burbuja de aire atrapada entre la primera y la segunda serie de rodillos tensores. Se logra una orientación adicional moviendo la primera serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 15 metros por minuto y la segunda serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 42 metros por minuto. El resultado es una orientación de 2,8X en la dirección transversal y 2,8X en la dirección de máquina, para una orientación total biaxial de 7,8X.

Ejemplo 70

El film autoclavable del ejemplo 70 se elaboró de manera similar a la preparación del film del ejemplo 69 descrito arriba. El film del ejemplo 70 también tiene un total de 7 capas, en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de su orientación en estado sólido) indicado en milésimas de pulgada bajo la identidad de la capa y la composición de la resina:

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 70

Sellado	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
Polímero de alto punto de fusión	Ligante 1	90% Nylon 1 + 10% de interruptor de cristalinidad	Barrera 1	90% Nylon 1 + 10% de interruptor de cristalinidad	Ligante 1	Polímero de alto punto de fusión
0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)

La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 70 es la misma que en la tabla anterior del ejemplo 69. La única resina adicional, es decir el interruptor de cristalinidad, comprende al menos un componente elegido del grupo formado por: poliamida 6/12, poliamida 6/69, poliamida 6/6T, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfá, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster (incluyendo polietilen tereftalato/glicol), EVOH, poliestireno, poliolefina (p.ej. polibuteno, copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina ramificado de cadena larga y polietileno lineal de baja densidad) y resina ionómera. El interruptor de la cristalinidad se mezcla con el Nylon 1. La poliamida semicristalina es el componente principal de la mezcla con el interruptor de cristalinidad. El componente principal constituye un 60 hasta 99 por ciento en peso de la mezcla y el componente secundario un 1 hasta 40 por ciento en peso de la mezcla. El film termorretractilable y autoclavable aquí descrito puede comprender una mezcla de la poliamida semicristalina con un interruptor de cristalinidad, tal como se ha descrito arriba.

La boquilla anular, el pistón de aire, el aire de refrigeración, el anillo de agua, el agua de enfriamiento, el baño caliente, el tiempo de inmersión, el anillo de aire, etc., y las condiciones del proceso son totalmente iguales a lo que se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1.

Ejemplo 71

El film autoclavable del ejemplo 71 se elabora de manera similar a la preparación del film del ejemplo 69 descrito arriba. La diferencia es que el film del ejemplo 71 se prepara mediante un proceso de revestimiento por extrusión como el representado en la FIG. 5, anteriormente descrita. Tal como indica la tabla siguiente, el film del ejemplo 71 tiene un total de 8 capas, de manera que las 4 primeras se coextruyen como substrato desde una boquilla anular y la quinta hasta la octava se aplican por extrusión sobre el substrato. Estas últimas cuatro capas se designan como capas de revestimiento. Como en los ejemplos 69 y 70, la parte de substrato extruido del film se enfria rápidamente al salir de la boquilla. El enfriamiento rápido tiene lugar principalmente situando el anillo de agua cerca de la boquilla, con lo cual una cascada de agua fría entra en contacto con el producto anular extruido inmediatamente después de su salida de la boquilla. Aunque las diversas capas del substrato se pueden irradiar, las capas de revestimiento no se irradian. Las capas de revestimiento constituyen para el film una gran barrera al oxígeno atmosférico (y a otros materiales), aportan resistencia al desgaste y facilitan la subsiguiente procesabilidad (es decir, la orientación) del producto multicapa extruido.

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 71

Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento
Sellante	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
Polímero de alto punto de fusión	Ligante 2	Nylon 1	Ligante 2	Barrera 1	Ligante 3	Base 1	Polímero de alto punto de fusión
0,076 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,305 mm (12 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)

La boquilla anular utilizada en el proceso tiene un diámetro de 12,7 cm (5 pulgadas) y el pistón de aire un diámetro de 10,8 cm (4,25 pulgadas) y una longitud de 33 cm (13 pulgadas). El diámetro de la boquilla de revestimiento es de 8,9 cm (3,5 pulgadas). Por lo demás el proceso empleado para producir el film del ejemplo 71 es como el descrito en el anterior ejemplo 69, incluyendo el aire de refrigeración, el anillo de agua, el agua de enfriamiento, el baño caliente, el tiempo de inmersión y el dispositivo y condiciones de templado. La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 71 es la siguiente:

Código de la resina	Identidad de la resina
Polímero de alto punto de fusión	MDPE, HDPE, PEC, PA copolímero, PP homopolímero
Ligante 2	LLDPE injertado con anhídrido, MDPE, HDPE, PP, EVA, EMA, PEC
Ligante 3	EVA, EMA
Nylon 1	Nylon semicristalino, nylon amorfó
Interruptor 1	Poliamida 6/69, poliamida 6I/6T, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfá, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster (incluyendo polietilen tereftalato/glicol), EVOH, poliestireno, poliolefina (p.ej. polibuteno, copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina ramificado de cadena larga y polietileno lineal de baja densidad) y resina ionómera
Base 1	Poliolefina
Barrera 1	EVOH, EVOH autoclavable, nylon amorfó, MXD6, MXD6/MXDI y materiales de barrera nanocompuestos

La cinta resultante, revestida por extrusión, se enrolla sobre una bobina, se transporta a un lugar de orientación en estado sólido y después se desenrolla y se orienta en dirección biaxial, prácticamente de la manera descrita en el ejemplo 69. Luego el film termorretractilable y autoclavable resultante se templa, prácticamente del modo descrito en el ejemplo 69.

Ejemplo 72

El film autoclavable del ejemplo 72 se prepara mediante un proceso de revestimiento por extrusión como el descrito en el anterior ejemplo 71. Tal como figura en la tabla siguiente, el film del ejemplo 72 también tiene un total de 8 capas, siendo las 4 primeras las capas de substrato y la quinta hasta la octava las capas de revestimiento.

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 72

Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento
Sellante	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
Polímero de alto punto de fusión	Ligante 2	Nylon 1 + interruptor de cristalinidad	Ligante 2	Barrera 1	Ligante 3	Base 1	Polímero de alto punto de fusión
0,076 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,305 mm (12 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)

La boquilla anular, el pistón de aire, el aire de refrigeración, el anillo de agua, el agua de enfriamiento, el baño caliente, el tiempo de inmersión y el dispositivo y condiciones de templado fueron totalmente iguales a lo que se ha descrito anteriormente en el ejemplo 71. La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 72 es la misma que en la tabla anterior del ejemplo 71. La única resina adicional, es decir el interruptor de semicristalinidad, es la misma que el interruptor de semicristalinidad en el anterior ejemplo 70. Por lo demás el proceso empleado para producir el film del ejemplo 72 es como el descrito en el anterior ejemplo 71.

Ejemplo 73

Se produjo un film multicapa coextruido, termorretractilable y autoclavable, empleando el dispositivo y el proceso ilustrados en las FIGs. 1, 2 y 3, anteriormente descritas. El film multicapa tenía un total de 7 capas, en el siguiente

orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de su orientación en estado sólido) indicado bajo la identidad de la capa y la composición de la resina:

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 73

5

Sellado	Ligante	Central	Barrera	Central	Ligante	Exterior
MDPE 1	Ligante 4	Nylon 2	EVOH 1	Nylon 2	Ligante 4	MDPE 1
0,038 mm (1,5 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,083 mm (3,25 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,038 mm (1,5 milipulgadas)

La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 73 fue la siguiente:

Código de la resina	Identidad de la resina
MDPE 1	Dow Dowlex® 2037 0.935 D
Ligante 4	Equistar Plexar® PX3227
Nylon 2	BASF Ultramid® B40
EVOH 1	EVAL LC-E105A

- 10 El producto extruido de 7 capas (es decir la cinta) se coextruyó (en sentido descendente) desde una boquilla anular (diámetro 12,7 cm (5 pulgadas)) sobre un pistón de aire que proporcionaba al flujo saliente de producto fundido el soporte necesario para minimizar la variación del espesor de banda de la cinta resultante. El pistón de aire tenía un diámetro exterior de 10,8 cm (4,25 pulgadas) y una longitud de 33 cm (13 pulgadas), y emitía aire frío (15,6°C) a través de unos orificios de 0,762 mm (0,030 pulgadas) de diámetro repartidos sobre la superficie cilíndrica del pistón y separados entre sí por una distancia de 14,29 mm (0,5625 pulgadas), según un patrón en que cada orificio estaba rodeado por otros 6. El flujo de aire a través de los orificios sostenía el film (de manera que no se colapsara por el impacto de un flujo de agua fría, como se describe más adelante) y lo enfriaba desde dentro, es decir, ayudando a "congelar" rápidamente el nylon para minimizar su cristalización. La presión entre el pistón de aire y la superficie interior de la cinta fue ligeramente superior a la atmosférica (es decir 1,03 atmósferas aproximadamente). El aire frío era bombeado al espacio hueco del pistón y hacia los pequeños orificios al final de las vías de paso que conducen el aire desde la cámara interior del pistón hasta la superficie exterior del mismo. El aire frío fluía hacia abajo, entrando por el pequeño intersticio (de unos 0,13 mm (0,005 pulgadas)) entre la cinta y la superficie exterior del pistón, y luego subía a través del conducto central hacia el extremo superior del pistón, saliendo a la atmósfera.
- 15 25 Aunque el pistón de aire ayudó a congelar la poliamida para minimizar la cristalización, la mayor parte del calor del producto extruido a la salida de la boquilla se eliminó con una corriente de agua fría emitida por un anillo situado aproximadamente 5 cm (2 pulgadas) bajo la boquilla anular. El anillo vertió una corriente de agua fría (a unos 7,2°C) sobre la superficie exterior del producto extruido para producir una congelación súbita (es decir, un enfriamiento rápido) de los polímeros contenidos en las distintas capas del film. El enfriamiento rápido se usó en concreto para minimizar la cristalización de la poliamida semicristalina en cada una de las dos capas centrales definidas en la tabla anterior. El anillo de agua se dimensionó de forma que su superficie interior quedara 2,5 hasta 5 cm (1-2 pulgadas) separada del producto extruido. El anillo de agua se colocó de manera que la corriente anular de agua fría emitida por él entrara en contacto con el producto extruido a unos 5 cm (2 pulgadas) por debajo del punto desde el cual el del producto extruido salía de la boquilla anular. La corriente de agua emitida por el anillo salía primero en dirección horizontal y luego se arqueaba ligeramente hacia abajo antes de entrar en contacto con el producto extruido. Este proceso de enfriamiento tan rápido, junto con una minimización del tiempo de permanencia en un baño de agua caliente antes de la orientación y la temperatura relativamente baja del baño caliente (indicada más adelante), más la posición y emisión del aire frío procedente de un anillo (también indicada más adelante) contribuyen a la vez a orientar el producto extruido para lograr la termorretractilidad y otras propiedades expuestas a continuación.
- 20 30 35 40 45 50 55 Por debajo de la boquilla la cinta enfriada se aplano y se enrolló sobre una bobina. La bobina de cinta plana enfriada se transportó luego a un lugar de orientación en estado sólido. Después la cinta se desenrolló y se condujo a un baño que contenía agua caliente a una temperatura de 71°C. La cinta avanzó continuamente a través del baño, con un tiempo de inmersión en el agua caliente de 2 segundos aproximadamente, tras lo cual la cinta caliente resultante se condujo inmediatamente a través de una primera serie de rodillos tensores y luego a través de una segunda serie de rodillos tensores, siendo la distancia entre la primera y la segunda serie de rodillos tensores de 1,8 m (6 pies) aproximadamente. La cinta se orientó biaxialmente entre las series superior e inferior de rodillos tensores, pasándola alrededor de una burbuja de aire atrapada. La orientación biaxial se llevó a cabo (a) inflando la cinta con la burbuja de aire atrapada entre las series de rodillos tensores y (b) moviendo la primera serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 15 metros por minuto y la segunda serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 42 metros por minuto. El resultado fue una orientación aproximada de 2,8X en la dirección transversal y de 2,8X en la dirección de máquina, y una orientación total biaxial de 7,8X aproximadamente. El film anular coextruido resultante, termorretractilable y autoclavable, no se templó.
- El film coextruido resultante, termorretractilable y autoclavable, mostró una elevada contracción libre total a 85°C (185°F), una gran resistencia a la abrasión y a la perforación, y podía resistir unas condiciones de autoclavado de

121,1°C (250°F) durante 90 minutos. En este estado sufrió una contracción total del 51%. La tabla siguiente indica el espesor y la contracción libre del film termorretractilable y autoclavable del ejemplo 73.

Film el ejemplo nº	Espesor el film (mm/milipulgadas)	% de contracción libre total a 85°C (185°F) (L+T)
73	0,053 / 2,1	26 + 25

5

Ejemplos 74-78

Los ejemplos 74-78 correspondieron a otros cinco films termorretractilables y autoclavables producidos mediante el empleo del dispositivo y el proceso representados en las FIGs. 1, 2 y 3 arriba descritas, es decir, como en el anterior ejemplo 73. Cada uno de los films de los ejemplos 74-78 tenía un total de 7 capas, en el siguiente orden, con el porcentaje de espesor de cada capa de la cinta y del film indicado bajo la descripción de la composición de la capa.

Disposición y composición de las capas y espesor del film de los ejemplos 74-78

	Capa exterior	Capa ligante	Capa base	Capa barrera	Capa base	Capa ligante	Capa exterior
Ejemplo 74 % del film	MDPE 1 12	Ligante 4 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Nylon amorf 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Ligante 4 8	MDPE 1 12
Ejemplo 75 % del film	65% MDPE 30% HDPE 5% Slip 1 12	Ligante 4 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Nylon amorf 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Ligante 4 8	65% MDPE 30% HDPE 5% Slip 1 12
Ejemplo 76 % del film	LLDPE 1 12	Ligante 4 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Nylon amorf 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Ligante 4 8	LLDPE 1 12
Ejemplo 77 % del film	Copolímero P-E 12	Ligante 4 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Nylon amorf 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Ligante 4 8	Copolímero P-E 12
Ejemplo 78 % del film	50% Copolímero P-E 44% Homo VLDPE 6% slip & antibloqueo 12	Ligante 4 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Nylon amorf 8	90% Nylon 1 10% Nylon amorf 26	Ligante 4 8	50% Copolímero P-E 44% Homo VLDPE 6% slip & antibloqueo 12

15

La identidad de las distintas resinas de los films de los ejemplos 74-78 se indica en la tabla siguiente. Los códigos de resina indicados en la tabla anterior que no está identificados en la siguiente tabla de resinas son como los que figuran en la tabla anterior del ejemplo 73.

Código de la resina	Identidad de la resina
Nylon amorf	Selar® PA 3426, nylon amorf, 1,19 g/cc (DuPont)
HDPE	Fortiflex® T60-500-119, polietileno de alta densidad; 0,961 g/cc, 6,0 g/10 min (Ineos)
Slip 1	Antibloqueo y antifricción 10850 en LLDPE; 0,95 g/cc; 1,8 g/10 min (Ampacet)
LLDPE 1	Dowlex® 2045.03, polietileno lineal de baja densidad; 0,92 g/cc, 1,1 g/10 min (Dow)
Copolímero P-E	Copolímero de propileno-etileno ED 01-03; 0,90 g/cc; 8 g/10min; PF 134°C (Total Petrochemicals)
Homo VLDPE	Copolímero de etileno/buteno por catálisis de sitio único Exact® 3128; 0,900 g/cc; 1,3 g/10 min (ExxonMobil)
Slip & antibloqueo	Antibloqueo y antifricción 102804 en HDPE; 1,02 g/cc, 7,1 g/10 min (Ampacet)

20

La tabla siguiente indica el espesor y la contracción libre total de los films termorretractilables y autoclavables de los ejemplos 74-78:

Film el ejemplo nº	Espesor el film (mm/milipulgadas)	% de contracción libre total a 85°C (185°F) (L+T)
74	0,074 / 2,9	27 + 37
75	0,069 / 2,7	28 + 32
76	0,086 / 3,4	35 + 43
77	0,071 / 2,8	20 + 27
78	0,074 / 2,9	20 + 24

25

Ejemplo 79

5 Se produjo un film revestido por extrusión, termorretractilable y autoclavable, empleando el dispositivo y el proceso representados en la FIG. 5, arriba descrita. El film tenía un total de 8 capas, en el siguiente orden, con el espesor de cada capa de la cinta (es decir, antes de la orientación en estado sólido) indicado bajo la identificación y la composición de la capa.

Disposición y composición de las capas y espesor del film del ejemplo 79

Substrato	Substrato	Substrato	Substrato	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento	Revestimiento
Sellante	Ligante	Central	Ligante	Barrera	Ligante	Central	Exterior
MDPE 2	Ligante 5	Nylon 2	Ligante 5	PVDC	Ligante 6	Base 1	MDPE 2
0,076 mm (3 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,305 mm (12 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)	0,0508 mm (2 milipulgadas)	0,0254 mm (1 milipulgada)

10 La identidad de las distintas resinas del film del ejemplo 79 era la siguiente:

Código de la resina	Identidad de la resina
MPDE 2	Dow Dowlex® 2035 0.937 D
Ligante 5	Equistar Plexar® PX1007
Nylon 2	BASF Ultramid® B40
Ligante 6	ExxonMobil Escorene® LD761.36
Base 1	Exxon Mobile Exceed® 1012
PVDC	Dow Saran® 806

15 El substrato extruido de cuatro capas se extruyó (en sentido descendente) por una boquilla anular (diámetro 12,7 cm (5 pulgadas)) sobre un pistón de aire que proporcionaba al flujo saliente de producto fundido el soporte necesario para minimizar la variación del espesor de banda de la cinta resultante. El pistón de aire tenía un diámetro exterior de 10,8 cm (4,25 pulgadas) y una longitud de 33 cm (13 pulgadas), y emitía aire frío (15,6°C) a través de unos orificios de 0,762 mm (0,030 pulgadas) de diámetro repartidos sobre la superficie cilíndrica del pistón y separados entre sí por una distancia de 1,43 cm (0,563 pulgadas), según un patrón en que cada orificio estaba rodeado por otros 6. El flujo de aire a través de los orificios sostenía el film (de manera que no se colapsara por el impacto de un flujo de agua fría, tal como se describe más adelante) y lo enfriaba desde dentro, es decir, ayudando a "congelar" rápidamente la poliamida semicristalina para minimizar su cristalización. La presión entre el pistón de aire y la superficie interior de la cinta fue ligeramente superior a la atmosférica (es decir 1,03 atmósferas aproximadamente). El aire frío era bombeado al espacio hueco del pistón y hacia los pequeños orificios al final de las vías de paso que conducen el aire desde la cámara interior del pistón hasta la superficie exterior del mismo. El aire frío fluía hacia abajo, entrando por el pequeño intersticio (de unos 0,127 mm (0,005 pulgadas)) entre la cinta y la superficie exterior del pistón, y luego subía a través del conducto central hacia el extremo superior del pistón, saliendo a la atmósfera.

20

25

30 Aunque el pistón de aire ayudó a congelar la poliamida para minimizar su cristalización, la mayor parte del calor del producto extruido a la salida de la boquilla se eliminó con una corriente de agua fría emitida por un anillo situado aproximadamente 5 cm (2 pulgadas) bajo la boquilla anular. El anillo vertió una corriente de agua fría (a unos 7,2°C) sobre la superficie exterior del producto extruido para producir una congelación súbita (es decir, un enfriamiento rápido) de los polímeros contenidos en las distintas capas del film. El enfriamiento rápido se utilizó en particular para minimizar la cristalización de la poliamida semicristalina en la capa central del substrato, es decir, en la capa central especificada en la tabla anterior. El agua fría entró en contacto con el producto extruido a una distancia aproximada de 5 cm (2 pulgadas) por debajo de la boquilla anular. Este proceso de enfriamiento tan rápido, junto con una minimización del tiempo de permanencia en un baño de agua caliente colocado en la parte inferior (descrito más adelante), y la posición y emisión del aire frío procedente de un anillo (también descrito más adelante) contribuyen simultáneamente a orientar el producto extruido para lograr la termorretractilidad y otras propiedades expuestas a continuación.

35

40

45 Por debajo de la boquilla la cinta de substrato enfriada se colapsó adquiriendo forma plana. La cinta plana irradiada resultante de forma aplana se condujo a través de dos series de rodillos tensores que tenían una burbuja de aire atrapada entremedio, y la cinta anular cambió de la configuración plana a la redonda al ser dirigida alrededor de la burbuja de aire atrapada. Véase la FIG. 5. El substrato anular redondeado resultante se condujo luego a una cámara de vacío y después inmediatamente se hizo pasar a través de una boquilla de revestimiento por extrusión que aplicó un recubrimiento de 4 capas sobre y alrededor de la superficie exterior del substrato anular reconfigurado. Luego la cinta resultante de 8 capas revestida por extrusión se condujo y se enfrió a través de un anillo de aire y después se aplano de nuevo al pasar a través del segundo par de rodillos tensores y se enrolló sobre una bobina. Véase de nuevo la FIG. 5.

50

La cinta de substrato no se estiró de manera notable (ni longitudinal ni transversalmente) al ser dirigida alrededor de la burbuja de aire atrapada, asociada al aparato de revestimiento por extrusión. La velocidad periférica de los rodillos

tensores por debajo de la burbuja atrapada fue prácticamente igual a la velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada. Además la cinta anular de substrato solo se infló lo suficiente para formar una tubuladura esencialmente circular, sin una orientación transversal importante, es decir sin extensión transversal. El revestimiento por extrusión se realizó de un modo conforme a la patente U.S. nº 4,278,738, de BRAX y otros, arriba citada.

El rollo de cinta de 8 capas revestida por extrusión anular se transportó a un lugar de orientación en estado sólido. Después la cinta se desenrolló y se condujo a un baño que contenía agua caliente a una temperatura de 71°C. La cinta se dirigió continuamente a través del baño, con un tiempo de inmersión en el agua caliente de 2 segundos aproximadamente, tras lo cual la cinta caliente resultante se condujo inmediatamente a través de una primera serie de rodillos tensores y luego a través de una segunda serie de rodillos tensores, siendo la distancia entre la primera y la segunda serie de rodillos tensores de 1,8 m (6 pies) aproximadamente. La cinta se orientó biaxialmente entre las series superior e inferior de rodillos tensores, pasándola alrededor de una burbuja de aire atrapada. La orientación biaxial se llevó a cabo (a) inflando la cinta con la burbuja de aire atrapada entre las series de rodillos tensores y (b) moviendo la primera serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 15 metros por minuto y la segunda serie de rodillos tensores a una velocidad periférica de 38 metros por minuto. El resultado fue una orientación aproximada de 2,5X en la dirección transversal y de 2,5X en la dirección de máquina, para una orientación total biaxial de 6,25X aproximadamente. El film resultante revestido por extrusión, termorretractilable y autoclavable, mostró una elevada contracción libre total a 85°C (185°F), una gran resistencia a la abrasión y a la perforación, y podía resistir unas condiciones de autoclavado de 121,1°C (250°F) durante 90 minutos.

Ejemplos 80-83

Los films de los ejemplos 80-83 se elaboraron siguiendo el proceso empleado para preparar el film del ejemplo 1, pero la composición polimérica de las distintas capas se modificó según lo indicado en las tablas siguientes. Además los espesores absolutos y relativos de las distintas capas del film también variaron, tal como está señalado en las tablas siguientes. Los parámetros empleados en la producción del film del ejemplo 80 fueron los descritos para el ejemplo 1, exceptuando lo siguiente:

Espesor total del producto extruido	0,508 mm (20 milipulgadas)	Diámetro exterior del pistón de aire	10,2 cm
Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja atrapada	30,4 m/min	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja atrapada	77,1 m/min
Factor de orientación en dirección transversal	2,6X	Factor de orientación en dirección longitudinal	2,8X
Orientación biaxial total	7,3X	Espesor total del film termorretractilable	0,064 mm (2,5 milipulgadas)
Temperatura del baño caliente	71,1°C		

El film del ejemplo 80 tenía la distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

Ejemplo 80

Sellado	Barrera	Central	Exterior
98% Nylon 12 1% STBL 1 1% SLIP	69% Nylon 1 30% Nylon 10 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 10 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 10 1% STBL 1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,203 mm (8 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)

Asimismo, de no indicarse lo contrario, los parámetros empleados en el proceso de elaboración de los films del ejemplo 80 y de los films de los ejemplos 81-83 fueron como los descritos en el ejemplo 1, excepto lo señalado en la tabla siguiente.

Ejemplo nº	Espesor total del producto extruido (mm / milipulgadas)	Diámetro exterior del pistón de aire (cm)	Velocidad periférica de los rodillos tensores por debajo de la burbuja (m/min)	Velocidad periférica de los rodillos tensores por encima de la burbuja (m/min)	Temperatura del baño caliente (°C)
81	0,38 / 15	10,2	24,5	16,2	72,8
82	0,51 / 20	10,2	23,9	19,3	79,4
83	0,51 / 20	10,2	22,9	24,5	71,1

Ejemplo nº	Factor de extensión en la dirección de máquina (X)	Factor de extensión en la dirección transversal (X)	Factor de orientación biaxial total (X)	Espesor total del film termorretractilable (mm / milipulgadas)	Contracción libre total a 85°C (185°F)
81	2,65	2,8	7,4	0,064 / 2,5	61
82	2,8	2,6	7,3	0,066 / 2,6	63
83	3	2,6	7,8	0,066 / 2,6	75

Los films de los ejemplos 81-83 tenían una distribución de capas y la composición polimérica indicada en la tabla siguiente.

5

Ejemplo 81

Sellado	Barrera	Central	Exterior
98% Nylon 12 1% STBL 1 1% SLIP	69% Nylon 1 30% Nylon 19 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 19 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 19 1% STBL 1
0,095 mm (3,75 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)	0,152 mm (6 milipulgadas)	0,057 mm (2,25 milipulgadas)

Ejemplo 82

10

Sellado	Barrera	Central	Exterior
98% Nylon 12 1% STBL 1 1% SLIP	69% Nylon 1 30% Nylon 2 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,203 mm (8 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)

Ejemplo 83

Sellado	Barrera	Central	Exterior
98% Nylon 12 1% STBL 1 1% SLIP	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1	89% Nylon 1 10% Nylon 2 1% STBL 1
0,127 mm (5 milipulgadas)	0,102 mm (4 milipulgadas)	0,203 mm (8 milipulgadas)	0,076 mm (3 milipulgadas)

- 15 Se efectuaron análisis para determinar la relación $A_{1199}:A_{1170}$ entre absorbancia y transmisión para varios de los ejemplos anteriormente descritos, así como para varios films con contenido de poliamida correspondientes al estado técnico previo. Los resultados figuran en la tabla siguiente.

Relación $A_{1199}:A_{1170}$ entre absorbancia y transmisión en el FTIR de varios ejemplos anteriormente descritos

20

Ejemplo nº	A_{1199}	A_{1170}	Relación $A_{1199}:A_{1170}$	Capa de barrera por ambos lados de la capa de poliamida	Acondicionado 24 horas	% e.p. de poliamida $\geq 80\%$ (sobre todo el film)
3	13,911	10,79	1,29	Sí	Sí	No
4	21,294	14,913	1,43	Sí	Sí	No
6	23,891	14,484	1,65	Sí	Sí	No
8	23,681	16,896	1,40	Sí	Sí	No
9	23,901	17,266	1,38	Sí	Sí	No
10	25,895	17,961	1,44	Sí	Sí	No
13	28,496	17,499	1,63	Sí	Sí	No
14	29,921	18,966	1,58	Sí	Sí	No
15	20,531	14,429	1,42	Sí	Sí	No
20	22,402	21,062	1,06	Sí	Sí	No
30	25,047	16,805	1,49	Sí	Sí	No
31	25,192	16,111	1,56	Sí	Sí	No
37	24,318	15,047	1,62	Sí	Sí	No
39	23,611	14,549	1,62	Sí	Sí	No
40	22,107	15,399	1,44	Sí	Sí	No
42	11,34	14,179	0,80	Sí	Sí	No

44	24,441	21,61	1,13	Sí	Sí	No
45	24,923	20,982	1,19	Sí	Sí	No
46	18,193	16,685	1,09	Sí	Sí	No
47	20,915	20,084	1,04	Sí	Sí	No
48	19,951	15,553	1,28	Sí	Sí	No
50	16,752	22,875	0,73	Sí	Sí	No
52	19,692	18,157	1,08	Sí	Sí	No
54	21,961	22,91	0,96	Sí	Sí	No
57	16,149	13,691	1,18	Sí	Sí	No
Pechiney Film #1	30,16	13,456	2,24	Sí	Sí	No
Pechiney Film #2	18,465	10,709	1,72	Sí	Sí	No
Pechiney Film #3	20,165	11,849	1,70	Sí	Sí	No
CMS Film #1	4,718	5,98	0,79	Sí	Sí	No
CMS Film #2	2,389	3,535	0,68	Sí	Sí	No
KurehaFilm	2,536	2,16	1,17	Sí	Sí	No
Curwood Film	2,819	2,106	1,34	Sí	Sí	No
Vector Film	21,084	7,811	2,70	No	No	Sí
62	14,508	9,666	1,50	No	No	Sí
63	15,198	11,593	1,31	No	No	Sí
64	14,526	13,489	1,08	No	No	Sí
65	13,605	13,180	1,03	No	No	Sí
66	13,253	14,492	0,91	No	No	Sí
67	16,265	14,372	1,13	No	No	Sí
68	17,098	14,560	1,17	No	No	Sí
80	30,308	19,440	1,56	No	No	Sí
81	22,085	16,669	1,32	No	No	Sí
82	35,572	23,893	1,49	No	No	Sí
83	32,503	22,341	1,45	No	No	Sí
M&Q Film	11,838	16,669	2,41	No	No	Sí

Como puede verse en la tabla anterior, todos los films de los ejemplos 3, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 20, 30, 31, 37, 39, 40, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 52, 54, 57, 62-68 y 80-83 presentaron una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR inferior o igual a 1,65. No se realizó el análisis por FTIR de los films de los ejemplos 1, 2, 5, 7,

5 11, 12, 16-19, 21-29, 32-36, 38, 41, 43, 49, 51, 53, 55, 56, 58-61 y 69-79. Los films Pechiney Films #1, #2 y #3, el film Vector y el film de M&Q se analizaron por FTIR convencional (es decir, FTIR no microscópico) y cada uno de ellos dio una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR superior a 1,65.

10 A pesar de que los films CMS#1 y CMS#2, el film Kureha y el film Curwood presentaban una relación A_{1199}/A_{1170} entre absorbancia y transmisión en el FTIR $\leq 1,65$, los análisis revelaron que ninguno de estos films contenía una poliamida semicristalina en una proporción de al menos el 35 por ciento respecto al volumen total del film. El film CMS#1 contenía 27 por ciento en volumen de una mezcla de nylon 6 y una poliamida amorfa, es decir poliamida 6I6T; la proporción de nylon 6 en la mezcla no se determinó. El film CMS#2 contenía 30 por ciento en volumen de una mezcla de nylon 6 y una poliamida amorfa, es decir poliamida 6I6T; la proporción de nylon 6 no se determinó. El film Kureha contenía 31 por ciento en volumen de una mezcla de nylon 6 y nylon 6I6T; la proporción de nylon 6 no se determinó. El film contenía 19% de nylon 6.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Film multicapa termorretractilable que comprende una capa con un contenido de al menos una poliamida semicristalina elegida del grupo formado por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y que después de acondicionarlo a 48,9°C (120°F) y como mínimo 80 por ciento de humedad relativa durante 24 horas presenta una relación entre absorbancia y transmisión en el FTIR:

$$\frac{A_{1199}}{A_{1170}} \leq 1,65,$$

10

donde A_{1199} se determina integrando el área de un pico entre 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea recta, y A_{1170} se determina integrando el área de un pico entre 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea recta, y el film multicapa tiene un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 35 por ciento en volumen respecto al volumen total del film y una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos el 35 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732.

- 20 2. Film multicapa termorretractilable según la reivindicación 1, en que el film ha sido templado.
- 25 3. Film multicapa termorretractilable según la reivindicación 1, en que el film tiene una primera capa que es una capa externa y comprende poliolefina y una segunda capa que comprende al menos una poliamida semicristalina, de modo que la primera capa externa sirve de barrera a la penetración de la humedad atmosférica.
- 30 4. Film multicapa termorretractilable según la reivindicación 3, que además comprende una tercera capa que es una segunda capa externa del film, la cual comprende poliolefina y también sirve de barrera a la penetración de la humedad atmosférica, de modo que la segunda capa lleva una capa de barrera a la humedad por ambas caras.
- 35 5. Film multicapa termorretractilable según la reivindicación 1, en el cual la capa que contiene al menos una poliamida semicristalina lleva una mezcla de un componente principal y un componente secundario, de modo que el componente principal constituye el 60 hasta 99 por ciento en peso de la mezcla y el componente secundario el 1 hasta 40 por ciento en peso de la mezcla, el cual comprende al menos un componente elegido del grupo formado por poliamida 6/69, poliamida MXD6, poliamida MXDI, poliamida 66/610, poliamida amorfía, copolímero en bloque de poliéster-amida, poliéster, EVOH, poliestireno, poliolefina y resina ionómera.
- 40 6. Film multicapa termorretractilable que tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos el 35 por ciento, medida según la norma ASTM D-2732, un contenido total de poliamida semicristalina de al menos el 50 por ciento en volumen respecto al volumen total del film y un contenido total de poliamida de al menos el 80 por ciento en volumen respecto al volumen total del film, de modo que la poliamida semicristalina es al menos un componente del grupo constituido por poliamida 6/12 con un punto de fusión de al menos 125°C, poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66, y el film presenta una relación entre absorbancia y transmisión en el FTIR:

$$\frac{A_{1199}}{A_{1170}} \leq 1,65,$$

45

donde A_{1199} se determina integrando el área de un pico entre 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1223,6 cm⁻¹ y 1186,0 cm⁻¹ con una línea recta, y A_{1170} se determina integrando el área de un pico entre 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1186,0 cm⁻¹ y 1152,5 cm⁻¹ con una línea recta

- 50 7. Film multicapa termorretractilable según la reivindicación 6, que comprende:
 (A) una primera capa que es una capa de termosellado y contiene una mezcla de la poliamida semicristalina y al menos un componente del grupo formado por poliamida amorfía, copolímero de etileno/alcohol vinílico, poliamida MXD6 y resina ionómera; y
 (B) una segunda capa que lleva una poliamida de punto de fusión superior a 210°C
- 55 8. Proceso para producir un film anular termorretractilable, que consiste en:
 (A) extruir hacia abajo desde una boquilla anular un producto anular multicapa que comprende
 (i) una primera capa que es una capa exterior de sellado y lleva al menos un componente del grupo formado por una poliolefina de densidad comprendida entre 0,88 g/cm³ y 0,917 g/cm³ y resina ionómera, y
 (ii) una segunda capa que lleva al menos una poliamida semicristalina seleccionada del grupo formado por poliamida 6, poliamida 66, poliamida 6/66 y poliamida 6/12, la cual constituye al menos hasta el 35 por ciento en volumen del producto anular extruido multicapa respecto al volumen total del film;
 (B) enfriar rápidamente el producto anular extruido mediante la aplicación de un líquido de refrigeración que absorbe calor del producto anular extruido, de manera que al menos el 50% del líquido de enfriamiento cae en

cascada por el producto anular extruido a una distancia de al menos 5,08 cm (2 pulgadas) y entra inicialmente en contacto con el producto anular extruido a una distancia comprendida entre 0,25 y 12,7 cm (0,1 y 5 pulgadas) por debajo de un punto en que el producto anular extruido sale de la boquilla anular.

5 (C) recalentar el producto extruido hasta una temperatura de orientación de 54,4°C a 98,8°C (130°F a 210°F), obteniendo un producto anular extruido recalentado;

(D) orientar el producto anular extruido recalentado mientras se encuentra en estado sólido, según un factor de orientación total de al menos 5, a fin de producir un film termorretractilable orientado con una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos el 30 por ciento; y

10 y el proceso se lleva a cabo de forma que el film presenta una relación entre absorbancia y transmisión en el FTIR

$$\frac{A_{1199}}{A_{1170}} \leq 1,65,$$

15 donde A_{1199} se determina integrando el área de un pico entre 1223,6 cm^{-1} y 1186,0 cm^{-1} con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1223,6 cm^{-1} y 1186,0 cm^{-1} con una línea recta, y A_{1170} se determina integrando el área de un pico entre 1186,0 cm^{-1} y 1152,5 cm^{-1} con una línea base que resulta de unir puntos de la curva a 1186,0 cm^{-1} y 1152,5 cm^{-1} con una línea recta.

20 9. Proceso según la reivindicación 8, en que el líquido de enfriamiento rápido pasa por una abertura central, a través de la boquilla anular, hacia un volumen interior dentro del producto anular extruido que se halla entre un punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular y un punto en el cual el producto anular extruido converge tomando una forma plana, de modo que el líquido de enfriamiento rápido aplicado a una superficie interior del producto anular extruido cae en cascada hacia un depósito colector por encima del punto donde el producto anular extruido converge tomando una forma plana y después se extrae del depósito colector hacia un conducto ascendente de descarga, pasando por la abertura central a través de la boquilla anular, con lo cual el producto extruido es enfriado por el líquido que cae en cascada por la superficie interior del producto anular extruido.

25 10. Proceso según la reivindicación 8, que además comprende el enfriamiento rápido del producto extruido poniendo en contacto una superficie externa del mismo con el líquido refrigerante y sosteniendo el producto anular extruido con un medio de soporte dispuesto en el interior del producto anular extruido a una distancia de 0 hasta 20,32 cm (0 a 8 pulgadas) hacia abajo, desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular.

30 11. Proceso según la reivindicación 10, en que el medio de soporte del producto anular extruido comprende la puesta en contacto de una superficie interna del mismo con un segundo líquido refrigerante suministrado a un segundo medio de soporte del producto anular extruido para sostenerlo con un medio de soporte situado dentro del producto anular extruido a una distancia de 0 hasta 20,32 cm (0 a 8 pulgadas) hacia abajo, desde el punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular.

35 12. Proceso según la reivindicación 10, en que el medio de soporte es proporcionado por el aporte de un gas a un volumen interior del producto anular extruido, situado entre un punto por donde el producto anular extruido sale de la boquilla anular y un punto donde el producto anular extruido converge tomando una forma plana, de manera que el aporte de gas crea en el volumen interior una presión superior a la ambiental.

40 13. Proceso según la reivindicación 12, en que el medio de soporte comprende además un pistón de aire, situado en el volumen interior del producto anular extruido, que emite aire para formar un colchón sustentador de aire entre el producto anular extruido y el pistón, a una distancia de 0 hasta 20,32 cm (0 hasta 8 pulgadas) hacia abajo, desde la boquilla anular.

45 14. Proceso según la reivindicación 13, en que el pistón emite aire a una temperatura de -10°C hasta 25°C.

50 15. Proceso según la reivindicación 13, en que la relación del diámetro interior del hueco de la boquilla anular al diámetro interior del pistón de aire está comprendida aproximadamente entre 1:1,1 y 1:0,5.

55 16. Proceso según la reivindicación 8, en que al menos el 70 por ciento del líquido de enfriamiento cae en cascada por el producto extruido a una distancia de al menos 7,62 cm (3 pulgadas).

60 17. Proceso según la reivindicación 8, en que el líquido de enfriamiento entra inicialmente en contacto con el producto anular extruido a una distancia de 2,54 hasta 7,62 cm (1 hasta 3 pulgadas) por debajo de la boquilla anular.

18. Proceso según la reivindicación 8, en que el líquido de enfriamiento comprende agua y es emitido desde un anillo de agua a una temperatura de 0°C hasta 25°C cuando sale del anillo.

19. Proceso según la reivindicación 8, en que el recalentamiento se efectúa sumergiendo el producto extruido en un baño caliente a una temperatura 54,4 hasta 82,2°C (130°F hasta 180°F) durante un periodo de tiempo de 1 hasta 40 segundos.

FIG. 1

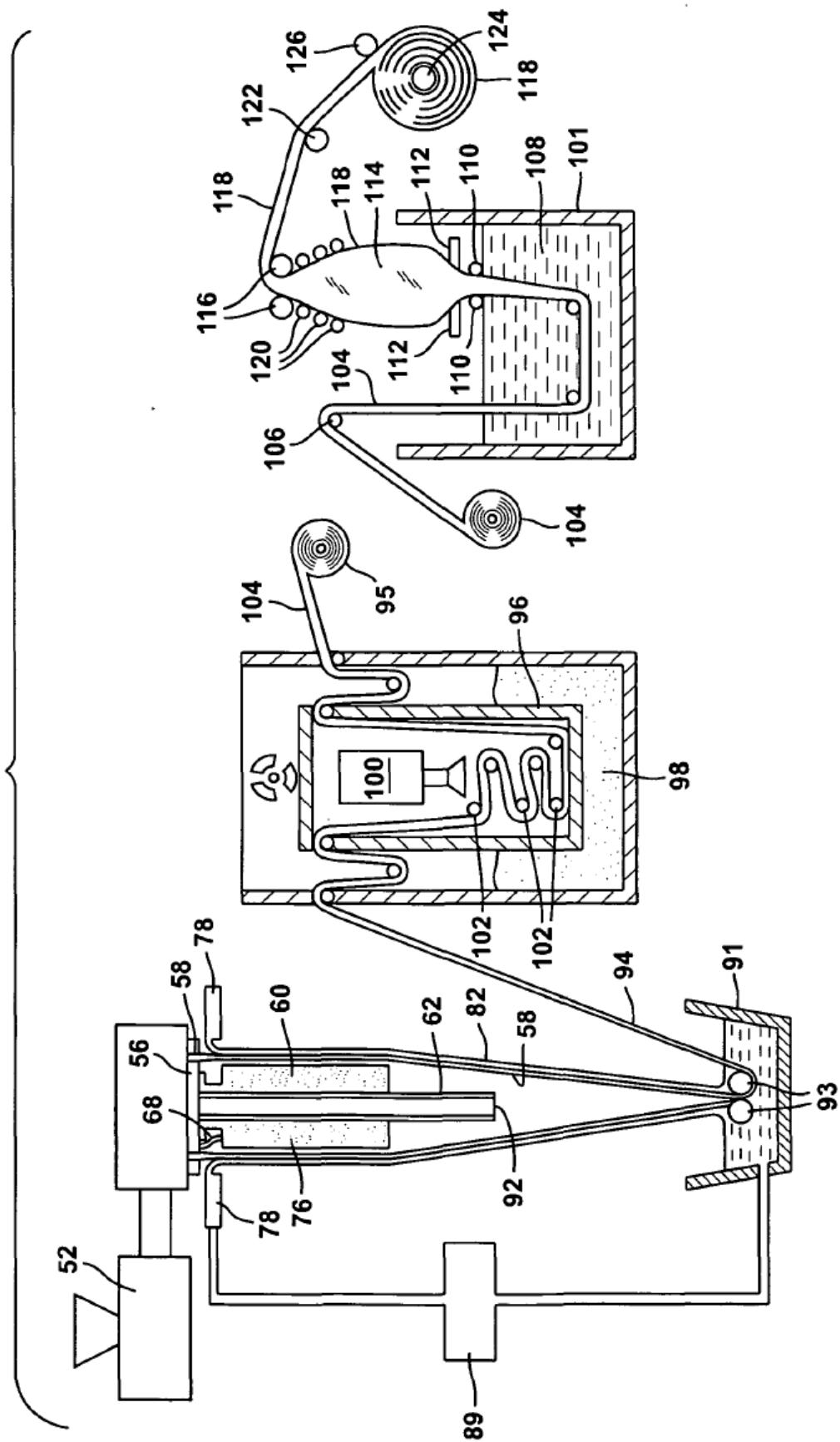


FIG. 2A

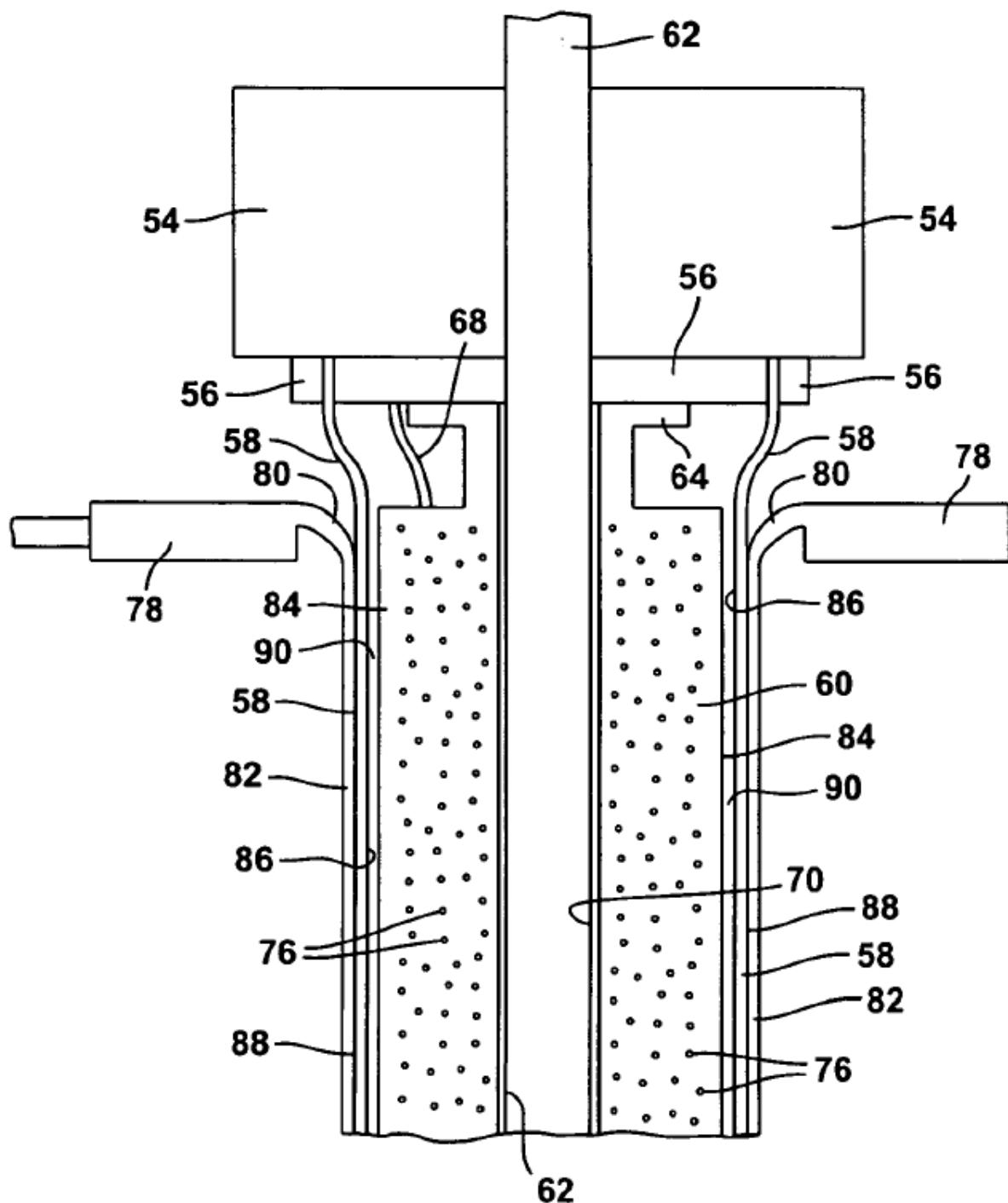
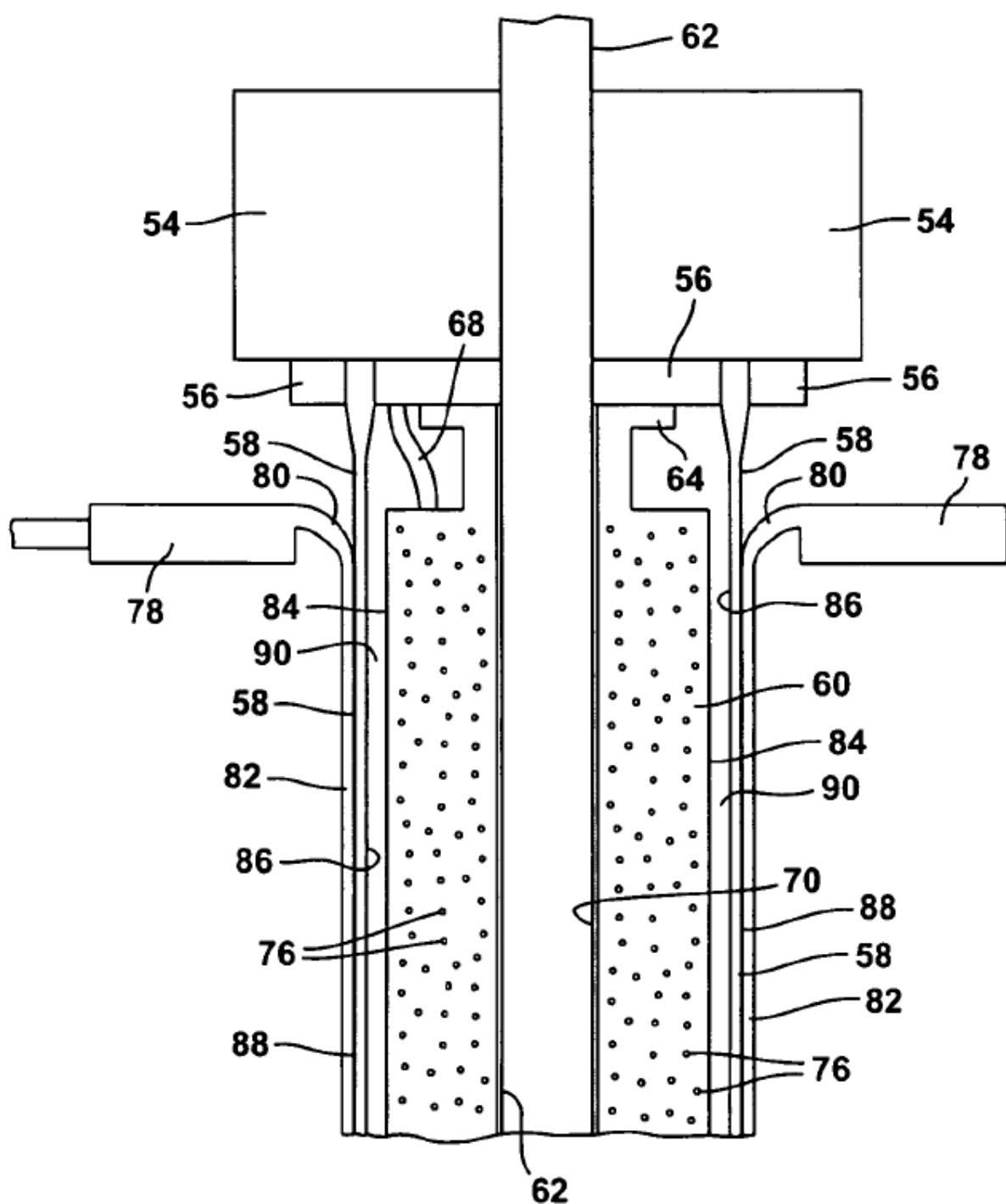


FIG. 2B



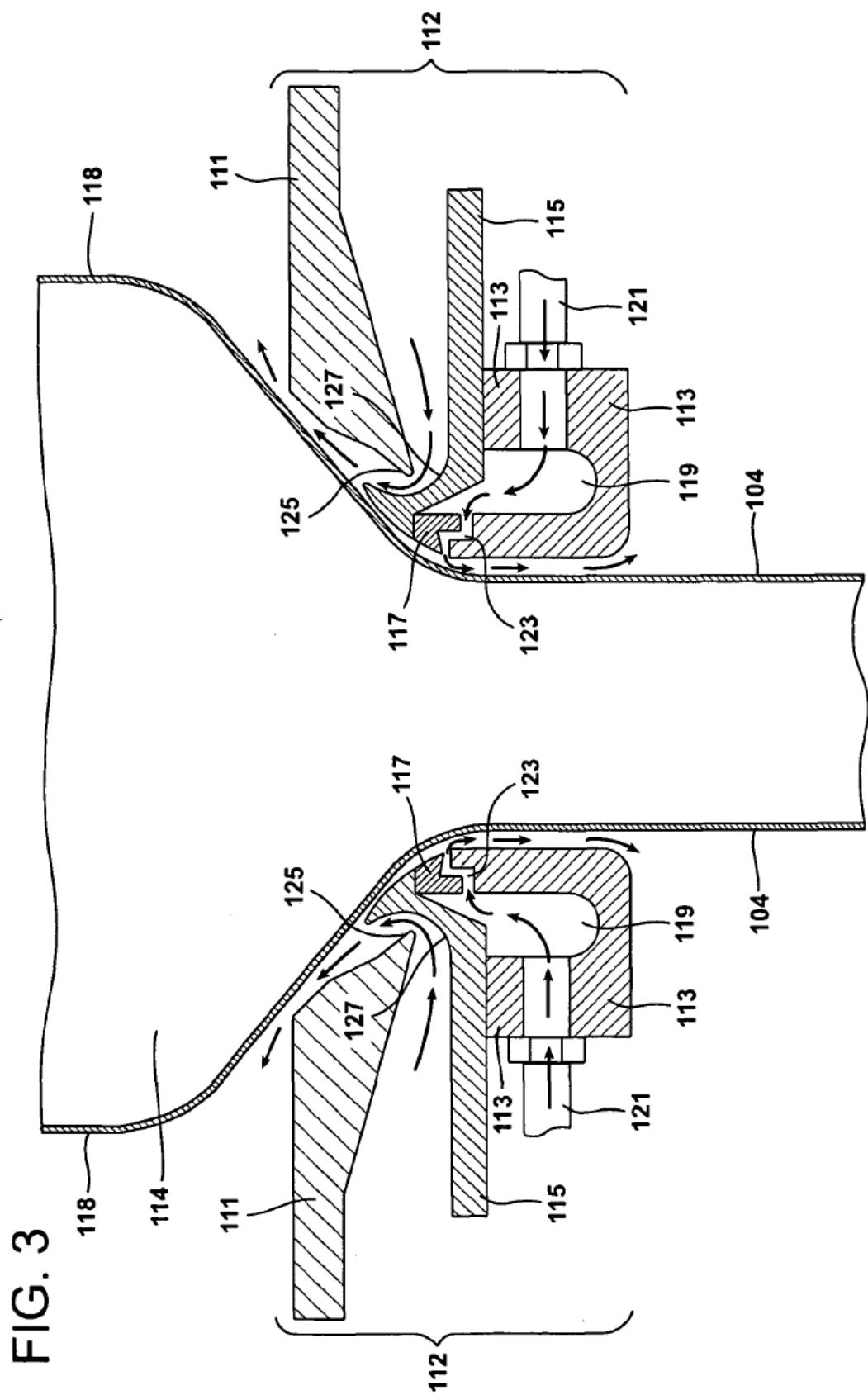


FIG. 4

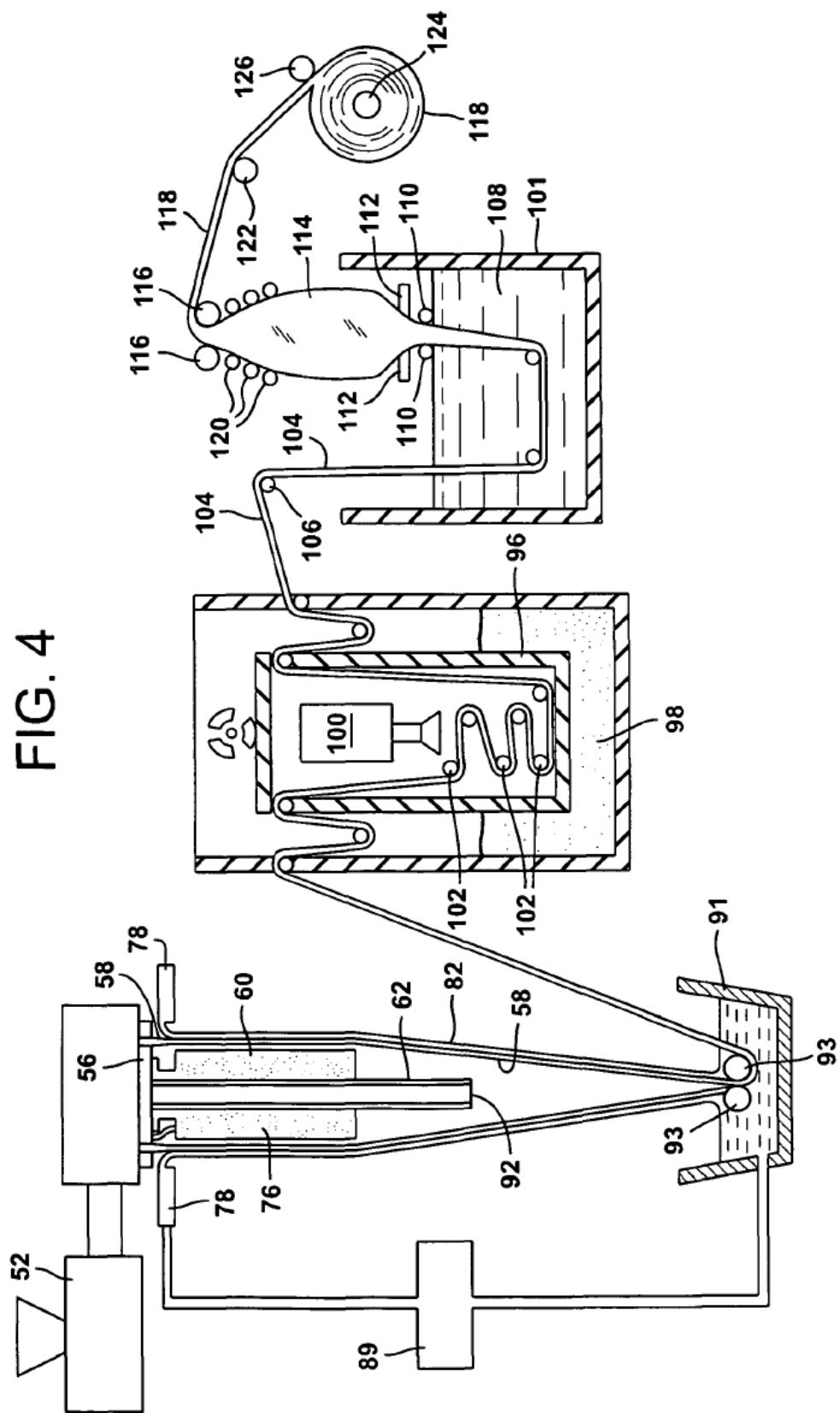


FIG. 5

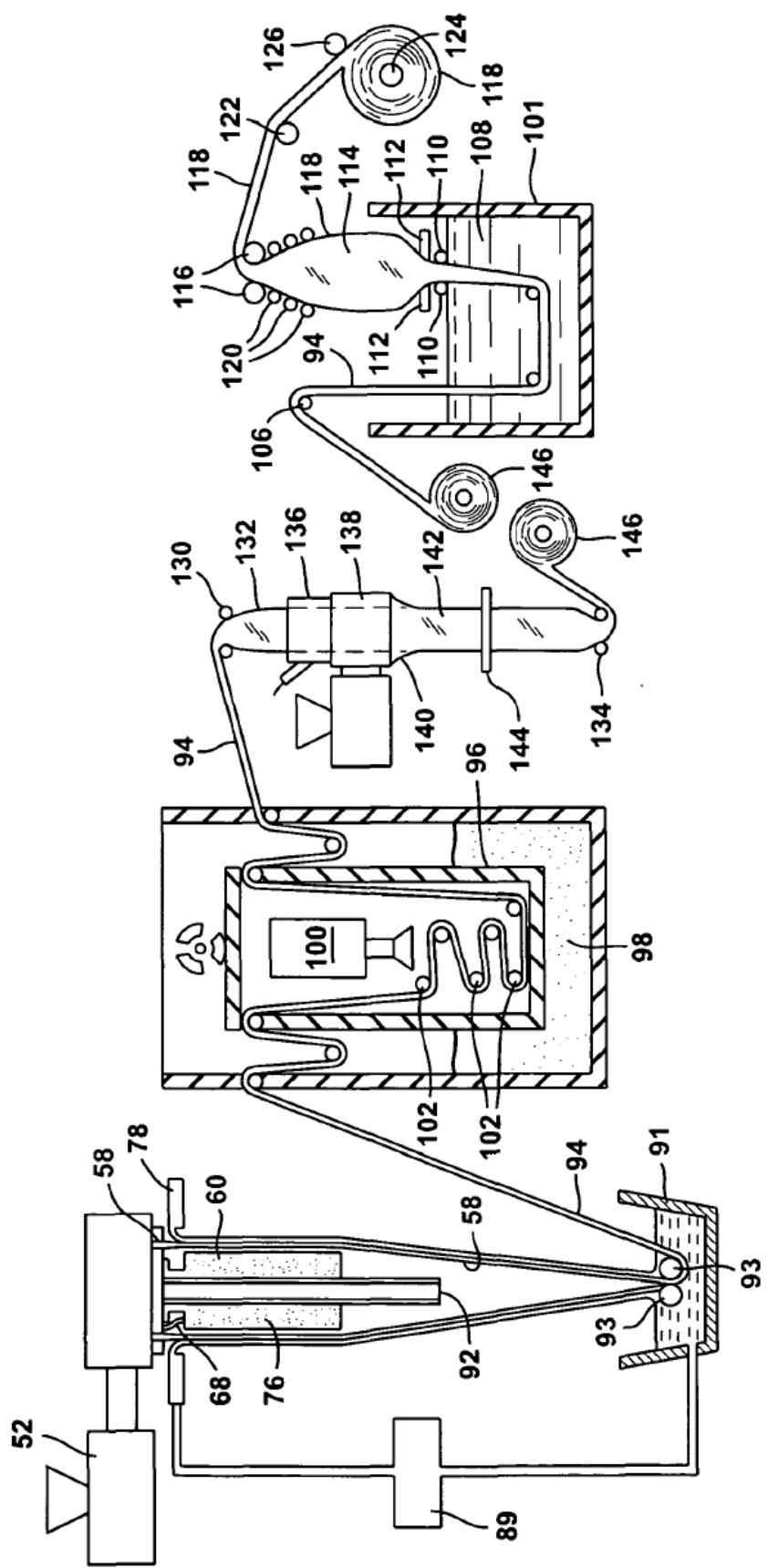


FIG. 6

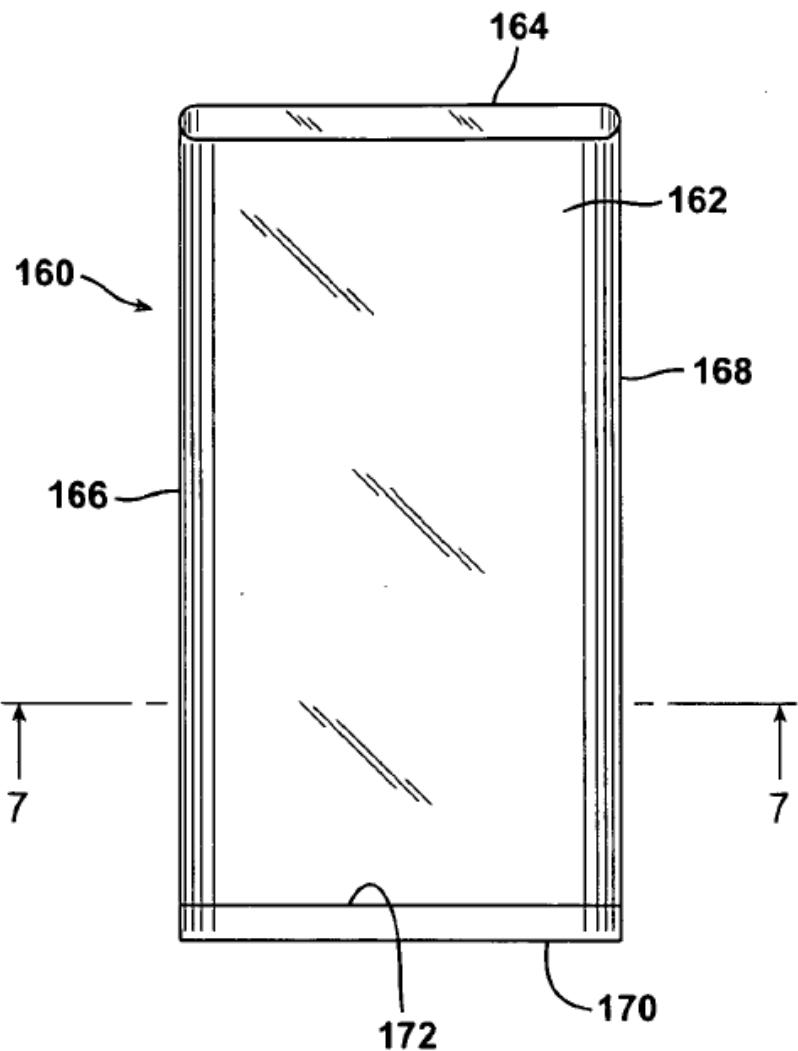


FIG. 7

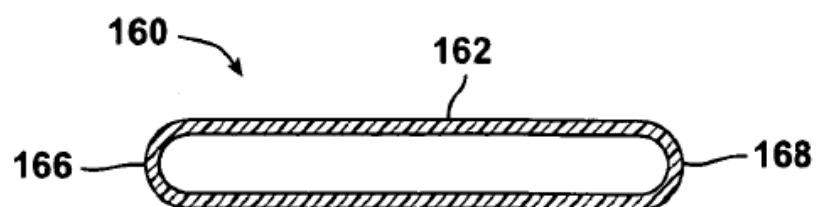


FIG. 8

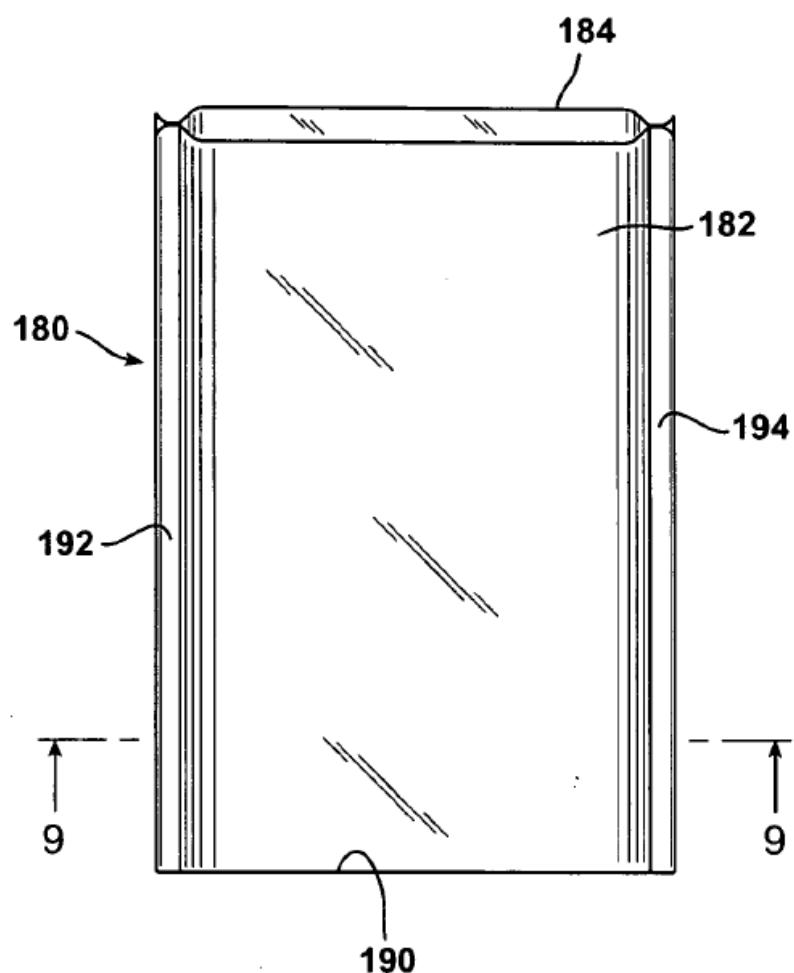


FIG. 9

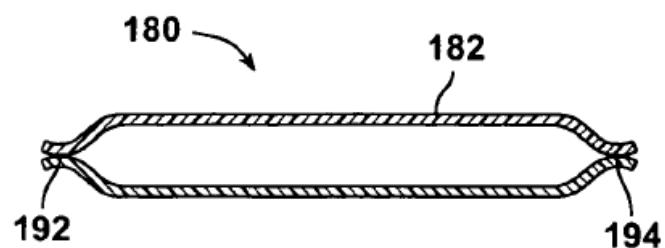


FIG. 10

