

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 117**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B29C 51/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2007 E 07016722 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2030784**

54 Título: **Películas retráctiles de barrera frente a gases para su uso en aplicaciones de embutición profunda**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2016

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 ROGERS BRIDGE ROAD
DUNCAN, SC 29334, US**

72 Inventor/es:

**RE FRASCHINI, MARCO y
URSINO, FELICE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 575 117 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

Películas retráctiles de barrera frente a gases para su uso en aplicaciones de embutición profunda

5 La presente invención se refiere a películas retráctiles, y más particularmente a películas termo-retráctiles orientadas de barrera frente a gases que son particularmente útiles para aplicaciones de embutición profunda y para procedimientos de embalaje en los cuales dichas películas se embuten de forma profunda.

Antecedentes de la invención

10 Existen diversos procedimientos conocidos en la bibliografía y recientemente aplicados en la industria, en particular en la industria alimentaria, que implican la embutición profunda de una película termo-retráctil orientada para formar un recipiente flexible. En estos procedimientos, el producto a embalar se introduce en el recipiente obtenido de este modo, y después se cierra el embalaje, una vez que se ha evacuado el aire del interior, con una tapa, que puede ser, por ejemplo, una película plana, otro recipiente flexible de embutición profunda, o película estirada, que se sella en un reborde del recipiente relleno. La retracción del material de ensayo, inducida por tratamiento térmico, posteriormente proporciona el aspecto hermético deseado al embalaje final de vacío.

15 Los ejemplos de estos procedimientos, por ejemplo, se describen en el documento DE-A- 2.364.565, en el documento US 2005/0173289 o en el documento EP-A- 1.557.372.

20 Estos procedimientos, que se denominan de forma colectiva en la presente memoria procedimientos de "termoconformación-retracción", varían en determinados aspectos, tales como el uso de una tapa que puede ser o no termo-retráctil, se puede someter o no a embutición profunda o puede ser o no apta para estirado sobre el producto, y en la forma en que el embalaje se estira, por ejemplo, calentando únicamente el recipiente sometido a embutición profunda o el embalaje completo, llevando a cabo la etapa de embutición profunda sobre el embalaje final que abandona la cámara de vacío, o llevando a cabo la etapa de termo-retracción al tiempo que el embalaje está todavía en la cámara de vacío, antes o después del sellado.

25 Difieren esencialmente de los procedimientos convencionales de embalaje por embutición profunda, en el uso de una película flexible termo-retráctil, normalmente con un espesor dentro del intervalo de 40 a 160 μm , en lugar de un laminado no termo-retráctil convencional y más grueso. Las ventajas ofrecidas de este modo principalmente se basan en la cantidad altamente reducida de material de embalaje empleada y en el aspecto de embalaje mejorado que hace que el producto sea más atractivo.

30 La primera etapa, que es común a todos los procedimientos anteriores, implica la embutición profunda de una película termo-retráctil orientada para formar un recipiente flexible, por ejemplo, un tipo de bolsa o bolsillo de tamaño y dimensiones deseados y ajustado según el molde específico empleado.

Dicha etapa que es la etapa clave en todos los procedimientos es también la más problemática, en particular si se desea una profundidad mayor de recipiente, por ejemplo de 60, 80, 100 mm o más.

La película termo-retráctil orientada que se usa en dicha etapa de termoconformación debe tener muchos atributos para ajustarse al uso en estos procedimientos:

- 35 i) debe ser apta para conformación hasta la profundidad deseada y la definición del recipiente formado debería corresponder en la medida de lo posible a la forma del molde;
- ii) debe tener elevadas propiedades mecánicas de manera que el embalaje final, en el que el espesor del material de embalaje se reduce mediante la etapa de conformación, todavía tenga la resistencia necesaria a violaciones;
- 40 iii) una vez termoconformada, la película debe mostrar un % de retracción libre mínimo en ambas direcciones y una determinada tensión de retracción para garantizar que tras la etapa de retracción, que se lleva a cabo a temperaturas que no afectan negativamente al producto embalado, el aspecto del embalaje sea tan hermético como se desee;
- 45 iv) al mismo tiempo, no obstante, no debería proporcionar el denominado efecto de "retro retracción", y el recipiente conformado debe mantener en la medida de lo posible el tamaño proporcionado por el molde; y
- v) debería tener buenas propiedades ópticas tras la embutición profunda y retracción.

Se ha descubierto que las películas termo-retráctiles usadas en la actualidad para aplicaciones de embalaje retráctil, tales como bolsas retráctiles o procedimientos de FFS retráctil, no se ajustan al uso para los procedimientos de "termoconformación-retracción" ya que no cumplen la mayoría de los requisitos anteriores.

50 El documento WO 0103922A divulga una película termo-retráctil y apta para termosellado de barrera frente a gases que comprende dos capas externas de una mezcla de co- o terpolímeros de propileno, una capa más interna que comprende una poliamida amorfa o una de sus mezclas con una copoliamida, y capas de enlace intermedias basadas en poliolefina.

La presente invención aborda este problema y va destinada a una película termo-retráctil orientada que tiene los

atributos listados anteriormente y que, de este modo, puede emplearse de manera apropiada, entre otros, en los procedimientos de "termoconformación-retracción".

Sumario de la invención

5 Un primer objetivo de la presente invención es una película termo-retráctil y orientada biaxialmente, de barrera frente a gases de multi-capa que comprende al menos

una primera capa a) de poliolefina externa apta para termo-sellado

una capa b) interna de barrera frente a gases, y
una segunda capa c) externa resistente a violaciones,

10 de modo que la segunda capa externa resistente a violaciones es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas.

Las poliamidas amorfas que constituyen la proporción principal de dicha capa de poliamida tienen un Tg que es ≤ 120 °C, o ≤ 110 °C o ≤ 100 °C.

15 Un segundo objetivo específico de la presente invención es un procedimiento para embalaje de un producto que implica una embutición profunda de una película termo-retráctil orientada para formar un recipiente flexible, introducir el producto a embalar en el recipiente formado de este modo, evacuar y cerrar el recipiente mediante una tapa sellada al reborde del recipiente y someter el material de embalaje a una etapa de termo-retracción, ya sea antes o después del sellado de la etapa al reborde, en el que la película termo-retráctil orientada que se somete a embutición profunda es una película de acuerdo con el primer objetivo.

20 Un tercer objetivo específico de la presente invención es un embalaje sometido a retracción obtenido por medio del procedimiento del segundo objetivo.

Estos y otros objetivos, ventajas y características de la invención se comprenderán mejor y se apreciarán mediante referencia a la memoria descriptiva detallada de la invención y los dibujos.

DEFINICIONES

25 Según se usa en la presente memoria, la frase "capa interna" se refiere a cualquier capa de película que tiene ambas superficies principales adheridas a la otra capa de la película.

Según se usa en la presente memoria, la frase "capa externa" se refiere a cualquier capa de película que tiene únicamente una de sus superficies principales directamente adherida a la otra capa de la película.

30 Según se usa en la presente memoria, las frases "capa de sellado", "capa sellante", "capa de termo sellado" y "capa termo sellante", se refieren a una capa externa de película que está implicada en el sellado de la película para cerrar el embalaje y que se encuentra en contacto con el producto embalado.

Según se usa en la presente memoria, la frase "capa en enlace" se refiere a una capa interna que tiene la finalidad principal de adherir dos capas una a la otra.

35 Según se usa en la presente memoria, las frases "dirección de la máquina" o "dirección longitudinal", abreviadas en la presente memoria como "MD" se refieren a una dirección "a lo largo de la longitud" de la película, es decir, en la dirección de la película que se forma durante la extrusión y/o revestimiento.

Según se usa en la presente memoria, la frase "dirección transversal", abreviada en la presente memoria "TD" se refiere a una dirección a través de la película, perpendicular a la dirección de la máquina o longitudinal.

40 Según se usa en la presente memoria, el término "orientación" se refiere al procedimiento de orientación en estado sólido, es decir, el procedimiento de orientación llevado a cabo a una temperatura más alta que el valor de Tg más elevado (temperatura de transición vítrea) de las resinas o mezclas de resinas que conforman la mayoría de la estructura y menor que el punto de fusión más elevado de al menos parte de las resinas de película, es decir, a una temperatura a la cual al menos parte de las resinas que componen la estructura no está en estado fundido. De este modo, según se usa en la presente memoria, el término "orientado" cuando se refiere a las películas de la invención se refiere a películas obtenidas mediante coextrusión, revestimiento por extrusión o laminado de las resinas de las
45 diferentes capas para obtener un tubo o lámina gruesa principal (cinta principal) que se enfría rápidamente hasta el estado sólido y después se recalienta hasta la denominada temperatura de orientación y posteriormente se estira biaxialmente usando bien un procedimiento de orientación tubular (por ejemplo, un procedimiento de burbuja atrapada) o bien un procedimiento de fase de estirado secuencial o simultáneo.

50 Según se usan en la presente memoria, las frases "termo-retráctil", "termo-retracción" y similares, hacen referencia a la tendencia de la película a la retracción tras la aplicación de calor, es decir, a la contracción tras el calentamiento, de manera que el tamaño de la película disminuye al tiempo que la película está en estado no restringido. Según se

usa en la presente memoria, dicho término de estirado para las películas orientadas con una retracción libre en cada una de las direcciones de la máquina y transversal, según se mide por medio de ASTM D 2732, es de al menos un 5 % a 98 °C.

5 Según se usa en la presente memoria, el término "homo-polímero" se usa con referencia a un polímero que es el resultado de la polimerización de un monómero individual, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un tipo individual de mer, es decir, unidad de repetición.

10 Según se usa en la presente memoria, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados durante la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Cuando se usa en términos genéricos, el término "copolímero" también es inclusivo de ter-polímeros o multi-polímeros. El término "copolímero" también es inclusivo de copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques y copolímeros de injerto.

Según se usa en la presente memoria, el término "polímero" es inclusivo de homo-polímeros, y copolímero.

15 Según se usa en la presente memoria, la frase "polímero heterogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de una variación relativamente amplia de peso molecular y una variación relativamente amplia de distribución de composición, es decir, los polímeros típicos preparados, por ejemplo, usando catalizadores de Ziegler-Natta convencionales.

Según se usa en la presente memoria, la frase "polímero heterogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de distribución de peso molecular relativamente estrecha y distribución de composición relativamente estrecha. Este término incluye los polímeros homogéneos preparados usando catalizadores de metalloceno u otros catalizadores de sitio único.

20 Según se usa en la presente memoria, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, se incluye en el término poliolefina los homo-polímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un co-monómero no olefínico co-polimerizable con la olefina, tal como monómeros vinílicos, y similares. Los ejemplos específicos incluyen poli(homo-polímero de etileno), poli(homo-polímero de propileno), poli(homo-polímero de butileno), polimetilpenteno, copolímero de etileno- α -olefina, copolímeros de etileno-olefina cíclica, copolímero de propileno- α -olefina, copolímero de buteno- α -olefina, copolímero de etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado, (por ejemplo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, resinas de ionómero, etc.

30 Según se usa en la presente memoria, la expresión "poliolefina modificada" es inclusiva de un polímero modificado preparado por medio de co-polimerización del homo-polímero de la olefina o su copolímero con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o uno de sus derivados tal como el anhídrido, éster o sales de metal o similares. También es inclusivo de polímeros modificados obtenidos por medio de incorporación en el homo-polímero de olefina o copolímero, mediante mezcla o preferentemente mediante injertado, de un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o uno de sus derivados tales como el anhídrido, éster o sal de metal o similares.

40 Según se usa en la presente memoria, el término "adherido", tal y como se aplica a las capas de película, se refiere ampliamente a la adhesión de una primera capa a una segunda capa con o sin adhesivo, una capa de enlace o cualquier otra capa entre ellas, y la palabra "entre", tal y como se aplica a una capa expresada como una capa que se encuentra entre otras dos capas especificadas, incluye tanto la adherencia directa de la capa objetivo a las otras dos capas entre las que se encuentra, como la ausencia de adherencia directa a una o ambas de las dos capas entre las que se encuentra la capa referida, es decir, se pueden imponer una o más capas adicionales entre la capa referida y una o más de las capas entre las que se encuentra la capa referida.

45 Por el contrario, según se usa en la presente memoria, la frase "adherido directamente" se define como la adhesión de la capa referida a la capa objetivo, sin una capa de enlace, adhesivo u otra capa entre ellas.

50 Según se usa en la presente memoria, la expresión "barrera frente a gases", cuando se refiere a una capa, a una resina presente en dicha capa, o a la estructura global, hace referencia a la propiedad de la capa, resina o estructura, para limitar hasta cierto punto el paso de gases a través de la misma. Cuando se refiere a una capa o una estructura global, la expresión "barrera frente a gases" se usa para identificar capas o estructuras caracterizadas por una Velocidad de Transmisión de Oxígeno (evaluada a 23 °C y H.R. de 0 % de acuerdo con ASTM D-3985) menor de 500 cm³/m²·día·bar.

55 Según se usa en la presente memoria, cada una de las expresiones "capa de poliolefina" o "capa de poliamida" se refiere a una capa que comprende preferentemente más de un 70 % en peso, más preferentemente más de un 80 % en peso, e incluso más preferentemente más de un 90 % en peso del respectivo polímero, es decir, poliolefina o poliamida. En la realización más preferida, cada uno de estos términos hace referencia a una capa que consiste esencialmente en el respectivo polímero, cuando la expresión "que consiste esencialmente" se usa en la presente memoria para indicar que la capa puede contener además de las poliolefinas o poliamidas respectivamente, aditivos

que se emplean convencionalmente en este campo, que se añaden a las resinas en cantidades muy pequeñas con el objetivo de mejorar la aptitud de procesamiento del polímero o el rendimiento final de la película. Los ejemplos de dichos aditivos son, por ejemplo, antioxidantes, agentes de deslizamiento y anti-formación de bloques, absorbdores UV, pigmentos, agentes antiniebla o composiciones, agentes antimicrobianos, agentes de reticulación, agentes de control de reticulación, polímeros fluorados y agentes similares, que se pueden añadir como tales a la resina de la capa o en forma de concentrados en una resina portadora diferentes de la resina de la capa.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "poliamida amorfa" se refiere a las poliamidas que no muestran un pico de fusión cristalino endotérmico en la medición DSC usando el procedimiento ASTM D-3417 y aumentando la temperatura en 10 °C/minuto.

Según se usa en la presente memoria, "embutición profunda" se usa para indicar generalmente un procedimiento de conformación de una película termoplástica calentada en un molde para formar un recipiente, sin que se requiera una relación particular entre las dimensiones del molde.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra una vista en corte transversal ampliada de una primera película de la presente invención;

La Figura 2 ilustra una vista en corte transversal ampliada de una segunda película de la presente invención;

La Figura 3 ilustra una vista en corte transversal de una tercera película preferida de la presente invención;

La Figura 4 es una representación esquemática que ilustra el procedimiento de embalaje en el que se puede emplear de manera apropiada la película de la invención;

La Figura 5 es una vista esquemática de la estación de embutición profunda usada en el procedimiento de embalaje de la Figura 4.

Descripción detallada de la invención

Un primer objetivo de la invención es una película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa que comprende

una primera capa a) externa de poliolefina apta para termosellado,
una capa b) interna de barrera frente a gases, y
una segunda capa c) externa resistente a violaciones,

de modo que la segunda capa externa resistente a violaciones es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas.

"Proporción principal" significa que la(s) poliamida(s) amorfa(s) presente(s) en dicha capa es más de un 50 % en peso de los componentes de poliamida de la propia capa.

La primera capa externa a) que en el embalaje final es la capa termo-retráctil interior del embalaje, comprende una o más poliolefinas termo-retráctiles.

Los polímeros preferidos para dicha capa se escogen entre el grupo de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, copolímeros de propileno y sus mezclas y más preferentemente, están seleccionados entre el grupo de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y sus mezclas.

Los homo- y copolímeros de etileno particularmente apropiados para la primera capa externa a) están seleccionados entre el grupo que consiste en homo-polímeros de etileno (polietileno), copolímeros de etileno- α -olefina homogéneos y heterogéneos, copolímeros de etileno-olefina cíclica, tales como copolímeros de etileno-norborneno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo (C₁-C₄) o metacrilato, tales como copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo y copolímeros de etileno-metacrilato de metilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico y sus mezclas en cualquier proporción.

Los homo- y copolímeros de etileno preferidos para dicha primera capa externa a) son, por ejemplo, polietileno que tiene una densidad de 0,900 g/cm³ a 0,950 g/cm³, copolímeros de etileno- α -olefina homogéneos y heterogéneos que tienen una densidad de 0,880 g/cm³ a 0,945 g/cm³, más preferentemente de 0,885 g/cm³ a 0,940 g/cm³, incluso más preferentemente de 0,890 g/cm³ a 0,935 g/cm³, posiblemente mezclados con una pequeña cantidad de copolímero de etileno-norborneno y copolímeros de etileno-acetato de vinilo que comprenden de un 3 a un 28 %, preferentemente de un 4 a un 20 %, más preferentemente, de un 4,5 a un 18 % de comonomero de acetato de vinilo, y sus mezclas.

Incluso los homo- y copolímeros de etileno más preferidos para dicha primera capa externa a) se escogen entre el grupo que consiste en copolímeros de etileno- α -olefina heterogéneos que tienen una densidad de 0,890 g/cm³ a

0,940 g/cm³, copolímeros de etileno- α -olefina homogéneos que tienen una densidad de 0,890 g/cm³ a 0,925 g/cm³, copolímeros de etileno-acetato de vinilo que comprenden de aproximadamente un 4,5 a un 18 % de comonomero de acetato de vinilo y sus mezclas.

5 En una realización de la presente invención la primera capa externa a) comprende una mezcla de al menos dos copolímeros de etileno- α -olefina diferentes con una densidad de 0,890 g/cm³ a 0,935 g/cm³, más preferentemente una mezcla de un copolímero de etileno- α -olefina homogéneo y uno heterogéneo, opcionalmente mezclado con una pequeña cantidad de copolímero de etileno-norborneno y copolímero de etileno-acetato de vinilo.

10 Preferentemente, los homo- o copolímeros de etileno para dicha primera capa externa a) tienen un índice de fusión de 0,3 a 10 g/10 minutos, más preferentemente de 0,5 g/10 minutos, y todavía más preferentemente de 0,8 a 7 g/10 minutos (medido según ASTM D1238-190 °C, 2,16 kg).

Los copolímeros de propileno apropiados para el uso en la primera capa externa a) están seleccionados entre el grupo que consiste en copolímeros y ter-polímeros de propileno con hasta un 50 % en peso, preferentemente hasta un 35 % en peso de etileno y/o una α -olefina (C₄-C₁₀), y sus mezclas en cualquier proporción.

15 Los copolímeros de propileno preferidos para dicha primera capa externa a) están seleccionados entre el grupo que consiste en copolímeros de propileno-etileno, copolímeros de propileno-etileno-buteno y copolímeros de propileno-buteno-etileno con un contenido total de etileno y buteno menor de un 40 % en peso, preferentemente menor de un 30 % en peso, e incluso más preferentemente menor de un 20 % en peso.

20 Preferentemente, los copolímeros de propileno tienen un índice en masa fundida de 0,5 a 20 g/10 minutos, más preferentemente de 0,8 a 12 g/10 minutos, todavía más preferentemente de 1 a 10 g/10 minutos (medido por medio de ASTM D1238 - 230 °C, 2,16 kg).

Dicha primera capa externa a) puede también contener una mezcla de uno o más copolímeros y/o homo-polímeros de etileno con uno o más copolímeros de propileno, en cualquier proporción.

Preferentemente, no obstante, dicha primera capa externa a) comprende copolímeros y homo-polímeros de etileno.

25 Dicha primera capa externa a) puede también comprender una mezcla de una proporción principal de uno o más polímeros del grupo de homo- y copolímeros de etileno y copolímeros de propileno, con una proporción menor de una o más de otras poliolefinas y/o poliolefinas modificadas, tales como homo-polímeros de polibuteno, copolímeros de buteno- α -olefina (C₅-C₁₀), copolímeros de etileno injertado con anhídrido- α -olefina, copolímeros de etileno injertado con anhídrido-acetato de vinilo, copolímeros de etileno modificado con caucho-acetato de vinilo, copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM) y similares.

30 Dichos polímeros adicionales se pueden mezclar con los polímeros básicos de dicha primera capa externa en una cantidad que es normalmente de hasta un 40 % en peso, preferentemente hasta un 30 % en peso, más preferentemente hasta un 20 % en peso, y todavía más preferentemente hasta un 10 % en peso.

No obstante, en la realización más preferida dicha capa externa a) consiste esencialmente en uno o más polímeros seleccionados entre el grupo de homo- y copolímeros de etileno.

35 El espesor de dicha capa externa a) es generalmente mayor de aproximadamente un 10 % del espesor total de la estructura, preferentemente mayor de un 12 %, estando comprendido normalmente entre un 15 y un 50 %, preferentemente entre un 18 y un 40 % del espesor total de la película.

40 La capa b) interna de barrera frente a gases comprende al menos una resina de barrera frente a gases que generalmente está seleccionada entre copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC) y copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) preferentemente mezclados con poliamidas/copoliamidas.

45 La resina más preferida para la capa b) de barrera frente a gases es PVDC. Este término incluye copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero mono-etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero mono-etilénicamente insaturado se puede usar en una proporción de un 2-40 % en peso, preferentemente de un 4-35 % en peso del PVDC resultante. Los ejemplos de monómero mono-etilénicamente insaturado pueden incluir cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilonitrilo. El copolímero de cloruro de vinilideno puede también ser un ter-polímero. De forma particular se prefiere el uso de un copolímero con cloruro de vinilo o (met)acrilato de alquilo-(C₁-C₈), tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, como los comonomeros. También es posible usar una mezcla de PVDC diferente tal como por ejemplo una mezcla del copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo con el copolímero de cloruro de vinilideno con acrilato de metilo. El PVDC puede contener aditivos apropiados tal y como se sabe en la técnica, es decir, estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, agentes de neutralización de ácido clorhídrico, etc, que se pueden añadir por motivos de procesado y/o para controlar las propiedades de barrera frente a gases de la resina.

50 Una vez que se ha escogido la resina de barrera frente a gases, su espesor en la película de partida se ajusta para

proporcionar la velocidad deseada de transmisión de oxígeno (OTR) en el embalaje final sometido a embutición profunda, teniendo en cuenta que la capa de barrera también se vuelve más fina en el procedimiento de embutición profunda. Las estructuras de alta capacidad de barrera tienen un valor de OTR por debajo de $100 \text{ cm}^3/\text{día}\cdot\text{m}^2\cdot\text{atm}$ y preferentemente por debajo de $80 \text{ cm}^3/\text{día}\cdot\text{m}^2\cdot\text{atm}$ y será particularmente apropiado para embalaje de carne, incluyendo carne roja fresca y carne procesada. Los valores de OTR elevados se prefieren, por ejemplo, para embalaje de quesos para los que generalmente se prefiere un valor de OTR de 100 a $500 \text{ cm}^3/\text{día}\cdot\text{m}^2\cdot\text{atm}$ y de 150 a $450 \text{ cm}^3/\text{día}\cdot\text{m}^2\cdot\text{atm}$ del modo más preferido.

El espesor de la capa de barrera b) en la película de partida puede, de este modo, variar entre 3 y $15 \mu\text{m}$, preferentemente de 4 a $12 \mu\text{m}$, y más preferentemente de 5 a $10 \mu\text{m}$, dependiendo de las propiedades de barrera requeridas para el embalaje final y la profundidad del recipiente sometido a embutición profunda, si la película se usa en un procedimiento de embutición profunda.

La película orientada biaxialmente se caracteriza por la presencia de una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas. Como viene indicado anteriormente, "proporción principal" significa más de un 50 % de poliamida amorfa sobre la cantidad total de poliamidas de la capa. Preferentemente, no obstante, la cantidad de poliamidas amorfas es de al menos un 60 %, más preferentemente al menos un 70 % y más preferentemente al menos un 80 % de los componentes de poliamida de la capa. Las poliamidas que representan la proporción principal de dicha capa de poliamida tienen un $T_g \leq 120 \text{ }^\circ\text{C}$, incluso más preferentemente $\leq 110 \text{ }^\circ\text{C}$, y aún más preferentemente $\leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Los materiales preferidos son poliamidas amorfas con un T_g comprendido entre 60 y $125 \text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente comprendido entre 65 y $115 \text{ }^\circ\text{C}$, e incluso más preferentemente comprendido entre 70 y $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

La(s) poliamida(s) amorfa(s) usada(s) en dicha capa en proporción principal se pueden mezclar, si fuese necesario o se quisiera, con una proporción menor de una o más poliamidas o copoliamidas cristalinas o semicristalinas. Los componentes cristalinos o semicristalinos de la mezcla de la capa de poliamida se escogen de manera que se garantice que la capa de poliamida se pueda someter a estirado (orientable en estado sólido) a la temperatura de orientación que se aplica en el procedimiento de fabricación de película. De este modo, si la temperatura de orientación que se aplica es menor que T_g de la poliamida amorfa empleada en dicha capa de poliamida, se añaden una o más poliamidas o copoliamidas con bajo valor de T_g , tal como normalmente poliamida 6, copoliamida 6/12, copoliamida 6/66, y similares, para permitir la orientación. Alternativamente, y de forma particular si la temperatura de orientación seleccionada de manera apropiada no es mucho mayor que el valor de T_g de la poliamida amorfa, o adicionalmente, se pueden usar plastificantes para permitir la orientación.

Los ejemplos de poliamidas amorfas incluyen los polímeros amorfos que se pueden preparar a partir de las siguientes diaminas: hexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, 2,2,4-trimetilhexametildiamina, 2,4,4-trimetilhexametildiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)isopropilidina, 1,4-diaminociclohexano, 1,3-diaminociclohexano, m-xililendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopropano, 2-etildiaminobutano, 1,4-diaminometilciclohexano, p-xililendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina y m-fenilendiamina con sustitución de alquilo y p-fenilendiamina. Los ejemplos de poliamidas amorfas que se pueden usar también incluyen las poliamidas amorfas que se pueden preparar a partir de los siguientes ácidos dicarboxílicos: ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico con sustitución de alquilo, ácido tereftálico con sustitución de alquilo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácidos similares. Las diaminas y los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente se pueden combinar según se desee con la condición de que la poliamida resultante sea amorfa. Por ejemplo, generalmente, se puede combinar una diamina alifática con un ácido dicarboxílico aromático o una diamina aromática con un ácido dicarboxílico alifático para proporcionar poliamidas amorfas. Las poliamidas amorfas preferidas, no obstante, son copoliamidas en las que al menos una parte bien de la diamina o bien de los restos de ácido dicarboxílico es aromática y las otras partes son alifáticas.

Más particularmente, las poliamidas amorfas que se pueden emplear de manera apropiada son copoliamida 6I/6T amorfa, copoliamida 6I/69/66 amorfa, copoliamidas 66/610/MDX6 amorfas y copoliamidas amorfas similares. Las copoliamidas más preferidas son copoliamidas 6I/69/66 amorfas.

En los procedimientos de embalaje por "termoconformación-retracción", el tratamiento térmico para proporcionar la retracción del material de embalaje generalmente está comprendido entre 80 y $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ya que las temperaturas más elevadas pueden dañar el producto embalado. Preferentemente, dicha temperatura está comprendida entre 85 y $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ya que esto permitiría proporcionar la retracción ya sea por medio de un baño de agua caliente, en caso de que la etapa de retracción se lleve a cabo sobre el embalaje sellado final, o de cualquier forma por medio de pulverización de agua caliente contra el recipiente sometido a embutición profunda, en caso de que la etapa de retracción se realice antes de sellar la tapa contra el recipiente. Con el fin de proporcionar un % de retracción a 85- $98 \text{ }^\circ\text{C}$ suficiente para proporcionar un aspecto atractivo y hermético al embalaje final, normalmente es necesario llevar a cabo una etapa de orientación a una temperatura comparable. Esto tiene la ventaja adicional de que cuando se emplea la tecnología de burbuja atrapada en la fabricación de la película, el recalentamiento de la tubería primaria antes del estirado se puede llevar a cabo haciéndolo pasar a través de un baño de agua caliente. En tal caso, si se emplean poliamidas amorfas que tengan un T_g mayor que la temperatura de agua caliente, es necesario mezclarlas con una o más poliamidas o copoliamidas con bajo T_g , como se ha observado anteriormente, para llevar a cabo la etapa de orientación de forma satisfactoria. Cuando se emplean poliamidas amorfas con un T_g

comparable o menor que la temperatura de agua caliente, entonces no es necesario mezclar las poliamidas amorfas y se pueden usar como tal en la capa de poliamida.

5 La capa de poliamida es la capa de violaciones c) externa de la estructura. En tal caso, el agua del baño de orientación plastifica la capa externa de poliamida y es posible orientar la estructura también si T_g de la poliamida amorfa escogida es ligeramente más elevada que la temperatura de orientación.

El uso de la capa de poliamida como capa externa c) tiene la ventaja adicional de que la estructura final sea apta para impresión de forma sencilla, que la imagen impresa no se vea dañada por el procedimiento de termo-conformación y que la estructura final muestre una buena resistencia frente a violaciones.

10 El espesor de dicha segunda capa externa c) generalmente depende de la estructura de la película y de la composición de la capa. Generalmente, no obstante, su espesor está comprendido entre 2 y 5 μm , preferentemente entre 2,5 y 12 μm , más preferentemente entre 3 y 10 μm , e incluso más preferentemente entre 3,5 y 8 μm .

Otras capas pueden estar presentes en la estructura global tal como capas estructurales e) para aumentar el espesor de la estructura global según se desee y/o para mejorar de forma adicional su capacidad de estiramiento.

15 En una realización preferida, la película comprende una o más capas estructurales e) internas que se pueden colocar entre la capa a) de poliolefina apta para termo-sellado y la capa b) de barrera frente a gases o entre la capa b) de barrera frente a gases y la capa c) externa resistente a violaciones o en ambos lados con respecto a la capa b) interna de barrera frente a gases y puede tener la misma composición o una composición diferente.

20 Preferentemente, dichas capas estructurales e) son capas de poliolefina, capas de poliamida que comprenden una proporción grande de poliamidas amorfas, o capas de poliestireno que comprenden una proporción grande de copolímeros de estireno como se ha definido con anterioridad.

Las capas de poliolefina estructurales preferidas comprenden normalmente copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno- α -olefina y sus mezclas.

Las capas de poliamida estructurales preferidas comprenden al menos un 30 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso e incluso más preferentemente más de un 50 % en peso de una o más poliamidas amorfas.

25 Las capas estructurales de poliestireno preferidas comprenden una proporción principal de un copolímero de butadieno y estireno.

30 Del modo más preferido, la película de acuerdo con la presente invención comprende una capa estructural interna de poliestireno que comprende una proporción principal de un copolímero de estireno-butadieno. Dicha proporción principal normalmente es de al menos un 55 % en peso, preferentemente al menos un 65 % en peso, más preferentemente al menos un 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 85 % en peso, sobre la cantidad total de resina de poliestireno en la capa.

El espesor de estas capas internas estructurales depende del espesor deseado de la estructura final, y normalmente está comprendido entre 5 y 50 μm .

35 Pueden estar, y, preferentemente están presentes, capas adicionales, tales como por ejemplo capas de enlace, para mejorar la adhesión entre las capas.

40 Las capas de enlace f), con composición igual o diferente en caso de estar presente más de una, se pueden disponer entre las respectivas capas en caso de que no se garantice la adhesión suficiente entre las capas adyacentes. Preferentemente, la resina adhesiva comprende una o más poliolefinas, una o más poliolefinas modificadas, o mezclas de los anteriores. Sus ejemplos específicos, no limitantes, pueden incluir: copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-(met)acrilato, copolímeros de etileno- α -olefina, cualquiera de los anteriores modificados con funcionalidades carboxílicas o preferentemente de anhídrido, elastómeros y una mezcla de estas resinas.

45 En determinadas realizaciones de la presente invención las capas de poliolefina con un elevado contenido de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y particularmente de copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo de al menos un 9 %, preferentemente al menos un 13 %, se pueden emplear como capas estructurales que proporcionan también la adhesión deseada entre las capas entre las que se encuentran.

El número de capas en las películas de acuerdo con la presente invención no es particularmente crítico y puede ser de hasta 8, 9 o incluso 10. No obstante, las películas preferidas tienen de 5 a 7 capas en la estructura.

50 En todas las capas de película, los componentes poliméricos pueden contener cantidades apropiadas de aditivos que normalmente se incluyen en dichas composiciones. Algunos de estos aditivos preferentemente se incluyen en las capas externas o en una de las capas externas, mientras que algunos otros se añaden preferentemente a las capas internas. Estos aditivos incluyen agentes de deslizamiento y agentes anti-formación de bloques tales como

talco, ceras, sílice y similares, antioxidantes, estabilizadores, plastificantes, cargas, pigmentos y colorantes, inhibidores de reticulación, mejoradores de reticulación, absorbedores UV, agentes antiestáticos, agentes anti-niebla o composiciones, y aditivos similares conocidos por los expertos en la técnica de las películas para embalaje..

La película de acuerdo con la presente invención puede imprimirse en superficie si se desea.

5 Los ejemplos representativos de películas de acuerdo con la presente invención se ilustran en las Figuras 1 a 3.

La Figura 1 ilustra una primera realización de la presente invención en la que la película tiene cinco capas, en las que 10 es la capa a) externa de termo-sellado de poliolefina y 14 es la segunda capa externa c) que es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas. En una realización de dicha película de cinco capas, 11 representa una capa e) interna estructural que se une a la capa de barrera b) indicada por el número 12 y 13 representa una capa de enlace f) que se usa para aumentar la adhesión de la capa c) externa de poliamida con la capa b) interna de barrera frente a gases. Alternativamente, todavía en dicha realización de cinco capas, 11 y 13 representan ambas capas de enlace f) y 12 indica la capa b) de barrera frente a gases. En otra realización de dicha película de cinco capas, 13 indica la capa b) de barrera frente a gases y comprende una resina de barrera frente a gases, tal como EVOH, que se une directamente a la capa 14 externa de poliamida, 11 indica una capa de enlace f) y 12 indica una capa estructural que se une directamente a la capa b) de barrera frente a gases (por ejemplo, otra capa de poliamida en este caso) u 11 indica una capa estructural e) y 12 una capa de enlace f).

La Figura 2 ilustra una segunda realización de la presente invención en la que la película tiene seis capas, en la que 20 es la capa a) externa de termo-sellado de poliolefina, y 25 es la segunda capa c) externa resistente a violaciones. En una realización de dicha película de seis capas, la capa externa c) indicada con 25 es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas. En tal caso, 24 puede indicar una capa b) de barrera frente a gases formada por un polímero como EVOH que se une directamente a la capa 25 externa de poliamida y las capas indicadas con 21, 22 y 23 son capas estructurales e) o capa de enlace f); alternativamente, 24 puede indicar una capa de enlace f), 23 es una capa b) de barrera frente a gases, y 21 y 22 son capas estructurales e) o capas de enlace f). En otra realización de la película de seis capas, no de acuerdo con la presente invención, la capa de poliamida que contiene una proporción principal de una o más poliamidas amorfas es una capa interna d) que viene indicada por el número 22, 21 es una capa de enlace f), y uno de 23 y 24 indica la capa b) de barrera frente a gases y la otra una capa de enlace f).

La Figura 3 ilustra una tercera realización preferida de la presente invención en la que la película tiene siete capas, en la que 30 indica la capa a) externa de poliolefina apta para termo-sellado y 36 la capa c) externa resistente a violaciones. En una realización de la película de siete capas, la capa c) externa resistente frente al mal uso es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas. En tal caso, 35 puede representar la capa b) de barrera frente a gases con EVOH como capa de barrera frente a gases, y las otras capas de la estructura pueden ser capas estructurales e) o capas de enlace f), o 35 puede representar una capa de enlace f), 34 puede indicar la capa b) de barrera frente a gases y 31, 32 y 33 pueden indicar capas estructurales e) o capas de enlace f). En otra realización de la película de siete capas, no de acuerdo con la presente invención, la capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas es una capa interna d) que puede venir indicada por 32 o 33, 34 o 35 indican la capa b) de barrera frente a gases y las otras capas son capas de enlace f) o capas estructurales e).

40 En una realización preferida de la estructura de película de siete capas de la presente invención, la capa c) externa resistente a violaciones (36 en la Figura 3) es una capa de poliamida que contiene una proporción principal de una o más poliamidas amorfas, y la estructura comprende, como capa estructural e), ya sea una capa de poliamida que comprende una proporción grande de una o más poliamidas amorfas o, preferentemente, una capa de poliestireno que comprende una proporción grande de copolímeros de estireno (32 en la Figura 3).

45 Las películas de acuerdo con la presente invención tienen una orientación biaxial, es decir, están orientadas en ambas direcciones MD y TD, y son termo-retráctiles biaxialmente, y muestran una retracción libre en cada dirección de al menos un 5 % a 98 °C.

Preferentemente, no obstante, muestran una retracción libre a 98 °C que es mayor de un 15 % en cada dirección y más preferentemente al menos un 20 %.

50 La retracción libre de la película viene determinada mediante medición del cambio dimensional en porcentaje en una muestra de película de 10 cm x 10 cm cuando se somete al calor seleccionado (es decir, a una temperatura de 98 °C en nuestro caso) de acuerdo con ASTM D2732.

Las películas de acuerdo con la presente invención se pueden fabricar de manera apropiada por medio del denominado procedimiento de la burbuja atrapada, que es un procedimiento conocido que normalmente se usa para la fabricación de películas termo-retráctiles para el embalaje de contacto con los alimentos. De acuerdo con dicho procedimiento, la película de multi-capa se somete a co-extrusión a través de una boquilla redonda para obtener un tubo de material polimérico fundido que se enfría inmediatamente tras la extrusión sin expansión alguna, opcionalmente se reticula, después se calienta hasta una temperatura que está por encima de Tg de todas las

- resinas empleadas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, normalmente haciéndola pasar a través de un baño de agua caliente, o alternativamente haciéndolo pasar a través de un horno de IR o un túnel de aire caliente, y se expande, todavía a esta temperatura por medio de presión de aire interna para obtener la orientación transversal y por medio de velocidad diferencial de los rodillos principales que sujetan la "burbuja atrapada" obtenida de este modo, para proporcionar la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación normales con esta tecnología están comprendidas entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 en cada dirección y preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 4 en cada dirección. La orientación preferentemente se lleva a cabo a una temperatura por encima de 85 °C, preferentemente por encima de 90 °C e incluso más preferentemente por encima de 95 °C.
- 5
- 10 Una vez estirada, la película se podría enfriar al tiempo que conserva sus dimensiones estiradas para congelar en modo alguno las moléculas de la película bien en estado orientado o bien en estado enrollado para el procesamiento posterior o preferentemente se atempera. El atemperado es un procedimiento conocido en el que la película se calienta bajo una tensión controlada hasta una temperatura seleccionada de manera apropiada, para producir valores de retracción menores según se desee para la temperatura particular. Normalmente, la etapa de atemperado se lleva a cabo a temperaturas que pueden ser, por ejemplo, de aproximadamente 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C o incluso mayores, no obstante, con la condición de que la película atemperada todavía mantenga un % de retracción libre en cada dirección de al menos un 5 % a 98 °C, preferentemente de más de un 15 % y más preferentemente al menos un 20 %.
- 15
- 20 Normalmente, la reticulación se obtiene haciendo pasar la tubería de producción aplanada a través una cámara de irradiación donde se somete a irradiación por medio de electrones de alta energía. Dependiendo de las características deseadas, esta dosificación de irradiación puede variar de 20 a 200 kGy, preferentemente de 30 a 150 kGy.
- 25 Dependiendo del número de capas de la estructura, puede resultar aconsejable o necesario separar la etapa de co-extrusión: en primer lugar se forma un tubo de un número limitado de capas con la primera capa a) externa apta para termo-sellado de poliolefina sobre el interior del tubo; este tubo se enfría rápidamente y antes de someterlo a la etapa de orientación se reviste por extrusión con las restantes capas, de nuevo se enfría rápidamente, opcionalmente se reticula y después se hace pasar a la orientación. Durante el revestimiento por extrusión el tubo se infla ligeramente para mantenerlo en forma de un tubo y evitar que colapse.
- 30 La etapa de revestimiento puede ser simultánea, por medio de co-extrusión de todas las capas restantes juntas, para adherir simultáneamente todas ellas, una sobre la otra, al tubo enfriado obtenido en la primera etapa de co-extrusión, o esta etapa de revestimiento se puede repetir tantas veces como capas se pretendan añadir.
- 35 La etapa de revestimiento por extrusión se requiere claramente cuando se desea una película únicamente parcialmente reticulada. A modo de ejemplo, en el caso de la estructura de barrera que comprende una capa de PVDC que podría degradarse/decolorarse por medio de irradiación, podría resultar deseable evitar la reticulación de la capa de PVDC. En este caso la etapa de irradiación se podría llevar a cabo tras la extrusión del primer grupo de capas, que no comprende la capa de barrera de PVDC, y antes del revestimiento por extrusión.
- 40 Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por medio de extrusión plana (revestimiento por extrusión o co-extrusión) y estiramiento biaxial mediante un procedimiento de estiramiento simultáneo o secuencial. En tal caso, generalmente se pueden aplicar relaciones de orientación más elevadas.
- 45 Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención se puede obtener mediante laminado térmico o adhesivo de redes obtenidas por separado que contienen cada una de ellas únicamente parte de la secuencia de capas de película, seguido de orientación de la estructura total obtenida.
- 50 Las películas de la presente invención son particularmente apropiadas para su uso en los denominados "procedimientos de termoconformación" como películas aptas para embutición profunda. En tal caso, el espesor de la película normalmente está comprendido entre 40 y 160 μm , dependiendo de la profundidad deseada del recipiente conformado. Para profundidad media, el espesor preferido está generalmente dentro del intervalo entre 40 y 90 μm , mientras que para profundidades elevadas el espesor está normalmente dentro del intervalo de 60 y 160 μm .
- 55 Las películas de la presente invención se pueden usar también como película que actúa de tapadera que cierra el embalaje sometido a embutición profunda. Si la tapa también se somete a embutición profunda, entonces el mismo intervalo de espesor es apropiado, mientras que si se sella la película al borde del recipiente sometido a embutición profunda en forma de tapa plana, un espesor comprendido entre 8 y 35 μm es suficiente y si es preciso estirar hasta cierto punto, debido a que el producto introducido en el recipiente sometido a embutición profunda sobresale ligeramente del mismo, entonces se prefiere un espesor de, por ejemplo, 20 a 40 μm .
- Si no se requiere la embutición profunda de la tapa, no obstante, se puede emplear cualquier película termo-retráctil de barrera frente a gases para la película de tapadera con la condición de que su capa de termo-sellado se pueda someter a termo-sellado hasta la primera capa a) externa de sellado de la película de la invención y con la condición de que su capa externa de violaciones no se adhiera a las barras de termo-sellado.

Las películas de la presente invención se pueden emplear también para otras aplicaciones de embalaje, en particular para cualquier aplicación de embalaje en la que se pueda emplear material termoplástico retráctil, tal como un envoltorio retráctil, una bolsa retráctil, etc. Para estos usos, la película puede tener un espesor que varía de 20 a 120 μm , preferentemente entre 20 y 140 μm para aplicaciones de película retráctil y entre 40 y 120 μm para una bolsa retráctil o aplicaciones de tubo de producción.

Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de ilustrar más y explicar la presente invención en su primer objetivo de película y no deben tomarse como limitantes en modo alguno. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

En los siguientes ejemplos, se han empleado las resinas indicadas en la Tabla I siguiente.

TABLA I

AD1	Terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico - Orevac® 9318 de Arkema
AD2	LLDPE injertado con anhídrido maleico modificado con caucho - PX 3237 de Equistar
AD3	LLDPE modificado con anhídrido maleico - Bynel 4104 de DuPont
EC1	Copolímero de etileno- α -olefina homogéneo con $d = 0,90 \text{ g/cm}^3$ y MI = 6 g/10 min - Affinity PL1280 de Dow
EC2	Copolímero de etileno- α -olefina homogéneo con $d = 0,91 \text{ g/cm}^3$ y MI = 6,6 g/10 min - Stamylex 08-076F de DMS
EC3	Copolímero de etileno- α -olefina homogéneo con $d = 0,92 \text{ g/cm}^3$ y MI = 1 g/10 min - Dowlex 2045S de Dow
EPBT	Terpolímero de etileno-propileno-buteno - MI = 5 g/10 min (230 °C/2,16 kg) y p.f. 131 °C - Eltex PKS 359 de Solvay
EVA1	Copolímero de etileno-acetato de vinilo (14 % en peso de VA - MI = 0,3 g/10 min.) - 1003VN4 de Total
EVA2	Copolímero de etileno-acetato de vinilo (14 % en peso de VA - MI = 0,3 g/10 min.) - Escorene FL00014 de ExxonMobil
EVOH	EVOH-EVAL SP292B de Kuraray
MB-PA	Concentrado de deslizamiento y anti-formación de bloques en PA 6 - Grilon MB 3361 FS Natura de EMS-Chemie
MB-PO	Concentrado de deslizamiento en copolímero de etileno-ácido metacrílico - Conpol 20S2 de DuPont Packaging & Industrial Polymers
PA1	Copoliamida lubricada 6/66 - p.f. 196 °C - Ultramid® C33 I 01 de BASF
PA2	PA amorfo 6I/69/66 con Tg 80 °C - Grivory FE4495 de EMS-Chemie
PA3	PA amorfo 6I/69/66 con Tg 100 °C - Grivory FE4494 de EMS-Chemie
PA4	PA 6/12 - p.f. 130 °C - Grilon CF6S de EMS-Chemie
PS1	Copolímero de estireno-butadieno - Resina-K® DK13 de Chevron - Phillips
PS2	Poliestireno - Polystyrol 143E de BASF
PVDC	PVDC estabilizado - IXAN PV 910

- Los Índices de Flujo en Masa Fundida (MI) se miden mediante ASTM D-1238 y se presentan en gramos/10 minutos. A menos que se indique lo contrario, las condiciones usadas son 190 °C/2,16 kg.
- A menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes están en peso.

15 **Ejemplo 1**

Se ha preparado una estructura de 7 capas, de espesor de 68 μm , mediante coextrusión de un sustrato que consiste en las primeras cuatro capas, comenzando con la primera capa a) externa apta para termo-sellado de poliolefina,

seguido de enfriamiento de la película tubular de cuatro capas sometida a extrusión, irradiación a 64 kGy y extrusión de su revestimiento con una capa b) de barrera frente a gases, una capa de enlace f) y la segunda capa c) externa resistente a violaciones. El tubo obtenido se enfría rápidamente después y se orienta biaxialmente haciéndolo pasar a través de un baño de agua caliente (aproximadamente 95-98 °C), después se infla para proporcionar orientación transversal y se estira para obtener una orientación longitudinal a relaciones de orientación de 3,2:1 en la dirección transversal y de 3,5:1 en la dirección longitudinal. La película se atemperó a 45 °C. Las resinas usadas para las diferentes capas y el espesor parcial de cada capa vienen indicados a continuación:

- Primera Capa - capa a) - 78,5 % de EC1 + 20 % de EC2 + 1,5 % de MB-PO - 14,6 μm
- Segunda Capa - capa e) - 80 % de EVA 1 + 20 % de EC3 - 14,6 μm
- Tercera Capa - capa e) - 90 % de PS1 + 10 % de PS2 - 9,8 μm
- Cuarta Capa - capa e) - 80 % de EVA1 + 20 % de EC3 - 14,6 μm
- Quinta Capa - capa b) - PVDC - 4,4 μm
- Sexta Capa - capa f) - 30 % de AD1 + 70 % de AD2 - 4,9 μm
- Séptima Capa - capa c) - 60 % de PA2 + 40 % de PA1 - 4,9 μm

Ejemplos 2 a 4

Se han preparado las siguientes estructuras de 7 capas siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente con la única diferencia de que la composición de las siete capas, la capa c) se ha sustituido por las indicadas a continuación:

- Ejemplo 2 68% de PA3 + 30 % de PA1 + 2 % de MB-PA
- Ejemplo 3 80 % de PA3 + 20 % de PA1
- Ejemplo 4 80 % de PA2 + 20 % de PA1

Ejemplo 5

Se preparó una estructura de 7 capas, de 53 μm de espesor, por medio del procedimiento del Ejemplo 1 pero usando 100 % de PA2 en la capa c) externa de violaciones. El espesor de las diferentes capas, desde la capa a) externa apta para termo-sellado hasta la capa c) externa resistente a violaciones fue el siguiente: 11/9,5/8/9,5/6/5/4.

Ejemplos 6 a 11

Se pueden preparar las estructuras de 7 capas indicadas en la Tabla II siguiente adoptando esencialmente el mismo procedimiento indicado en el Ejemplo 1.

TABLA II

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
1ª Capa capa a)	78 % EC2 + 20 % EC1 + 2 % MB-PO 20 μm	78 % EC2 + 20 % EC1 + 2 % MB-PO 20 μm	98 % EC2 + 2 % MB-PO 12 μm	98 % EC1 + 2 % MB-PO 12 μm	98 % EC2 + 2 % MB-PO 20 μm	78 % EC2 + 20 % EC1 + 2 % MB-PO 20 μm
2ª Capa	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	80 % EVA2 + 20 % EC3 + 8 μm	80 % EVA1 + 20 % EC1 + 8 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm
3ª Capa	60 % PA1 + 40 % PA2 + 10 μm	70 % PA1 + 30 % PA2 + 10 μm	80 % PS1 + 20 % PS2 + 10 μm	70 % PS1 + 30 % PS2 + 10 μm	40 % PA1 + 60 % PA2 + 10 μm	40 % PA1 + 60 % PA2 + 10 μm
4ª Capa	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	80 % EVA2 + 20 % EC3 + 8 μm	80 % EVA1 + 20 % EC1 + 8 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm
5ª Capa capa b)	PVDC 5 μm	PVDC 5 μm	PVDC 5 μm	PVDC 5 μm	PVDC 5 μm	PVDC 5 μm
6ª Capa	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	30 % AD1 + 70 % AD2 + 5 μm	80 % EVA2 + 20 % EC3 + 8 μm

(continuación)

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
7ª Capa capa c)	60 % PA2 + 40 % PA1 + 6 µm	70 % PA3 + 20 % PA1 + 6 µm	80 % PA2 + 20 % PA1 + 8 µm	60 % PA2 + 40 % PA1 + 8 µm	68 % PA3 + 30 % PA1 + 2 % MB-PA 6 µm	90 % PS1 + 10 % PS2 + 10 µm

Ejemplos 12-13

- 5 Se pueden preparar las siguientes estructuras de 6 capas mediante coextrusión sin irradiación, seguido de enfriamiento y orientación a partir de agua caliente a relación de estiramiento de aproximadamente 2,5:1 en la dirección longitudinal y 2,5:1 en la dirección transversal.

TABLA III

Capa	Ejemplo 12	Ejemplo 13
1ª Capa - capa a)	EPBT - 25 µm	EPBT - 25 µm
2ª Capa	EVA2 - 25 µm	EVA2 - 25 µm
3ª Capa	AD3 - 8 µm	AD3 - 8 µm
4ª Capa - capa b)	60 % PA4 + 40 % PA2 - 8 µm	70 % PA2 + 30 % PA1 - 8 µm
5ª Capa	EVOH - 8 µm	EVOH - 8 µm
6ª Capa - capa c)	70 % PA2 + 30 % PA1 - 8 µm	70 % PA2 + 30 % PA1 - 8 µm

10 En la Figura 4 se ilustra esquemáticamente un procedimiento de "termoconformación-retracción". Para su uso en dicho procedimiento, la película de acuerdo con la presente invención indicada por medio del número 1, en forma de red de reserva, se sujeta lateralmente (no mostrado en la Figura) haciendo circular hebras de cadenas y se guía desde la entrada lineal hacia la estación A de embutición profunda. En dicha estación, una vez que la placa de calentamiento 101 ha calentado la película hasta una temperatura suficiente para reblandecerla, se somete la película termoplástica reblandecida con calor a embutición profunda en el molde 100. El calentamiento se realiza por medio de radiación (por ejemplo, radiación infrarroja), convección, conducción o cualquier combinación de estos procedimientos. La temperatura alcanzada por la película debería ser suficientemente elevada para permitir que se forme bien pero no demasiado elevada, ya que de lo contrario podría fluir de forma excesiva. Normalmente, con la película de acuerdo con la presente invención se emplea una temperatura de aproximadamente 95-105 °C. En el procedimiento de conformación básico, la fuerza principal que provoca que la película plástica reblandecida entre en contacto con el molde es la diferencia de presión entre los dos lados de la lámina de plástico. Esto se puede obtener bien aplicando vacío en el molde a través de los puertos indicados en la Figura 5 con números 201 y/o provocando el paso de aire comprimido desde los puertos 202 de la Figura 5 para forzar que el plástico reblandecido entre en contacto con el molde. En este último caso, en cualquier caso se requieren los puertos 201 para evacuar el aire atrapado por la película en el molde. Se podrían usar otros procedimientos en esta etapa de conformación, tales como por ejemplo el procedimiento de termo-conformación con ayuda de tapón, pero parece que para películas finas tales como películas aptas para termo-conformación de acuerdo con la presente invención, no es necesario usar estos procedimientos más sofisticados. El molde puede ser individual o múltiple, y la forma de cada cavidad puede variar según se desee. Se usan preferentemente moldes con una profundidad de aproximadamente 40 a aproximadamente 140 mm. Una vez que se ha completado la etapa de conformación en la estación A, se rebaja el molde 100 y se guían los recipientes conformados 2, todavía juntos por la red de plástico sujeta lateralmente, a lo largo de la línea de embalado hasta una estación de carga B en la cual se introduce el producto a embalar 3 de forma manual o automática. Posteriormente, se mueven los recipientes cargados hasta la cámara C de sellado de vacío donde se proporciona una película superior 4 sobre la parte superior del recipiente cargado 5. La cámara C de sellado de vacío está formada por una parte inferior 102 y una parte superior 103 que se mueven de manera recíproca en la dirección de las flechas para cerrar la cámara. Una vez que la cámara está cerrada, se evacúa el espacio en el interior de la cámara, incluyendo el espacio entre el recipiente 5 cargado sometido a embutición profunda y la película superior 4 y después se acciona el bastidor de sellado (no mostrado en la Figura 4) para sellar los dos a lo largo del reborde del recipiente sometido a embutición profunda. Si el producto introducido en el recipiente sometido a embutición profunda sobresale del plano del reborde del recipiente, la película superior 4 bien se tiene que someter a embutición profunda de forma similar a la inferior o bien se tiene que estirar sobre la superficie superior del producto. En ambos casos, la película superior se tiene que sujetar lateralmente mediante

hebras de cadenas circulantes. En el primer caso, una estación de conformación como se ha descrito anteriormente, pero que proporciona un recipiente invertido sometido a embutición profunda, está presente aguas arriba de la estación C de sellado de vacío para provocar la embutición profunda de la película de tapadera superior. El molde usado en este caso tiene la misma forma que el que se usa para la película inferior pero no necesariamente la misma profundidad, y el recipiente 3 sometido a embutición profunda y la tapa sometida a embutición profunda obtenida a partir de la película superior 4, penetran en la estación C de sellado de vacío de tal forma que una vez que se ha evacuado la cámara, sus rebordes se solapan. En el último caso, es suficiente calentar la película superior sujeta antes de guiarla al interior de la cámara de sellado de vacío para permitir su estirado de forma sencilla. El calentamiento se puede obtener por medio de contacto de la película con una placa de calentamiento 104 o gracias a otros medios conocidos.

Una vez que se sella el embalaje en la cámara C de sellado de vacío, se restablece el aire en la cámara y se abre la misma. Los embalajes 6 se separan, ya sea dentro o fuera de la cámara de vacío, por medio de, por ejemplo, cuchillas de corte y después se trasladan hasta una estación de retracción E, donde se someten a un tratamiento térmico que provoca la retracción del material de embalaje y proporciona el aspecto hermético a los embalajes finales 7. Por ejemplo, se puede emplear de forma apropiada un baño de agua, un túnel de aire caliente o un calentador de IR para esta etapa.

Se han evaluado las películas representativas de acuerdo con la presente invención en la etapa de embutición profunda del procedimiento descrito con anterioridad. Las características que se han evaluado fueron aptitud de conformación (es decir, la profundidad alcanzada en el molde y la precisión de la forma del recipiente conformado que corresponde a la forma del molde (cualquier efecto de "retro-retracción" y la denominada "definición de bolsa")), las propiedades mecánicas del recipiente sometido a embutición profunda y las propiedades de retracción del recipiente sometido a embutición profunda (es decir, % de retracción libre, tensión de retracción y tensión de retracción residual). En particular, se han sometido a embutición profunda las películas de los Ejemplos 2 y 3, hasta una profundidad de 80 mm y se ha sometido a embutición profunda la película del Ejemplo 5 hasta una profundidad de 100 mm. Al tiempo que se evaluó la aptitud de conformación visualmente por parte del operador y se evaluó como muy buena para las tres películas, se evaluaron el % de retracción libre a 95 °C (ASTM 2732), la tensión de retracción a la misma temperatura y la tensión de retracción residual (o fría) tras el calentamiento a una temperatura dada (ASTM 2838) sobre las películas conformadas por medio de los procedimientos ASTM indicados entre paréntesis y se comprobó que fueron satisfactorias para todas las películas sometidas a ensayo.

Se evaluaron las propiedades mecánicas mediante medición de la resistencia a la perforación de los recipientes sometidos a embutición profunda a 30 °C por medio de un procedimiento de ensayo que se describe de forma breve a continuación:

se fija una muestra (6,5 cm x 6,5 cm) de recipiente sometido a embutición profunda (desde la base) en un dispositivo de sujeción de muestra conectado a una célula montada sobre un dinamómetro (un dispositivo de ensayo de tracción Instron), a continuación se arranca el dinamómetro, se ejerce presión con un punzón (esfera punzante, 5 mm de diámetro soldada sobre un émbolo) contra la muestra de película a una velocidad constante (30 cm/min) a una temperatura de 30 °C, y se determina de este modo la fuerza necesaria para perforar la muestra.

REIVINDICACIONES

1. Una película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa que comprende:
- 5 una primera capa a) externa de poliolefina apta para termo-sellado
una capa b) interna de barrera frente a gases, y
una segunda capa c) externa resistente a violaciones
- en la que dicha segunda capa c) externa resistente a violaciones es una capa de poliamida que comprende una proporción principal de una o más poliamidas amorfas, en la que las poliamidas amorfas que constituyen la proporción principal de dicha capa de poliamida tienen un Tg que es ≤ 120 °C.
- 10 2. La película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa de la reivindicación 1, en la que las poliamidas amorfas que constituyen la proporción principal de dicha capa de poliamida tienen un Tg que es ≤ 110 °C y preferentemente ≤ 100 °C.
3. La película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la cantidad de una o más poliamidas amorfas es de al menos un 60 %, preferentemente al menos un 70 %, más preferentemente al menos un 80 % de la cantidad total de componentes de poliamida de la capa de poliamida.
- 15 4. La película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la capa b) de barrera frente a gases comprende PVDC.
5. La película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa de la reivindicación 1 o 2, que comprende además una o más capas internas de poliolefina, capas de poliamida que comprenden una proporción grande de poliamidas amorfas, o capas de poliestireno que comprenden una proporción grande de copolímeros de estireno.
- 20 6. La película termo-retráctil, orientada biaxialmente, de barrera frente a gases y de multi-capa de la reivindicación 5, que comprende una capa interna estructural que comprende una proporción principal de un copolímero de estireno-butadieno.
- 25 7. Un procedimiento de embalaje de un producto que implica someter a embutición profunda una película termo-retráctil orientada para formar un recipiente flexible, introducir el producto a embalar en el recipiente conformado de este modo, evacuar y cerrar el recipiente mediante una tapa sellada contra el reborde del recipiente y someter el material embalado a una etapa de termo-retracción, ya sea antes o después del sellado de la tapa contra el reborde, en el que la película termo-retráctil orientada que se somete a embutición profunda es una película de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6.
- 30 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el espesor de la película usada en la etapa de embutición profunda está comprendido entre 40 y 160 μm .
9. Un embalaje sometido a retracción obtenido mediante el procedimiento de las reivindicaciones 7 u 8.
- 35 10. El uso de una película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 en los procedimientos de termoconformación-retracción.

FIG. 1

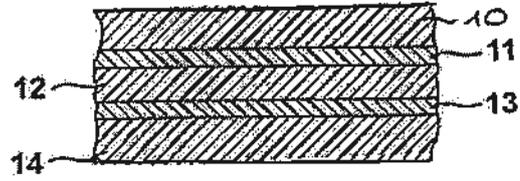


FIG. 2

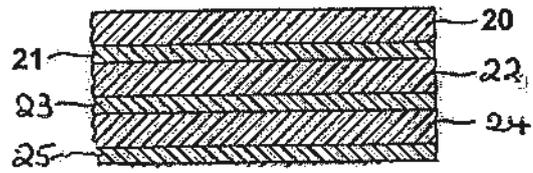


FIG. 3

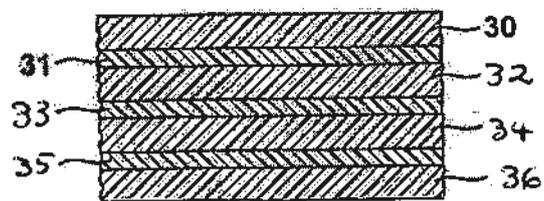


FIG. 4

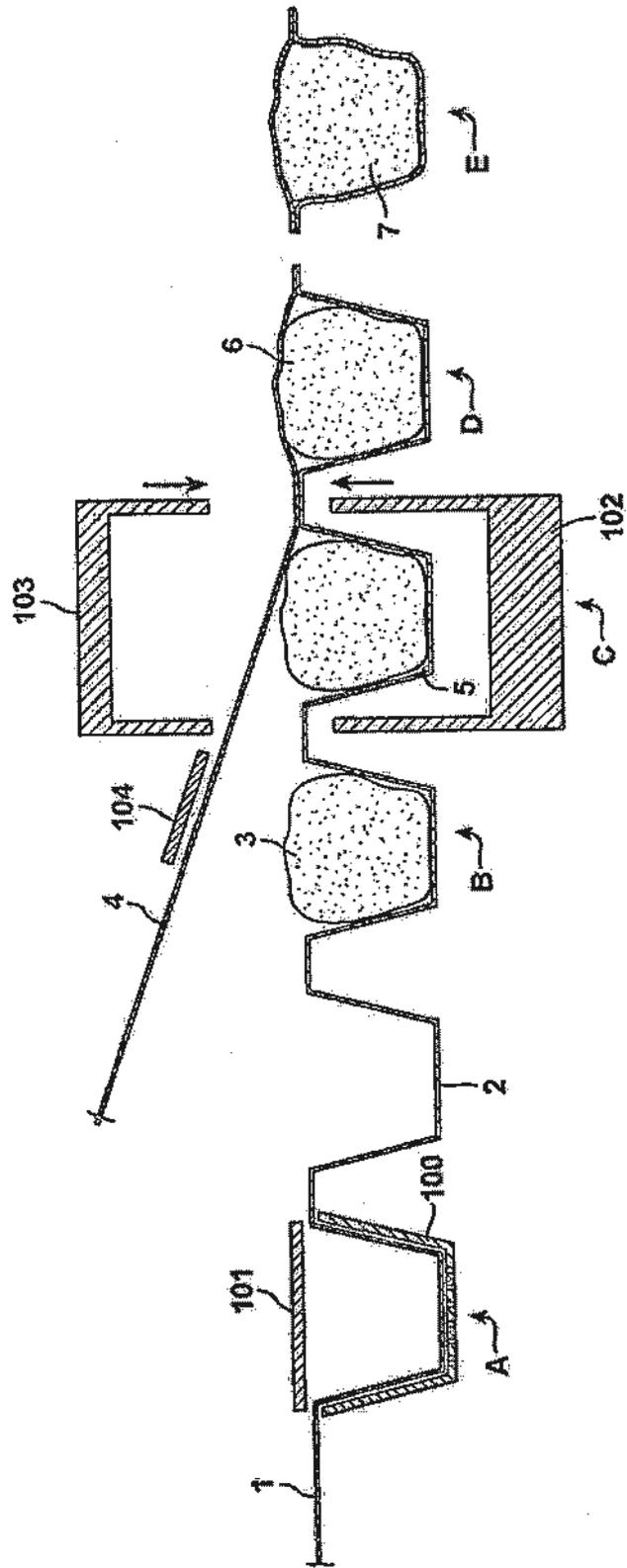


FIG. 5

