

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 187**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08	(2006.01)
B32B 27/34	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
B32B 27/28	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2012 PCT/EP2012/055036**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130699**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12709346 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2691233**

54 Título: **Película asimétrica termorretráctil multicapa**

30 Prioridad:

29.03.2011 EP 11160111

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

29.12.2017

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 Rogers Bridge Road
Duncan, South Carolina 29334, US**

72 Inventor/es:

FORLONI, ROBERTO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 648 187 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película asimétrica termorretráctil multicapa

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una película asimétrica termorretráctil multicapa y a un producto envasado con la misma.

En particular, la presente invención se refiere a una película orientada, termorretráctil, multicapa, coextruída, barrera a los gases, caracterizada por un mínimo abarquillamiento o ausencia del mismo y por una rotura de esqueleto significativamente reducida, particularmente adecuada para aplicaciones de corte interior.

Antecedentes de la técnica

10 Las películas termorretráctiles, barrera a los gases, han encontrado muchas aplicaciones útiles en la industria del embalaje para productos alimenticios (carne, queso, aves de corral, etc.).

15 En el pasado se han utilizado películas termoplásticas y especialmente materiales poliolefinicos para envasar diversos artículos, incluyendo productos alimenticios perecederos que requieren protección del medio ambiente, resistencia al impacto físico y medioambiental durante el almacenamiento y distribución y una apariencia estética y atractiva. Las propiedades ópticas tales como alto brillo, alta claridad y poca turbidez contribuyen al atractivo estético para el consumidor de los productos envueltos en tales materiales de envasado. Las propiedades de resistencia al impacto son importantes para la integridad del envase y en el caso de los productos alimenticios perecederos son esenciales para la viabilidad del producto envasado.

20 En el caso de los productos alimenticios, para proporcionar una vida útil prolongada se requieren características de barrera de oxígeno para el producto envasado, habiéndose utilizado diversos materiales para proporcionar una menor permeabilidad al gas y, de este modo, reducir la transmisión de oxígeno de la película.

25 Se puede impartir una característica de retractabilidad a una película termoplástica por orientación de la película durante su fabricación. Esta característica de contracción permite que la película se contraiga o, si está restringida como en aplicaciones de sellado de bandejas, crear tensión de contracción dentro de la película de envasado al exponerse al calor, por ejemplo, en un baño de agua caliente o por exposición al aire caliente. En un procedimiento típico, la película fabricada es estirada en la dirección de la máquina o perpendicular a la dirección de la máquina, o ambas, es decir, en las direcciones longitudinal y transversal respectivamente, en diferentes grados para impartir un grado deseado de retracción a la película. Después de esta operación de estiramiento, la película se enfría rápidamente para impartir esta contracción latente a la película resultante. La película retráctil proporciona un aspecto tirante y suave a un producto envuelto en dicha película, así como una dureza añadida para proteger el producto envasado del impacto.

30 Las películas de envasado con un equilibrio más o menos satisfactorio de las propiedades anteriores se conocen en la bibliografía y están distribuidas en el mercado.

35 Sin embargo, un problema que se observa a menudo con las películas asimétricas disponibles es el "abarquillamiento" que puede afectar a la maquinabilidad de las películas de envasado retráctiles.

40 Las películas de envasado retráctiles de barrera se utilizan, por ejemplo, en envases mecanizados automatizados. Se dice que una película tiene una buena maquinabilidad si puede usarse en una máquina de envasado sin pliegues, dobleces, pliegues de sellado, ondulaciones en el borde o atascamiento indebidos. Un atributo de una película que puede contribuir a una buena maquinabilidad es un mayor nivel de rigidez de la película. Sin embargo, un aumento en el módulo (es decir, la rigidez) de una película puede dar un lugar a ausencia de contracción y a unas características indeseablemente reducidas (por ejemplo, brillo, opacidad y transmisión total de la película).

De hecho, en estructuras asimétricas, la mayor tensión de membrana ejercida por la capa con un módulo de Young más alto, provoca el abarquillamiento de la estructura en capas. Esto es indeseable tanto desde el punto de vista mecánico como desde el punto de vista estético.

45 Además, una tensión desequilibrada de la membrana da lugar a problemas de rotura del esqueleto. El esqueleto es la porción restante de la película después de que las porciones utilizables se han cortado durante la etapa de sellado de la bandeja y su rotura afecta negativamente a la maquinabilidad de la película y a la productividad global del procedimiento de envasado debido a un arrollamiento difícil o discontinuo del esqueleto.

50 El problema del abarquillamiento es particularmente relevante en aplicaciones de sellado de bandejas, en particular con máquinas termoselladoras de tipo de corte interior. En estas máquinas, de hecho, la película se corta antes de ser soldada, por lo tanto, si se produce el efecto de rizado, es muy probable que no se obtenga la soldadura con las obvias desventajas importantes.

En las películas termorretráctiles multicapa conocidas que comprenden una capa de barrera de gases, que habitualmente está formada por copolímeros de cloruro de vinilo-vinilideno (PVDC), poliamidas o etileno-alcohol vinílico (EVOH), y capas externas que generalmente están compuestas de poliolefinas, con el fin de reducir el abarquillamiento, es necesario colocar la capa de barrera de gas en el centro de la estructura en capas. De hecho, esta capa de barrera de gas está formada normalmente por un polímero con un módulo de Young alto, mientras que los polímeros que constituyen las otras capas están constituidos por polímeros de bajo módulo.

Sin embargo, el posicionamiento de la capa de barrera en el centro de la estructura en capas, no elimina los fenómenos de abarquillamiento.

En algunos casos se ha utilizado una técnica de reticulación selectiva para evitar el abarquillamiento y para resolver problemas de soldadura causados por diferentes temperaturas de fusión de la capa de barrera en comparación con las capas restantes. Sin embargo, esto da lugar a serios problemas relacionados con la reciclabilidad de los polímeros que forman la película. De hecho, esta técnica hace que el polímero sea parcialmente no fundible.

La patente EP 1 636 029 desvela una película que comprende siete capas superpuestas constituidas por polímeros termoplásticos no reticulados de diferentes naturalezas, en las que el material que constituye una de las capas externas se funde a una temperatura más baja que los materiales que constituyen las otras capas. También incluye tres capas constituidas por polímeros que tienen un módulo de Young sustancialmente más alto que el de los polímeros que constituyen las otras capas. Dicha película se caracteriza porque una de dichas tres capas con un módulo de Young más alto está en el exterior de la película, mientras que las otras dos capas con un módulo de Young más alto están en el interior de la película. Además, cada una de dichas tres capas con un módulo de Young más alto se separa de las otras capas con un módulo de Young más alto por al menos una capa con un módulo de Young más bajo. Esta película tiene una capa barrera externa que consiste en un polímero de poliamida seleccionado de poliamida 6 o poliamida 6/66.

La patente EP 0 720 910 desvela una estructura multicapa que comprende capas de poliamida en las que al menos dos de las capas de poliamida comprenden una mezcla de poliamida cristalina y un material que altera la cristalinidad de la poliamida cristalina y en las que una capa de un material que tiene un módulo menor que el de la poliamida cristalina está posicionado entre dichas capas de poliamida.

La patente US-4.486.507 desvela películas termorretráctiles que comprenden al menos una capa de una composición de 10-85 % en peso de una (co)poliamida lineal y 15-90 % en peso de una (co)poliamida parcialmente aromática. El documento US 2010/0003432 desvela una película termorretráctil multicapa para aplicaciones de envasado, fabricada mediante un procedimiento de triple burbuja y que comprende una capa de sellado de una poliolefina, preferentemente de polietileno, una capa de adhesión, una capa de barrera de un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) intercalada entre dos capas de una poliamida tal como poliamida 6, una capa de adhesión, otra capa de una poliolefina, una capa de adhesión y una capa superficial de un poliéster, en particular de tereftalato de polietileno (PET). Dicha capa superficial puede ser en otra alternativa de otro polímero tal como una poliamida. Se menciona que esta película se puede diseñar de tal manera que se minimice la tendencia al abarquillamiento.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una película asimétrica termorretráctil multicapa con un buen equilibrio de propiedades de retractibilidad, propiedades ópticas y propiedades mecánicas y que no posea los inconvenientes mencionados anteriormente de abarquillamiento, rotura de esqueleto y problemas de reciclado.

Sumario de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una película asimétrica termorretráctil multicapa como se define en la reivindicación 1, estando dicha película constituida por las siguientes capas:

- una capa de sellado externa;
- una capa de adhesión;
- una capa barrera interna que comprende EVOH intercalado entre dos capas de poliamida;
- una capa de adhesión y
- una capa superficial externa que comprende al menos 50 % en peso de una mezcla de entre 90 % a 60 % en peso de al menos una poliamida y entre 10 % y 40 % en peso de al menos un poliéster.

La película de la presente invención no solo supera el problema de los fenómenos de rotura y abarquillamiento del esqueleto, reduciendo la tensión interna, sino que también mejora la resistencia mecánica y térmica, además de proporcionar una maquinabilidad mejorada que la hace utilizable en una amplia gama de máquinas termoselladoras.

Además, la película de la presente invención tiene una amplia gama de sellado.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a una película asimétrica termorretráctil multicapa que comprende al menos las capas anteriores fabricadas de acuerdo con un procedimiento de triple burbuja.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un producto envasado con la película anterior en la que la capa de sellado externa está en contacto con el producto envasado.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la película asimétrica termorretráctil en aplicaciones de tapa de bandeja.

Definiciones

- 5 Tal como se usa en la presente memoria, el término “película” se refiere a una estructura flexible plana o tubular de material termoplástico que tiene un espesor de hasta aproximadamente 150 µm.
- Tal como se usa en la presente memoria, el término “termorretráctil” se refiere a una película que se contrae en un 2 - 40 % de sus dimensiones originales, en al menos una de las direcciones longitudinal y transversal, cuando se calienta a 120 °C durante 4 segundos. La determinación cuantitativa se lleva a cabo según la norma ASTM D 2732, según se establece en el Libro Anual de Normas ASTM, 1990, Vol. 08.02, págs. 368-371.
- 10 Tal como se usa en la presente memoria, la frase “dirección longitudinal” o “dirección de la máquina (MD)” se refiere a una dirección “a lo largo de la longitud” de la película, es decir, en la dirección de la película cuando la película se forma durante la extrusión y/o revestimiento.
- Tal como se usa en la presente memoria, la frase “dirección transversal” (TD) se refiere a una dirección en sentido transversal a la película, perpendicular a la dirección de la máquina.
- 15 Tal como se utiliza en la presente memoria, la frase “capa externa” se refiere a cualquier capa de película que tenga solamente una de sus superficies principales adherida directamente a otra capa de la película.
- Tal como se usan en la presente memoria, las frases “capa sellante”, “capa termosellable” y “capa de termosellado” se refieren a la capa de película externa implicada en el sellado de la película.
- 20 Tal como se usa en la presente memoria, la frase “capa superficial” y “capa resistente al impacto” se refieren a la capa externa de la película que no es la capa sellante y que está sometido a impacto.
- Tal como se usa en la presente memoria, las frases “capa interna”, “capa intermedia” y “capa interior” se refieren a cualquier capa de película que tenga ambas superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película.
- 25 Tal como se usa en la presente memoria, la frase “capa de adhesión” se refiere a cualquier capa interna que tenga el propósito principal de adherir dos capas entre sí.
- Tal como se usa en la presente memoria, el término “núcleo” y la frase “capa de núcleo” se refieren a cualquier capa interna que preferentemente tenga una función distinta a la de servir como unión o compatibilizador para adherir dos capas entre sí.
- 30 Tal como se usa en la presente memoria, el término “barrera” y la frase “capa de barrera”, aplicada a películas y/o capas, se utilizan con referencia a la capacidad de una película o capa para servir como una barrera a los gases.
- Tal como se usa en la presente memoria, el término “capa masiva” o “capa estructural” se refiere a una capa usada generalmente para mejorar el impacto o resistencia a la perforación de la película o simplemente para proporcionar el espesor deseado.
- 35 Tal como se usa en la presente memoria, la frase “adherida directamente”, tal como se aplica a las capas de película, se define como adhesión de la capa de película objeto a la capa de película objeto, sin una capa de adhesión, adhesivo u otra capa entre ellas. Por el contrario, tal como se usa en la presente memoria, la palabra “entre”, aplicada a una capa de película expresada como estando entre otras dos capas específicas, incluye tanto la adherencia directa de la capa objeto entre las otras dos capas entre las que está, así como la falta de adherencia directa a cualquiera o ambas de las otras dos capas de la capa objeto entre las que está, es decir, puede imponerse una o más capas adicionales entre la capa objeto y una o más de las capas entre las que está la capa objeto.
- 40 Tal como se usa en la presente memoria, el término “homopolímero” se usa con referencia a un polímero que resulta de la polimerización de un solo monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de unidad repetitiva.
- 45 Tal como se usa en la presente memoria, el término copolímero se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes.
- Tal como se usa en la presente memoria, el término “polímero” se refiere tanto a homopolímeros como a copolímeros como se han definido anteriormente.
- 50 Tal como se usa en la presente memoria, el término “poliolefina” se usa con referencia a cualquier polímero termoplástico de olefinas simples tales como etileno, propileno y buteno, y copolímero que comprende una proporción mayoritaria de una olefina simple y una proporción minoritaria de uno o más comonómeros copolimerizables con la misma, tal como generalmente otra olefina, acetato de vinilo, (met)acrilato de alquilo, ácido

(met)acrílico, anhídrido maleico y similares, así como modificaciones de los mismos. El término “poliolefina” incluye específicamente polietileno, co-y terpolímeros de etileno, polibuteno, copolímero de propileno-buteno y similares.

5 Tal como se usa en la presente memoria, el término “polietileno” y la frase “homopolímero de etileno” identifican polímeros que consisten esencialmente en una unidad repetitiva de etileno. Dependiendo del procedimiento de polimerización empleado, se pueden obtener polímeros con un grado diferente de ramificación y una densidad diferente. Aquellos caracterizados por un bajo grado de ramificación y que muestran una densidad superior a 0,940 g/cm³ se denominan HDPE mientras que aquellos con un mayor nivel de ramificación y una densidad de hasta 0,940 g/cm³ se denominan LDPE.

10 Como se usa en la presente memoria, el término “copolímero” de etileno se refiere a los copolímeros de etileno con una o más olefinas y/o con un comonómero no olefínico copolimerizable con etileno, tales como monómeros vinílicos, polímeros modificados de los mismos y similares. Ejemplos específicos incluyen copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de etileno/acrilato de etilo, copolímeros de etileno/acrilato de butilo, copolímeros de etileno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno/ácido acrílico, copolímeros de etileno/ácido metacrílico, terpolímeros de etileno/acrilato de alquilo/anhídrido maleico, etc.

15 Tal como se utiliza en la presente memoria, la frase “polímero heterogéneo” se refiere a productos de reacción de polimerización de variación relativamente amplia en peso molecular y variación relativamente amplia en la distribución de la composición, es decir, polímeros producidos, por ejemplo, usando catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Tales polímeros contienen generalmente una variedad relativamente amplia de longitudes de cadena y porcentajes de comonómeros.

20 Como se usa en la presente memoria, la frase “polímero homogéneo” se refiere a los productos de reacción de polimerización de distribución del peso molecular relativamente estrecha y distribución de la composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos exhiben una secuenciación relativamente uniforme de comonómeros dentro de una cadena, una distribución de las secuencias similar en todas las cadenas y una similitud de la longitud de todas las cadenas y se preparan generalmente usando metaloceno u otra catálisis de tipo único sitio.

Más particularmente, los copolímeros homogéneos de etileno/ α -olefina pueden caracterizarse por uno o más procedimientos conocidos por los expertos en la materia, tales como distribución de peso molecular (Mw/Mn), índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) y punto de fusión de intervalo estrecho y comportamiento de punto de fusión único.

30 Un copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina puede prepararse en general por copolimerización de etileno y una o más α -olefina. Preferentemente, la α -olefina es una α -mono-olefina C₃-C₂₀, más preferentemente, una α -mono-olefina C₄-C₁₂, aún más preferentemente, una α -mono-olefina C₄-C₈. Todavía más preferentemente, la α -olefina comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Lo más preferentemente, la α -olefina comprende 1-octeno y/o una mezcla de 1-hexeno y 1-buteno.

35 Los procedimientos para preparar polímeros homogéneos se desvelan en la patente US-5.206.075, US-5.241.031 y en el documento WO 93/03093. Otros detalles relativos a la producción y uso de un género de copolímeros homogéneos de etileno/ α -olefina se desvelan en el documento WO 90/03414. Otro género más de copolímeros homogéneos de etileno/ α -olefina se desvela en la patente US-5.272.236 y US 5.278.272.

40 Tal como se utiliza en la presente memoria, las frases “copolímeros de etileno/ α -olefina”, “copolímeros de etileno/ α -olefina” se refiere a materiales heterogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE) y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE); y polímeros homogéneos tales como polímeros catalizados por metaloceno tales como materiales EXACT® suministrados por Exxon, materiales AFFINITY® y ENGAGE® suministrados por Dow, materiales LUFLEXEN® suministrados por BASF y materiales TAFMER® materiales suministrados por Mitsui Petrochemical Corporation.

45 Estos materiales incluyen generalmente copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de α -olefinas C₄ a C₁₀ tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.

Tal como se utiliza en la presente memoria, la frase “poliolefina modificada” incluye el polímero modificado preparado copolimerizando el homopolímero de la olefina o copolímero de la misma con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similar, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similares; así como el polímero modificado obtenido incorporando, en el homopolímero o copolímero de olefina, un ácido carboxílico insaturado, por ej., ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similar. Ejemplos de dichas poliolefinas modificadas son copolímeros de injerto de ácido maleico o anhídrido sobre copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de injerto de anhídridos carboxílicos de anillo condensados sobre polietileno, mezclas de resina de estos y mezclas con copolímeros de polietileno o etileno/ α -olefina.

55

Tal como se usa en la presente memoria, la frase “copolímeros de etileno-ácido acrílico y etileno-ácido metacrílico” se refiere a copolímeros de etileno con un monómero carboxílico etilénicamente insaturado copolimerizable seleccionado entre ácido acrílico y ácido metacrílico. El copolímero contiene generalmente de aproximadamente 4 a

aproximadamente 18 % en peso de unidades de ácido acrílico o metacrílico. Dicho copolímero también puede contener, copolimerizado en el mismo, un (met)acrilato de alquilo, tal como acrilato o metacrilato de n-butilo o acrilato o metacrilato de isobutilo. Dicho copolímero puede estar en la forma de ácido libre, así como en la forma ionizada o parcialmente ionizada en la que el catión neutralizante puede ser cualquier ion metálico adecuado, por ej., un ion de metal alcalino, un ion de zinc u otros iones metálicos multivalentes; en este último caso el copolímero se denomina también ionómero.

Tal como se usa en la presente memoria, la frase “copolímero de etileno-acetato de vinilo” o “EVA” se refiere a un copolímero formado a partir de monómeros de etileno y acetato de vinilo en los que las unidades derivadas de etileno en el copolímero están presentes en cantidades importantes; preferentemente entre aproximadamente 60 % y 98 % en peso y las unidades derivadas de acetato de vinilo en el copolímero están presentes en cantidades minoritarias, preferentemente entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 40 % en peso.

Tal como se usa en la presente memoria, el término “copolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo” se refiere a copolímeros de etileno con (met)acrilatos de alquilo, por ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de isobutilo, en los que las unidades derivadas de etileno en el copolímero están presentes en cantidades mayoritarias y las unidades derivadas de (met)acrilato de alquilo en el copolímero están presentes en cantidades minoritarias, preferentemente entre aproximadamente 2 % y aproximadamente 28 % en peso.

Tal como se usa en la presente memoria, el término EVOH se refiere a productos saponificados de copolímeros de etileno-éster vinílico, generalmente de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, en el que el contenido de etileno está comprendido generalmente entre 20 y 60 % en moles y el grado de saponificación es generalmente mayor de 85 preferentemente superior al 95 %.

Tal como se utiliza en la presente memoria, el término poliamida se refiere tanto a poliamidas como a copoliamidas. Este término incluye específicamente aquellas poliamidas o copoliamidas alifáticas referidas comúnmente como por ej., poliamida 6 (homopolímero a base de ε-caprolactama), poliamida 66 (homopolicondensado a base de hexametildiamina y ácido adípico), poliamida 69 (homopolicondensado a base de hexametildiamina y ácido azelaico), poliamida 610 (homopolicondensado a base de hexametildiamina y ácido sebácico), poliamida 612 (homopolicondensado a base de hexametildiamina y ácido dodecandioico), poliamida 11 (homopolímero a base de ácido 11-aminoundecanoico), poliamida 12 (homopolímero a base de ácido ω-aminododecanoico o lauro lactama), poliamida 6/12 (copolímero de poliamida a base de ε-caprolactama y lauro lactama), poliamida 6/66 (copolímero de poliamida a base de hexametildiamina, ácido adípico y ε-caprolactama), poliamida 66/610 (copolímeros de poliamida a base de hexametildiamina, ácido adípico y ácido sebácico), sus modificaciones y mezclas. Dicho término incluye también poliamidas cristalinas o parcialmente cristalinas, aromáticas o parcialmente aromáticas.

Tal como se usa en la presente memoria, el término poliéster se refiere tanto a poliésteres como a copoliésteres. Los poliésteres homopolímeros lineales adecuados incluyen poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de 1,2-propileno), poli(2,5-dimetil-tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(isoftalato de etileno), poli(5-t-butil-isoftalato de etileno), poli(2,6-naftalato de butileno) y homopolímeros similares. Los copolímeros adecuados pueden ser copolímeros aleatorios, es decir aquellos copolímeros en los que los diversos componentes se incorporan al azar en la cadena del copolímero; copolímeros alternados o modelados, es decir aquellos copolímeros cuyas unidades constituyentes están en un patrón regular de sucesión a lo largo de las cadenas moleculares; o copolímeros de bloque o segmentados. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos que pueden incluirse en la resina de copoliéster son ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-dimetil-tereftálico, ácido 5-t-butil-isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido difenil éter-di-carboxílico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico y ácidos similares. Ejemplos de dioles que pueden incluirse en las resinas de copoliéster son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexano-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y similares.

Descripción detallada de la invención

La película asimétrica termorretráctil multicapa de acuerdo con la presente invención comprende entre otros las siguientes capas:

- una capa de sellado externa (C);
- una capa barrera interna (A) y
- una capa superficial externa (D).

Preferentemente, la capa de sellado (C) comprende una poliolefina termosellable que a su vez comprende una única poliolefina o una mezcla de dos o más poliolefinas tales como polietileno o polipropileno o una mezcla de las mismas.

De acuerdo con realizaciones preferidas de la invención, la capa de sellado comprende además al menos un aditivo antivaho y, si se desea, un plastificante.

La capa de barrera (A) comprende EVOH intercalado entre dos capas de poliamida (A').

- 5 Dichas capas de poliamida A' comprenden la misma o diferente, preferentemente la misma, poliamida, preferentemente seleccionada del grupo que consiste en copoliamidas 6/12, copoliamidas de poliamida 6 y una poliamida parcialmente aromática y copoliamidas ternarias a base de poliamida 6, poliamida 11, poliamida 66 o mezclas de las mismas; más preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en poliamida 6, copolímeros de poliamida 6 que comprenden menos del 5 % de un comonómero aromático (poliamida modificada 6), poliamida 66, poliamidas 6/66, poliamidas 6/12 o mezclas de las mismas; lo más preferentemente dicha poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 6 modificada, poliamida 66 o mezclas de las mismas.
- 10 La capa superficial (D) comprende una mezcla de entre 90 % a 60 % en peso de poliamida y entre 10 % y 40 % en peso de poliéster, preferentemente dicha mezcla comprende entre 85 % a 75 % en peso de poliamida y entre 15 % a 25 % en peso de poliéster.
- De acuerdo con la realización más preferida de la invención, la mezcla de la capa superficial comprende 80 % en peso de poliamida y 20 % en peso de poliéster.
- 15 La capa superficial (D) comprende al menos 50 % en peso, preferentemente al menos 80 %, más preferentemente al menos 90 %, lo más preferentemente al menos 95 % de la mezcla de poliamida y poliéster como se ha definido anteriormente.
- Dicha poliamida tiene una temperatura de fusión superior a 170 °C, preferentemente mayor de 200 °C y más preferentemente de 210 °C a 250 °C, con el fin de proporcionar alta resistencia mecánica, alta resistencia térmica y propiedades de soldadura fáciles de la película.
- 20 La capa superficial (D) comprende una poliamida seleccionada del grupo que consiste en copoliamidas 6/12, copoliamidas de poliamida 6 y una poliamida parcialmente aromática y copoliamidas ternarias a base de poliamida 6, poliamida 11, poliamida 66 o mezclas de las mismas.
- Preferentemente, la capa superficial comprende una poliamida seleccionada del grupo que consiste en poliamida 6, copolímeros de poliamida 6 que comprenden menos del 5 % de un comonómero aromático (poliamida modificada 6), poliamida 66, poliamidas 6/66, poliamidas 6/12 o mezclas de las mismas.
- 25 Más preferentemente dicha poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 6 modificada, poliamida 66 o mezclas de las mismas.
- El poliéster de la mezcla de la capa superficial se selecciona preferentemente del grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) o mezclas de los mismos.
- 30 De acuerdo con la realización más preferida de la invención, la capa superficial comprende una mezcla de 80 % en peso de poliamida 6 y 20 % en peso de PET.
- La película de acuerdo con la presente invención comprende además una capa de adhesión (B) entre la capa barrera interna (A) y la capa superficial externa (D) y entre la capa barrera interna (A) y la capa de sellado externa (C).
- 35 En la película de la presente invención, las capas adhesivas pueden tener la misma composición o una composición diferente.
- Las capas adhesivas generalmente comprenden una poliolefina modificada o preferentemente una mezcla de una poliolefina modificada con una poliolefina, tal como por ejemplo una mezcla de un EVA modificado con ácido o anhídrido con EVA o LLDPE.
- 40 Preferentemente, las capas adhesivas de la invención comprenden un polímero adhesivo seleccionado entre copolímeros de etileno o terionómeros modificados con anhídrido maleico o un copolímero de EVA/etileno/ácido metacrílico.
- La película de acuerdo con la presente invención es una película multicapa asimétrica que tiene la estructura C/B/A'/A'/B/D; las estructuras preferidas son C/B/A'/A'/B/D en las cuales ambas capas A' comprenden la misma poliamida y ambas capas B comprenden la misma capa de adhesión.
- 45 La película asimétrica termorretráctil multicapa de acuerdo con la presente invención tiene un esqueleto que durante el sellado de la bandeja con el equipo convencional permanece intacto cuando la anchura del esqueleto es tan estrecha como de 15 mm para cada borde lateral de la película en la dirección perpendicular a la dirección axial de la película.
- Esto implica buenas propiedades de resistencia mecánica de la película.
- 50 Las películas de la presente invención se obtienen por coextrusión de las resinas y/o mezclas de resinas de las diversas capas a través de una matriz de extrusión, preferentemente una matriz redonda, seguido rápidamente por enfriamiento a temperatura ambiente.

De este modo se obtiene un tubo grueso o una lámina que a continuación se reticula opcionalmente. Dicha reticulación se lleva a cabo preferentemente por irradiación con electrones de alta energía a un nivel de dosificación adecuado entre 10 y 120 kGrays y preferentemente entre 20 y 90 kGrays.

5 Posteriormente, el tubo o lámina se calienta a la temperatura de orientación, generalmente entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 125 °C, pasándola a través de un túnel de aire caliente o un horno de IR y luego se estira mono- o bi-axialmente.

10 Si se emplea una matriz de extrusión redonda en la etapa de coextrusión, la etapa de estiramiento se lleva a cabo generalmente mediante la denominada técnica de burbujas atrapadas. En esta técnica se utiliza la presión interna de un gas, tal como el aire, para expandir el diámetro del tubo grueso obtenido de la extrusión para dar una burbuja más grande estirada transversalmente y la velocidad diferencial de los medios mecánicos que sostienen la burbuja es utilizada para obtener el estiramiento longitudinal. Generalmente, la relación de estiramiento es de al menos 2,5:1 en cada dirección.

15 En otra alternativa, cuando se usa una matriz plana en la etapa de coextrusión, la orientación se lleva a cabo mediante una técnica de orientación secuencial o, preferentemente, mediante una estructura de marco de tensamiento.

La temperatura de orientación es la temperatura a la que es posible obtener la orientación de la estructura de la película en condiciones de burbujas estables.

20 El control de la fuerza de retracción de la película se obtiene entonces sometiendo la película obtenida por el procedimiento anterior a un tratamiento térmico, conocido generalmente como "recocido", en condiciones estrictamente controladas. En particular, dicho tratamiento térmico implica calentar la película a una temperatura adecuada preferentemente entre 70 °C y 150 °C, más preferentemente entre 90 °C y 130 °C durante un tiempo al menos suficiente para inducir una cierta disminución de las propiedades de contracción de la película hasta un valor no superior a 0,35 Ncm, pero no suficientemente largo como para afectar sustancialmente a porcentaje de película sin retracción a 120 °C, y posteriormente enfriar a temperatura ambiente o inferior.

25 El tratamiento térmico puede llevarse a cabo fuera de línea, pero preferentemente se realiza en la línea de todas las otras operaciones de procesamiento y se puede emplear cualquier técnica de recocido conocida en la técnica, escogiendo adecuadamente la temperatura en el intervalo anterior y ajustando el tiempo de recocido para alcanzar el objetivo anterior.

En particular, tal tratamiento térmico puede ser parte del procedimiento global o ser una etapa añadida al mismo.

30 En el primer caso, el recocido puede obtenerse, por ejemplo, utilizando la tecnología de "triple burbuja". En la tecnología de triple burbuja, primero se extruye una burbuja hacia abajo en un enfriamiento de agua, luego el tubo se recalienta e infla en una estación orientadora ("segunda burbuja") y finalmente se dirige a una estación de recocido ("tercera burbuja").

35 En este último caso, antes de enrollarse, la película obtenida de la etapa de orientación en estado sólido, ya sea como una película tubular aplanada o como una película monocapa, se transporta a una estación de recocido convencional y se calienta a la temperatura seleccionada adecuadamente.

Las películas de acuerdo con la presente invención se fabrican preferentemente de acuerdo con el procedimiento de triple burbuja. El procedimiento de triple burbuja es un procedimiento conocido y, para una descripción detallada de todos los parámetros del procedimiento, se hace referencia al documento WO 2007/099214.

40 En una realización práctica preferida, entre la segunda y la tercera burbujas, se lleva a cabo al menos un tratamiento térmico (denominado tratamiento de estabilización) en el que la temperatura de calentamiento está entre 35 °C y 65 °C, preferentemente entre 40 °C y 60 °C y más preferentemente a aproximadamente 50 °C durante un período de tiempo entre 0,1 s y 7,5 s, preferentemente entre 0,5 s y 5 s y más preferentemente entre 0,5 s y 3 s.

Preferentemente dicho tratamiento térmico se lleva a cabo sumergiendo la película en un baño de agua caliente.

45 Las películas recocidas obtenidas mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente pueden someterse luego a tratamientos convencionales después del tratamiento, por ejemplo exposición a un tratamiento de descarga en corona para mejorar las características de unión y recepción de impresión de la superficie de la película.

50 Un objeto adicional de la presente invención es un producto envasado con una película de acuerdo con lo anterior en el que la capa de sellado externa está en contacto con el producto envasado.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una película asimétrica termorretráctil multicapa como se ha descrito anteriormente en aplicaciones de sellado de bandejas, preferentemente en aplicaciones de sellado de bandejas de corte interior.

Como se ha mencionado anteriormente, en este tipo de tecnología, la película se corta primero en el tamaño deseado y luego se suelda sobre la bandeja. Por lo tanto, es primordial evitar los fenómenos de abarquillamiento, ya que si se produce abarquillamiento, la película cortada no se sella adecuadamente a la bandeja.

5 La película de la presente invención se puede usar ya sea como una película, o en forma de una bolsa o saco, o como un tubo para formar un envase de una manera convencional.

10 La película se puede obtener como una película tubular y, si se desea, se forman bolsas individuales mediante sellado transversal y corte a través de la película tubular aplanada. En otra alternativa, se pueden hacer bolsas cortando la película tubular a lo largo de un borde y sellando y cortando transversalmente la película para producir bolsas. Se conocen otros procedimientos de fabricación de bolsas y envases y pueden adaptarse fácilmente para usar con las películas multicapa de la invención.

El espesor de la película de acuerdo con la presente invención no es un parámetro crítico. Generalmente, sin embargo, para su uso en envasado de alimentos, se emplea un espesor en el intervalo de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 120 μm , preferentemente de aproximadamente 15 μm a aproximadamente 70 μm y más preferentemente de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 50 μm

15 Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia particular a los siguientes ejemplos.

Las siguientes películas asimétricas termorretráctiles multicapa se prepararon con el procedimiento de triple burbuja (temperatura de orientación: 77-78 °C, relaciones de orientación de aproximadamente 2,80: 1 en la dirección longitudinal y aproximadamente 3,40: 1 en la dirección transversal): g/cm³.

20 Legendas:

VLDPE: AFFINITY PL 1845G (Dow) - Copolímero de etileno/octeno lineal, de sitio único, Densidad 0,91 g/cm³ - Caudal de fusión 190 °C/02,16 kg 3,5 g/10 min

25 MB AF1: Concentrado antivaho - 94 % Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), Copolímero lineal de baja densidad de etileno/octeno, Ziegler/Natta, DOWLEX 2045S DOW, 4-5 % Alcohol graso oxidado etoxilado antivaho POE 4 alcohol (dodecil) láurico

Adhesivo (Adhesivo de coextrusión) Copolímero de etileno/octeno modificado con anhídrido maleico ADMER AT 2146E Mitsui Chemical, Patrón de densidad (023 °C) 0,915 g/cm³, Caudal de fusión 190 °C/02,16 kg 1,3 g/10 min

30 PA1: Ultramid B40 (BASF) - Poliamida (Nylon) Poliamida - 6 Poli (caprolactama), Densidad 1,1300 g/cm³ Punto de fusión 220,0 °C

PA2: Grivory G21 Natural (EMS-Grivory) - Poliamida (Nylon) Poliamida, ácido poli(hexametildiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico amorfo, Densidad 1.1800 g/cm³ Transición vítrea 125 °C Índice de refracción 1,58

35 EVOH: SOARNOL AT4403 (Nippon Gohsei), Copolímero de etileno/alcohol vinílico, Copolímero de etileno/acetato de vinilo hidrolizado, Contenido de comonomero etileno 44 % Punto de cristalización 144 °C Densidad 1,14 g/cm³, Caudal de fusión 210 °C/02,16 kg 3,5 g/10 min Punto de fusión 164 °C;

MB AB (PA6): GRILON MB 3361 FS Natural (EMS-Grivory), Concentrado antibloqueo y deslizamiento en poliamida - 6

40 PP1: ADSYL 5C37F (LyondellBasell Industries), Polipropileno, Copolímero de propileno/etileno/buteno, contenido de comonomero de etileno 3,3 % Densidad 0,899 g/cm³ Caudal de fusión 230 °C/02,16 kg 5,5 g/10 min Punto de fusión 135 °C

MB AF2: Concentrado antivaho para mPE - 94 % Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), Copolímero de etileno/octeno de baja densidad lineal, ramificado, sitio único, Densidad 0,902 g/cm³, Caudal de fusión 190 °C/02,16 kg 1,1 g/10 min, Punto de fusión 99 °C, 4-5 % Alcohol graso etoxilado antivaho POE 4 alcohol (dodecil) láurico

45 PP2: ADFLEX X500 F (LyondellBasell Industries), polipropileno, copolímero de propileno/etileno/buteno, densidad 0,89 g/cm³ Caudal de fusión 230 °C/02,16 kg 7,5 g/10 min

PP3: VERSIFY 2200 PLASTOMER (DOW) - Copolímero de polipropileno Propileno Copolímero de propileno/etileno, sitio único, Densidad 0,876 g/cm³ Caudal de fusión 230 °C/02,16 kg 2,0 g/10 min

50 PP4: VERSIFY 3000 (Dow) - Polipropileno, Copolímero de propileno/etileno, sitio único, contenido de comonomero etileno 5,2 % Densidad 0,891 g/cm³ Caudal de fusión 230 °C/02,16 kg 8,0 g/10 min Punto de fusión 112 °C

PET: Eastapack Copoliéster 9921 (Eastman Chemical) Densidad 1,4 g/cm³ Punto de fusión 255 °C

PELÍCULA I

capa C (7 μm): VLDPE 50 %, MB AF1 50 %

55 capa B (2 μm): adhesivo
capa A' (4 μm): PA1 90 %, PA2 10 %

capa A (2 μm): EVOH

capa A' (4 μm): PA1 90 %, PA2 10 %

capa B (2 μm): adhesivo

capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
temperatura de estabilización 54 °C
temperatura de recocido 77 °C

PELÍCULA II

- 5 capa C (7 µm): VLDPE 50 %, MB AF1 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
10 capa B (2 µm): adhesivo
 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 99 °C

PELÍCULA III

- 15 capa C (7 µm): VLDPE 50 %, MB AF1 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
20 capa B (2 µm): adhesivo
 capa D (4 µm): PA1 58 %, PET 40 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 77 °C

PELÍCULA IV

- 25 capa C (7 µm): PP1 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
30 capa B (2 µm): adhesivo
 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA V

- 35 capa C (7 µm): PP2 50 %, MB AF2 50 %,
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
40 capa B (2 µm): adhesivo
 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA VI

- 45 capa C (7 µm): PP2 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
50 capa B (2 µm): adhesivo
 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA VII

- 55 capa C (8 µm): PP2 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo

- capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 5 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA VIII

- 10 capa C (7 µm): PP2 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA210 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 15 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA IX

- 20 capa C (7 µm): PP2 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 25 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA X

- 30 capa C (7 µm): PP3 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 35 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA XI

- 40 capa C (7 µm): PP3 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 45 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA XII

- 50 capa C (7 µm): PP3 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA210 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 55 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA XIII

5 capa C (7 µm): PP3 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 10 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 54 °C
 temperatura de recocido 104 °C

PELÍCULA XIV

15 capa C (7 µm): PP3 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 20 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 64 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA XV

25 capa C (7 µm): PP3 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 30 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 64 °C
 temperatura de recocido 93 °C

PELÍCULA XVI

35 capa C (7 µm): PP4 50 %, MB AF2 50 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 40 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 64 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA XVII

45 capa C (7 µm): PP4 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 50 capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 64 °C
 temperatura de recocido 82 °C

PELÍCULA XVIII

55 capa C (7 µm): PP3 30 %, MB AF2 70 %
 capa B (2 µm): adhesivo
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa A (2 µm): EVOH
 capa A' (4 µm): PA1 90 %, PA2 10 %
 capa B (2 µm): adhesivo

ES 2 648 187 T3

capa D (4 µm): PA1 78 %, PET 20 %, MB AB (PA6) 2 %
 temperatura de estabilización 64 °C
 temperatura de recocido 82 °C

Los resultados obtenidos en los ejemplos antes mencionados se presentan en la siguiente tabla 1:

Películas	Abarq.	Maquinabilidad		Esqueleto (15 mm)	Hermeticidad (mbar)	Aspecto del envase	Óptica	Opacidad (%)	Brillo (gu)
		Corte exterior	Corte interior						
I	2	buena	buena	bueno	55-60	bueno	buena	6,0	128
II	1	buena	buena	bueno	56-60	bueno	buena	5,8	130
III	2	buena	buena	satisfactorio	50-55	satisfactorio	deficiente	15,5	102
IV	1	buena	buena	bueno	52-58	bueno	buena	5,3	130
V	2	buena	buena	satisfactorio	53-58	bueno	buena	5,5	130
VI	1	buena	buena	bueno	55-60	bueno	buena	5,7	128
VII	1	buena	buena	bueno	55-60	bueno	buena	6,0	125
VIII	2	buena	buena	satisfactorio	53-58	bueno	buena	6,1	128
IX	1	buena	buena	bueno	55-58	bueno	buena	5,8	125
X	2	buena	buena	satisfactorio	58-61	bueno	buena	6,3	126
XI	1	buena	buena	bueno	58-60	bueno	buena	6,0	125
XII	2	buena	buena	satisfactorio	55-59	bueno	buena	6,3	128
XIII	1	buena	buena	bueno	56-60	bueno	buena	6,0	126
b	1	buena	buena	débil	59-61	satisfactorio	opaco	11,1	107
c	3	buena	satisfactoria	débil	47-51	satisfactoria	buena	5,5	140
d	5	buena	deficiente	débil	50-55	bueno	buena	6,1	130

- 5 Película b - comparativa - igual que la "película II", pero la composición de la capa D es: PA1 18 % - PET 80 % - MB AB (PA6) 2 %
 Película c - comparativa - igual que la "película II", pero la composición de la capa D es: PET 100 %
 La película d - comparativa igual que la "película II", pero la composición de la capa D es: PA1 98 % - MB AB (PA6) 2 %

- 10 La clasificación del abarquillamiento se basó en una observación subjetiva de la tendencia de cada película a abarquillarse o quedar plana cuando se coloca sobre una superficie plana a temperatura ambiente; se usó una escala de 1 a 5, donde "1" indica una excelente planitud y "5" indica un abarquillamiento altamente problemático.

Las pruebas de maquinabilidad se realizaron con máquinas de corte exterior y de corte interior. Los resultados fueron evaluados visualmente.

- 15 Las pruebas de esqueleto se realizaron con un esqueleto de 15 mm para cada borde lateral de la película en una dirección perpendicular a la dirección axial de la película. Los resultados fueron evaluados visualmente. Bueno significa que no se rompe, satisfactorio muy pocas roturas y debilita varias pausas.

- 20 La hermeticidad se midió en mbar de acuerdo con este ensayo interno, en 100 envases en los que se usó una película de acuerdo con la presente invención como sellado de bandeja en bandejas rígidas de polipropileno y/o sellador de polietileno adecuadas. Los envases se introdujeron a continuación en un depósito de agua cerrado. Se creó el vacío en el espacio de cabeza del tanque de agua y se registró el valor de la presión (mbar) dentro del tanque cuando las burbujas comienzan a escapar del envase cerrado. Valores superiores a 30 mbar son aceptables.

El aspecto del envase se evaluó visualmente. Un aspecto del envase satisfactorio significa la ausencia de arrugas en la película.

- 25 Los resultados ópticos se refieren a la transparencia de la película y se evaluaron visualmente.

La opacidad se midió de acuerdo con la norma ASTM D1003.

El brillo se midió de acuerdo con la norma ASTM D2457.

- 30 Como se muestra en los resultados anteriores, las películas de acuerdo con la presente invención muestran ausencia de abarquillamiento, una buena maquinabilidad en ambos tipos de máquinas; una resistencia significativa del esqueleto a la anchura ensayada; tienen buenas propiedades de hermeticidad y buenas propiedades del aspecto del envase, ópticas, opacidad y brillo.

REIVINDICACIONES

1. Una película asimétrica termorretráctil multicapa que consiste en las siguientes capas:
- una capa de sellado externa;
 - una capa de adhesión;
 - 5 - una capa barrera interna que comprende EVOH intercalado entre dos capas de poliamida;
 - una capa de adhesión y
 - una capa superficial externa que comprende al menos 50 % en peso de una mezcla de entre 90 % y 60 % en peso de al menos una poliamida y entre 10 % y 40 % en peso de al menos un poliéster,
- 10 en la que dicha poliamida tiene una temperatura de fusión superior a 170 °C y en la que dicha poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamidas 6/12, copoliamidas de poliamida 6 y una poliamida parcialmente aromática y copoliamidas ternarias a base de poliamida 6, poliamida 11, poliamida 66 o mezclas de las mismas, preferentemente del grupo que consiste en poliamida 6, copolímeros de poliamida 6 que comprenden menos del 5 % de un comonomero aromático (poliamida modificada 6), poliamida 66, poliamidas 6/66, poliamidas 6/12 o mezclas de las mismas.
- 15 2. Película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de sellado comprende una única poliolefina o una mezcla de dos o más poliolefinas, preferentemente seleccionadas entre polietileno y polipropileno.
3. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa superficial comprende una mezcla de entre 85 % y 75 % en peso de poliamida y entre 15 % y 25 % en peso de poliéster, preferentemente la mezcla comprende 80 % en peso de poliamida y 20 % en peso de poliéster.
- 20 4. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa superficial comprende al menos 80 %, 90 %, 95 % de la mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 3.
5. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla de la capa superficial comprende una poliamida con una temperatura de fusión superior a 200 °C, preferentemente comprendida entre 210 °C y 250 °C.
- 25 6. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa superficial comprende una poliamida seleccionada del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida modificada 6, poliamida 66 o mezclas de las mismas.
7. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla de la capa superficial comprende un poliéster seleccionado del grupo que consiste en PET, PETG o mezclas de los mismos.
- 30 8. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa superficial comprende una mezcla de 80 % en peso de poliamida 6 y 20 % en peso de PET.
9. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores fabricada de acuerdo con un procedimiento de triple burbuja.
- 35 10. Película de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el procedimiento de triple burbuja comprende al menos un tratamiento térmico adicional, entre la segunda y la tercera burbujas, en el que la temperatura de calentamiento está entre 35 °C y 65 °C, preferentemente entre 40 °C y 60 °C, y más preferentemente a 50 °C.
11. Película de acuerdo con la reivindicación 10, en la que dicho tratamiento térmico adicional se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendido entre 0,1 s y 7,5 s y preferentemente entre 0,5 s y 5 s y más preferentemente entre 0,5 s y 3 s.
- 40 12. Un producto envasado con una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de sellado externa está en contacto con el producto envasado.
13. Un envase formado con la película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha película se usa en aplicaciones de sellado de bandejas, o en forma de una bolsa, un saco o un tubo.
- 45 14. Uso de una película asimétrica termorretráctil multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en aplicaciones de sellado de bandejas, preferentemente en aplicaciones de sellado de bandejas de corte interior.