

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 214**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2014 PCT/EP2014/059878**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184258**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2014 E 14724721 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2996875**

54 Título: **Mezcla y película que presentan resistencia a la abrasión de la tinta**

30 Prioridad:

16.05.2013 EP 13168086

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

26.02.2018

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 Rogers Bridge Road, Building A
Duncan, South Carolina 29334-0464, US**

72 Inventor/es:

SPIGAROLI, ROMANO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 656 214 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

Mezcla y película que presentan resistencia a la abrasión de la tinta

Antecedentes

5 La presente invención versa acerca de mezclas imprimibles y películas imprimibles, en particular películas de
 embalaje de múltiples capas. Se utilizan artículos impresos, tales como películas impresas, para fabricar diversos
 artículos de embalaje, tales como bolsas, bolsitas y similares, en particular para ser utilizados en el embalaje de una
 amplia variedad de productos, incluyendo alimentos. Tales películas de embalaje incluyen películas de múltiples
 10 capas con una primera capa externa que sirve de capa termosellable que se sella a sí misma o a otro componente
 del embalaje durante el embalaje de un producto, o que se sella a sí misma durante la conversión de la película en
 un artículo de embalaje que se utiliza a partir de entonces en el embalaje de un producto. La primera capa de
 sellado externa está diseñada para proporcionar un sellado térmico resistente consigo misma u otro componente del
 embalaje. La segunda capa externa tiene una superficie exterior que constituye al menos una porción de la
 superficie exterior del embalaje que contiene el producto. La segunda capa externa está diseñada para soportar una
 15 exposición a un elemento caliente del dispositivo de sellado por calor aplicado durante la conversión de la película
 en el artículo de embalaje y/o aplicado durante el embalaje del producto.

La capa termosellable está diseñada normalmente para sellarse a una temperatura relativamente baja, y la segunda
 capa externa está diseñada para no fundirse o verse afectada adversamente de otra manera por su exposición al
 calor procedente del dispositivo de sellado por calor. La segunda capa externa está fabricada, en general, de un
 20 polímero que tiene una temperatura de fusión mayor que el polímero del que está fabricada la primera capa sellable
 externa. Los polímeros a base de propileno, tales como el copolímero de propileno/etileno y el tercpolímero de
 propileno/etileno/buteno son polímeros preferentes para ser utilizados en la segunda capa externa de películas
 termocontraíbles de embalaje, debido a su bajo coste y su resistencia a la temperatura. Los polímeros a base de
 propileno pueden soportar la aplicación de calor que pasa a través del grosor de la película para fundir la capa
 termosellable al efectuar un sellado térmico de la película consigo misma o con otro componente del embalaje.

25 Es deseable fabricar un embalaje a partir de una película termocontraíble de embalaje que tiene una capa externa
 que tiene tinta impresa en la misma. Sin embargo, se ha descubierto que la tinta impresa sobre una capa externa de
 película fabricada de copolímero de propileno/etileno y/o de tercpolímero de propileno/etileno/buteno no soporta el
 mal uso sin que la tinta sufra abrasión hasta un grado no deseable. Sería deseable desarrollar una película
 termocontraíble de embalaje de múltiples capas que tenga una capa externa imprimible que contenga un copolímero
 30 de propileno/etileno y/o un tercpolímero de propileno/etileno/buteno en la que la tinta soporte la abrasión durante el
 procesamiento de la película durante la conversión y el embalaje, al igual que durante la manipulación, el transporte
 y el uso del producto embalado.

Sumario de la invención

35 Se ha descubierto que se puede mejorar la resistencia a la abrasión de la tinta utilizando una mezcla de (i) un
 copolímero de bloques de olefina (OBC) con (ii) un polímero a base de propileno, por ejemplo, un homopolímero de
 propileno y/o un copolímero de propileno incluyendo un copolímero de propileno/etileno (copolímero de PE) y/o un
 tercpolímero de propileno/etileno/buteno (PEB). Se ha descubierto que la presencia de la mezcla en una capa
 externa impresa de una película de múltiples capas proporciona una resistencia a la abrasión de la tinta durante el
 40 procesamiento de la película durante la conversión y el embalaje, al igual que durante la manipulación, el transporte
 y el uso de la película en la fabricación de un producto embalado.

Un primer aspecto está dirigido a una mezcla de polímeros que comprende (i) un homopolímero o copolímero a base
 de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 95 por ciento en peso, en base al peso total de la mezcla, y (ii)
 un copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 5 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso
 total de la mezcla. El copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina C_{3-20} que tiene una
 45 densidad desde 0,85 hasta 0,89 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,5 g/10 min hasta 10 g/10 min. En una
 realización, el copolímero de bloques de olefina tiene un M_w/M_n de al menos 1,7 y tiene segmentos duros y
 segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 10 hasta un 40 por ciento en peso en base al
 peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero
 inferior a un 3 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 14 hasta un
 50 28 por ciento molar.

Un segundo aspecto está dirigido a una película impresa de múltiples capas resistente a la abrasión de la tinta que
 comprende una primera capa externa que es una capa sellable, y una segunda capa externa que comprende una
 mezcla de (i) un homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 95 por
 ciento en peso, en base al peso total de la capa, y (ii) un copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un
 55 5 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, siendo el copolímero de bloques de olefina un
 copolímero de etileno/ α -olefina C_{3-20} que tiene una densidad desde 0,85 hasta 0,89 g/cm³ y un índice de fluidez
 desde 0,5 g/10 min hasta 10 g/10 min, teniendo la superficie externa de la segunda capa externa una impresión
 sobre la misma. En una realización, el copolímero de bloques de olefina tiene un M_w/M_n de al menos 1,7, teniendo el

ES 2 656 214 T3

copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 10 hasta un 40 por ciento en peso en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y segmentos duros que tienen un contenido de comonomero inferior a un 3 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 14 hasta un 28 por ciento molar.

- 5 En una realización, la mezcla contiene el homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 90 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 10 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina C_{4-12} que tiene una densidad desde 0,870 hasta 0,884 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,8 g/10 min hasta 7 g/10 min, teniendo el copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 15 hasta un 30 por ciento en peso en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero inferior a un 2 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 15 hasta un 20 por ciento molar.

- 15 En una realización, la mezcla contiene el homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 85 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 15 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/ C_{6-8} que tiene una densidad desde 0,875 hasta 0,879 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,9 g/10 min hasta 6 g/10 min, y un Mw/Mn desde 1,7 hasta 3,5, teniendo el copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 23 hasta un 27 por ciento en peso, en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero inferior a un 1 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 17 hasta un 19 por ciento molar.

En una realización, el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez desde aproximadamente 4,8 hasta 5,2 g/10 min.

- 25 En una realización, el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez desde aproximadamente 0,9 hasta 1,1 g/10 min.

En una realización, la impresión comprende una tinta de nitrocelulosa/poliuretano.

- 30 En una realización, la película de múltiples capas comprende, además, una capa interna de película que se encuentra entre las capas externas primera y segunda, comprendiendo la capa interna de película una segunda mezcla que comprende desde un 10% hasta un 60% en peso de al menos un polímero A seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno-éster insaturado, un copolímero de etileno-ácido insaturado y resina de ionómero, y desde un 5% hasta un 50% en peso de al menos un polímero B seleccionado entre copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una densidad desde 0,868 hasta 0,910 g/cm³, preferentemente desde 0,868 hasta 0,905 g/cm³, y desde un 30% hasta un 65% en peso de al menos un polímero C seleccionado entre copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una densidad desde 0,912 hasta 0,935 g/cm³, preferentemente desde 0,912 hasta 0,925 g/cm³, teniendo dicho polímero C una distribución bimodal del peso molecular o es un polímero ramificado de cadena larga.

- 35 En una realización, la segunda mezcla polimérica comprende desde un 30% hasta un 50% en peso, preferentemente desde un 20% hasta un 55% en peso, del polímero A, y desde un 10% hasta un 30%, preferentemente desde un 7% hasta un 40% en peso del polímero B, y desde un 35% hasta un 60% en peso, preferentemente desde un 40% hasta un 50%, del polímero C.

En una realización, el índice de fluidez (MFI, medido según ASTM D1238 a 190°C y 2,16 kg) de dicho polímero B es desde 0,5 hasta 5 g/10 min, preferentemente desde 1,0 hasta 3,0 g/10 min, y/o el índice de fluidez (MFI) de dicho polímero C es desde 0,5 hasta 5 g/10 min, preferentemente desde 1,0 hasta 3,0 g/10 min.

- 45 En una realización, el porcentaje en peso de la segunda mezcla polimérica con respecto a toda la película es desde un 5% hasta un 60%, o un 10% hasta un 40%, o desde un 20% hasta un 35%.

En una realización, la primera capa termosellable externa comprende un polímero seleccionado entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros homogéneos o heterogéneos lineales de etileno/ α -olefina y mezclas de los mismos.

- 50 En una realización, la tasa de transmisión de O₂ (OTR, evaluada a 23°C y 0% de H.R. según ASTM D-3985) se encuentra en el intervalo desde 1000 hasta 10000 cm³/m²/día atm.

- 55 En una realización, la película que comprende, además, una capa interna de barrera a los gases que comprende al menos un polímero de barrera a los gases seleccionado entre copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de etileno-alcohol de vinilo (EVOH), poliamidas y copolímeros a base de acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

En una realización, la tasa de transmisión de O₂ (OTR, evaluada a 23°C y 0% de H.R. según ASTM D-3985) es inferior a 100 cm³/m²/día atm, preferentemente inferior a 80 cm³/m²/día atm.

En una realización, la tasa de transmisión de O₂ (OTR, evaluada a 23°C y 0% de H.R. según ASTM D-3985) se encuentra desde 100 hasta 500 cm³/m²/día atm, preferentemente desde 150 hasta 450 cm³/m²/día atm.

- 5 En una realización, la película presenta un porcentaje de contracción libre a 85°C (ASTM D2732) en al menos una de las direcciones, o en ambas, superior a un 5%, o superior a un 10%, o superior a un 15% o superior a un 20%.

En una realización, la película es una película de seis capas que comprende una primera capa sellable externa, una segunda capa interna que comprende la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, capas ligantes tercera y quinta, una cuarta capa de barrera a los gases y una sexta capa externa resistente al mal uso.

- 10 Se dirige un tercer aspecto a un artículo de embalaje en forma de un tubo de película sin costuras según el segundo aspecto, película que comprende la mezcla según el primer aspecto, siendo la primera capa termosellable externa la capa más interna del tubo. De forma alternativa, el artículo de embalaje tiene la forma de un recipiente flexible obtenido mediante termosellado de una película así misma según el segundo aspecto, película que comprende la mezcla según el primer aspecto.

- 15 Un cuarto aspecto está dirigido a un producto alimenticio embalado en un artículo de embalaje según el tercer aspecto, artículo de embalaje que comprende una película según el segundo aspecto, y película que comprende una mezcla según el primer aspecto.

En una realización, se selecciona el producto entre carne, carne de ave, queso, carne procesada y ahumada, cerdo y cordero.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 es una vista esquemática en sección transversal de una película de dos capas según la presente invención.

La FIG. 2 es una vista esquemática en sección transversal de una película de tres capas según la presente invención.

- 25 La FIG. 3 es una vista esquemática en sección transversal de una película de seis capas según la presente invención.

La FIG. 4 es un esquema de un procedimiento para fabricar una película de múltiples capas según la presente invención.

- 30 La FIG. 5 es un esquema de un procedimiento de embalaje de formado, llenado y sellado horizontal para ser utilizado para fabricar un producto embalado que incluye el artículo de embalaje de la invención.

Descripción detallada

- Según se utiliza en la presente memoria, el término "película" hace referencia a una banda continua de plástico, con independencia de si es una película o una lámina o un tubo. Según se utiliza en la presente memoria, las expresiones "capa interior" y "capa interna" hacen referencia a cualquier capa de película que tiene ambas de sus superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película. Según se utiliza en la presente memoria, la frase "capa exterior" o "capa externa" hace referencia a cualquier capa de película que solo tiene una de sus superficies principales adherida directamente a otra capa de la película. Según se utiliza en la presente memoria, las frases "capa de sellado", "capa de sellamiento", "capa termosellable" y "capa sellante", hacen referencia a una capa externa de película implicada en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de la misma película, o de otra, y/o a otro artículo que no es una película. Según se utilizan en la presente memoria, las frases "capa ligante" y "capa adhesiva" hacen referencia a cualquier capa interna de película que tiene el fin primario de adherir dos capas entre sí.

- Según se utiliza en la presente memoria, las frases "dirección de la máquina", abreviada en la presente memoria "MD", y "dirección longitudinal", abreviada en la presente memoria "LD", hacen referencia a una dirección "en la longitud" de la película, es decir, en la dirección de la extrusión de la película. Según se utiliza en la presente memoria, la frase "dirección transversal", abreviada en la presente memoria "TD", hace referencia a una dirección transversal a la película, perpendicular a la dirección longitudinal o de la máquina.

- Según se utiliza en la presente memoria, el término "adherido" hace referencia a capas de película que tienen una superficie principal en contacto directa o indirectamente (mediante una o más capas adicionales entre ellas) entre sí mediante coextrusión, revestimiento por extrusión o laminación mediante adhesivo. Según se utiliza en la presente memoria, las capas de película que están "adheridas directamente" tienen una superficie principal en contacto directo entre sí, sin un adhesivo u otra capa entre ellas. Según se utiliza en la presente memoria, una capa especificada como que está "entre" otras dos capas incluye una adherencia directa de la capa especificada a las otras dos capas, una adherencia directa de la capa especificada a la primera de las otras capas y una adherencia

indirecta de la capa especificada a la segunda de las otras capas, al igual que una adherencia indirecta de la capa principal a las otras dos capas.

5 Según se utiliza en la presente memoria, la frase “capa de barrera a los gases” hace referencia a una capa que contiene una resina que limita el paso de uno o más gases (por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, etc.) a través de la capa. Según se utiliza en la presente memoria, la frase “capa de barrera” hace referencia a una capa fabricada de un polímero que sirve de barrera a la transmisión de O₂, evaluada a 23°C y 0% de humedad relativa. Una capa de barrera al oxígeno puede proporcionar una tasa de transmisión de oxígeno, según ASTM D-3985, inferior a 500 cm³/m²/día atm, preferentemente inferior a 100 cm³/m²/día atm.

10 Según se utilizan en la presente memoria, las frases “recipiente flexible” y “artículo de embalaje” son incluyentes de bolsas selladas por el extremo, bolsas selladas por los laterales, bolsas selladas en L, bolsas selladas en U (también denominadas “bolsitas”), bolsas de fuelle, tubos con costura por detrás y envolturas sin costuras. Según se utiliza en la presente memoria, el término “bolsa” hace referencia a un recipiente de embalaje que tiene una parte superior abierta, bordes laterales y un borde inferior. El término “bolsa” abarca bolsas planas, bolsitas y envolturas, incluyendo envolturas sin costuras y envolturas con costura por detrás, incluyendo estas envolturas de sellado solapado, envolturas con sellado de aleta y envolturas selladas a tope con costura por detrás que tienen una cinta de costura por detrás en las mismas. En los documentos USPN 6.764.729 y USPN 6.790.468 (incorporándose ambos en la presente, en su integridad, por referencia a los mismos) se dan a conocer diversas configuraciones de bolsa y de envoltura, incluyendo bolsas selladas en L, bolsas con costura por detrás y bolsas selladas en U.

20 Según se utiliza en la presente memoria, la frase “tubo sin costuras” hace referencia a un tubo en ausencia de un sellado térmico que discorra por la longitud del tubo. En general, el tubo sin costuras se fabrica mediante extrusión a través de una boquilla redonda.

25 La primera capa externa es la capa interior del tubo y sirve de capa termosellable para el sellado de la capa interior a sí misma (u otro componente del artículo de embalaje si se abre el tubo rajándolo), incluyendo bolsas, envolturas, bolsitas con costura por detrás, etc. La capa termosellable puede sellarse a sí misma durante la fabricación de bolsas selladas por el extremo, bolsas selladas por los laterales, envolturas con sellado de aleta, bolsas selladas en U, etc.

Según se utiliza en la presente memoria, la frase “estabilidad del proceso” es intercambiable por el término “procesabilidad” y hace referencia a la estabilidad de la película durante la fabricación, en el ámbito de la extrusión, de la orientación y de la conversión.

30 Según se utiliza en la presente memoria, el término “orientado” hace referencia a una banda continua termoplástica que ha sido alargada, a una temperatura superior a la temperatura de reblandecimiento, bien en una dirección (“uniaxial”) o bien en dos direcciones (“biaxial”), seguido del enfriamiento de la película para “fijarla” mientras se mantienen sustancialmente las dimensiones alargadas. La orientación en el estado sólido a una temperatura superior a la temperatura de reblandecimiento produce una película que presenta un carácter termocontraíble tras un calentamiento subsiguiente. La orientación en el estado fundido, como en la producción de una película por soplado, no tiene como resultado una película termocontraíble. La orientación tanto en el estado fundido como en el estado sólido aumenta el grado de alineamiento de las cadenas poliméricas, mejorando, de ese modo, las propiedades mecánicas de la película orientada resultante.

40 Según se utilizan en la presente memoria, las frases “termocontraíble”, “termocontracción” y similares, hacen referencia a la tendencia de la película a contraerse tras la aplicación de calor, es decir, de contraerse tras ser calentada, de forma que se reduzca el tamaño de la película mientras que la película se encuentra en un estado no restringido. La contracción libre se mide según ASTM D 2732, y es el cambio dimensional porcentual en una muestra de 10 cm × 10 cm de película cuando es sometida a un calor seleccionado, sumergiendo la muestra durante 5 segundos en un baño de agua calentada a 85°C.

45 La película de múltiples capas según la presente invención puede ser no termocontraíble o termocontraíble. Según se utiliza en la presente memoria, se utiliza la frase “no termocontraíble” con referencia a una película que presenta una contracción libre a 85°C inferior a un 5% en la dirección de la máquina (MD) e inferior a un 5% en la dirección transversal (TD), con una contracción libre total (MD+TD) a 85°C inferior a un 10%, medida según ASTM D2732. Según se utiliza en la presente memoria, se utiliza el término “termocontraíble” con referencia a una película que presenta una contracción libre a 85°C de al menos un 5% en al menos una dirección (MD y/o TD) y con una contracción libre total (MD+TD) a 85°C de al menos un 10%, medida según ASTM D2732. Si es termocontraíble, la película de múltiples capas puede tener una contracción libre a 85°C de al menos un 10% en al menos una dirección (MD y/o TD) o una contracción libre a 85°C de al menos un 10% en cada dirección (MD y TD), o una contracción libre a 85°C de al menos un 15% en al menos una dirección (MD y/o TD), o una contracción libre a 85°C de al menos un 20% en al menos una dirección (MD y/o TD), o una contracción libre a 85°C de al menos un 15% en ambas direcciones (MD y TD) o una contracción libre a 85°C de al menos un 20% en ambas direcciones (MD y TD).

Según se utiliza en la presente memoria, el término “polímero” hace referencia al producto de una reacción de polimerización, e incluye homopolímeros y copolímeros. Según se utiliza en la presente memoria, se utiliza el

término "homopolímero" con referencia a un polímero resultante de la polimerización de un único monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de mer, es decir, una unidad de repetición. Según se utiliza en la presente memoria, el término "copolímero" hace referencia a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros distintos. Por ejemplo, el término "copolímero" incluye el producto de la reacción de copolimerización de etileno y una α -olefina, tal como 1-hexeno. Cuando se utiliza en términos genéricos, el término "copolímero" también incluye, por ejemplo, de tercpolímeros. El término "copolímero" también incluye de copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "poliolefina" hace referencia a cualquier olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Poliolefina incluye homopolímero de olefina, copolímero de olefina, copolímero de una olefina y un comonómero no olefínico copolimerizable con la olefina, tal como monómeros de vinilo, polímeros modificados del mismo y similares. Ejemplos específicos incluyen homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, homopolímero de buteno, copolímero de etileno/ α -olefina C_{4-8} y similares, copolímero de propileno/ α -olefina, copolímero de buteno/ α -olefina, copolímero de etileno/éster 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 insaturado (por ejemplo, copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/ácido metacrílico), copolímero de etileno/acetato de vinilo, resina de ionómero, polimetilpenteno, etc.

Según se utiliza en la presente memoria, la frase "copolímero de etileno/ α -olefina" hace referencia a polímeros heterogéneos y homogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad, normalmente, en el intervalo desde aproximadamente 0,900 g/cm³ hasta aproximadamente 0,930 g/cm³, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad, normalmente, en el intervalo desde 0,930 g/cm³ hasta aproximadamente 0,945 g/cm³ y polietileno de densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE) con una densidad inferior a aproximadamente 0,915 g/cm³, normalmente en el intervalo desde 0,868 hasta 0,915 g/cm³, y tal como resinas homogéneas Exact® y Exceed® catalizadas por metaloceno que pueden obtenerse en Exxon, resinas Affinity® en sitio único que pueden obtenerse en Dow, y resinas Tafmer® homogéneas de copolímero de etileno/ α -olefina que pueden obtenerse en Mitsui. Todos estos materiales incluyen, en general, copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados a partir de α -olefina C_{4-10} , tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en los que las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramas de cadenas laterales o estructuras reticuladas.

Según se utiliza en la presente memoria, la frase "polímero heterogéneo" o "polímero obtenido mediante catálisis heterogéneo" hace referencia a productos de reacción de polimerización de variación relativamente amplia en peso molecular y una variación relativamente amplia en distribución de la composición, es decir, polímeros normales preparados, por ejemplo, utilizando catalizadores convencionales de Ziegler-Natta, por ejemplo, haluros metálicos activados por un catalizador organometálico, es decir, cloruro de titanio, que contiene, opcionalmente, cloruro de magnesio, formando complejos con aluminio de trialquilo y puede encontrarse en patentes tales como la patente U.S. n° 4.302.565 de Goeke et al. y la patente U.S. n° 4.302.566 de Karol, et al. Los copolímeros heterogéneos catalizados de etileno y de una olefina pueden incluir polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE). Algunos copolímeros de este tipo están disponibles, por ejemplo, en The Dow Chemical Company, de Midland, Michigan, EE.UU. y comercializados con la marca registrada de resinas Dowlex®.

Según se utiliza en la presente memoria, la frase "polímero homogéneo" o "polímero obtenido mediante catálisis homogénea" o "polímero catalizado en sitio único (ssc)" hace referencia a productos de reacción de polimerización de distribución relativamente estrecha de peso molecular y de distribución relativamente estrecha de composición. Los polímeros homogéneos son estructuralmente distintos de los polímeros heterogéneos, porque los polímeros homogéneos presentan una secuenciación relativamente uniforme de comonómeros en una cadena, un reflejo de distribución de secuencias en todas las cadenas, y una similitud de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución más estrecha del peso molecular. Esta expresión incluye los polímeros homogéneos preparados utilizando metalocenos, u otros catalizadores de tipo sitio único (ssc), al igual que los polímeros homogéneos que se obtienen utilizando catalizadores de tipo Ziegler-Natta en condiciones de catálisis homogénea. En la patente U.S. 5.026.798 de Canich se describe la copolimerización de etileno y de α -olefinas bajo catálisis homogénea incluye, por ejemplo, una copolimerización con sistemas de catálisis de metaloceno que incluyen catalizadores de geometría limitada, es decir, complejos monociclopentadienílicos de metales de transición.

Un copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina (EAO homogéneo) incluye copolímeros homogéneos lineales modificados o no modificados de etileno/ α -olefina comercializados como resinas Tafmer® por Mitsui Petrochemical Corporation de Tokio, Japón, y copolímeros homogéneos lineales modificados o no modificados de etileno/ α -olefina comercializados como resinas Exact® por ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas, EE.UU y copolímeros homogéneos modificados o no modificados de etileno/ α -olefina que tienen una ramificación de cadena larga comercializados como resinas de la marca Affinity® por The Dow Chemical Company. Según se utiliza en la presente memoria, un copolímero "ramificado de cadena larga" de etileno/ α -olefina hace referencia a un copolímero que tiene ramas con una longitud comparable con la longitud de la cadena polimérica principal. Un copolímero

ramificado de cadena larga de etileno/ α -olefina tiene una relación I_{10}/I_2 (en concreto, la relación de índices de fluidez a 10 kg y a 2,16 kg) de al menos 6, o al menos 9 o desde 8 hasta 16.

5 Según se utiliza en la presente memoria, la frase “un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una distribución bimodal del peso molecular” hace referencia a un copolímero de etileno/ α -olefina que incluye un componente de copolímero de etileno/ α -olefina con al menos un mayor peso molecular identificable, y un componente de copolímero de etileno/ α -olefina con al menos un menor peso molecular identificable. En un gráfico en el que se expresa el eje horizontal como el logaritmo del peso molecular ($\log MW$), un copolímero bimodal de etileno/ α -olefina muestra al menos dos picos, según se muestra, por ejemplo, en la FIG. 1 del documento USPN 7.193.017, que se incorpora en la presente en su integridad por referencia al mismo. Según se utiliza en la presente memoria, la frase “copolímero bimodal” hace referencia a copolímeros que tienen una relación de distribuciones de peso molecular, o polidispersidad, M_w/M_n , en el intervalo desde 5 hasta 20.

15 Según se utiliza en la presente memoria, la expresión “poliolefina modificada” incluye un polímero modificado preparado copolimerizando el homopolímero de la olefina o el copolímero de la misma con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo, tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similares. También incluye polímeros modificados obtenidos incorporando en el homopolímero o copolímero de olefina, mezclando con la cadena polimérica un ácido carboxílico insaturado, o injertándolo en la misma, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo, tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similares.

20 Los polímeros de etileno-ácido insaturado incluyen homopolímeros y copolímeros que tienen un enlace de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico entre las unidades del monómero. Las resinas a base de ácido acrílico pueden formarse mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica y pueden incluir la polimerización de ácido acrílico, o de ácido metacrílico en presencia de luz, calor o catalizadores tales como peróxidos de benzoilo, o por los ésteres de estos ácidos, seguido por la saponificación. Ejemplos de resinas a base de ácido acrílico incluyen, sin limitación, copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (E/MAA) y mezclas de los mismos.

25 Los polímeros de etileno-éster insaturado incluyen homopolímeros y copolímeros que tienen un éster de enlace de ácido acrílico entre las unidades del monómero. Las resinas a base de acrilato pueden formarse mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, tal como, por ejemplo, la polimerización del monómero de acrilato mediante los mismos procedimientos que los descritos para las resinas a base de ácido acrílico. Ejemplos de resina a base de acrilato incluyen, sin limitación, copolímero de metilo/metacrilato (MMA), copolímero de etileno/acrilato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/metacrilato (EMA), copolímero de etileno/acrilato de n-butilo (EnBA) y mezclas de los mismos.

30 Según se utiliza en la presente memoria, la frase “etileno/acetato de vinilo” (EVA) hace referencia a un copolímero formado de monómeros de etileno y de acetato de vinilo en el que las unidades de etileno están presentes en una cantidad mayor y las unidades de acetato de vinilo están presentes en una cantidad menor. La cantidad típica de acetato de vinilo puede variar desde aproximadamente un 5 hasta aproximadamente un 20% en peso.

35 Según se utiliza en la presente memoria, la expresión “resina de ionómero” hace referencia a un copolímero a base de sales metálicas de copolímeros de etileno y un monómero de vinilo con un grupo ácido, tal como ácido metacrílico, y son polímeros reticulados en los que los enlaces son iónicos (es decir, uniones iónicas entre cadenas) al igual que enlaces covalentes. Las resinas de ionómero tienen grupos cargados positiva y negativamente que no están asociados entre sí, proporcionando a la resina un carácter polar. El metal puede tener la forma de un ion monovalente o divalente, tal como litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y cinc. Los ácidos orgánicos insaturados incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico. El éster orgánico insaturado incluye metacrilato y acrilato de isobutilo. La resina de ionómero puede incluir una mezcla de dos o más copolímeros de etileno/ácido o éster orgánico insaturado.

40 Las capas ligantes pueden estar dispuestas entre las capas respectivas en un caso en el que no se garantiza suficiente adhesión entre las capas adyacentes. Preferentemente, la resina adhesiva comprende una o más poliolefinas, una o más poliolefinas modificadas o una mezcla de las anteriores. Ejemplos específicos, no limitantes, de las mismas 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, anhídridas, elastómeros y una mezcla de estas resinas.

45 Puede haber presentes “capas centrales” adicionales aparte de las anteriores capas internas en las películas de la presente invención, significando “capa central” cualquier otra capa interna de película que tiene, preferentemente, una función distinta de servir de adhesivo o compatibilizante para adherir dos capas entre sí.

50 La película de múltiples capas tiene al menos dos capas, o puede tener desde 2 hasta 50 capas, o desde 3 hasta 36 capas, o desde 4 hasta 12 capas, o desde 5 hasta 8 capas, o desde 6 hasta 7 capas. La película de múltiples capas tiene un grosor (antes de la contracción, si es contraíble) de hasta 500 micrómetros o puede tener un grosor total desde 10 hasta 150 micrómetros, o desde 20 hasta 60 micrómetros o desde 25 hasta 40 micrómetros.

Se seleccionan los polímeros utilizados para la primera capa termosellable externa para que proporcionen elevadas resistencias sellado y facilidad de termosellado. Tales polímeros incluyen un copolímero de etileno/éster insaturado (por ejemplo, copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) y copolímero de etileno/acetato de butilo (EBA)), resina de ionómero, homopolímero de olefina (por ejemplo, polietileno, etc.), copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina, copolímero heterogéneo de etileno/ α -olefina, y mezclas de los mismos. Los copolímeros de etileno/ α -olefina incluyen copolímeros heterogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad desde 0,91 hasta 0,93 g/cm³, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) que tiene desde aproximadamente 0,93 g/cm³ hasta aproximadamente 0,945 g/cm³ y polietileno de densidad muy baja y ultra baja (VLDPE y ULDPE) con una densidad inferior a aproximadamente 0,915 g/cm³, al igual que copolímeros homogéneos tales como resinas homogéneas Exact® y Exceed® catalizadas por metaloceno que pueden obtenerse en Exxon, resinas Affinity® catalizadas en sitio único que pueden obtenerse en Dow (por ejemplo, copolímeros homogéneos de etileno/octeno Affinity® PL 1281G1 y Affinity® PL 1845G que tienen una ramificación limitada de cadena larga), y resinas Tafmer® de copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina que pueden obtenerse en Mitsui. Las resinas Exacta®, Exceed® y Tafmer® son copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de α -olefinas C₄₋₁₀ tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramas de cadena lateral o estructuras reticuladas. Estos polímeros pueden mezclarse de forma ventajosa en diversos porcentajes para configurar a medida las propiedades de sellado de las películas dependiendo de su uso en los embalajes, como conocen los expertos en la técnica. Las resinas para ser utilizadas en la capa termosellable pueden tener una temperatura de inicio de sellado inferior a 110°C, o inferior a 105°C, o inferior a 100°C. La capa termosellable de la película de la presente invención puede tener un grosor típico desde 2 hasta 20 micrómetros, o desde 3 hasta 15 micrómetros o desde 3 hasta 12 micrómetros.

La segunda capa externa proporciona resistencia al calor durante la etapa de sellado, y contiene polímero que tiene una temperatura de fusión superior a la temperatura de fusión de al menos un polímero en la capa termosellable, y contiene una mezcla polimérica de dos componentes que proporciona una resistencia mejorada a la abrasión de la tinta. La segunda capa externa puede tener un grosor desde 1 hasta 20 micrómetros, o desde 1 hasta 15 micrómetros o desde 1 hasta 10 micrómetros.

La mezcla de dos componentes de la segunda capa externa es una mezcla de un polímero a base de propileno y un copolímero de bloques de olefina (OBC). El polímero a base de propileno constituye la mayoría del peso de la segunda capa externa y proporciona la resistencia al calor y otras propiedades a la segunda capa externa. El OBC constituye una parte menor del peso de la segunda capa externa y mejora la resistencia a la abrasión de la tinta.

La segunda capa externa puede contener el copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 95% en peso (o desde un 75 hasta un 90% en peso, o desde un 75 hasta un 85% en peso) en base al peso de la capa, y el OBC en una cantidad desde un 5 hasta un 25% en peso (o un 10 hasta un 25% en peso, o un 10 hasta un 20% en peso o un 15 hasta un 25% en peso) en base al peso de la capa, solo o también en combinación, opcionalmente, con un polisiloxano (particularmente polidimetilsiloxano) en una cantidad desde un 5 hasta un 20% en peso (o un 10 hasta un 20% en peso, o un 12 hasta un 18% en peso, en base al peso de la capa). De forma similar, la segunda capa externa puede contener una mezcla de dos componentes de un copolímero de propileno/etileno, y/o un tercpolímero de propileno/etileno/buteno, en una cantidad desde un 75 hasta un 95% en peso (o desde un 75 hasta un 90% en peso, o desde un 75 hasta un 85% en peso) en base al peso de la capa, con el OBC en una cantidad desde un 5 hasta un 25% en peso (o un 10 hasta un 25% en peso, o un 10 hasta un 20% en peso o un 15 hasta un 25% en peso) en base al peso de la capa, solo o también en combinación, opcionalmente, con un polisiloxano (particularmente polidimetilsiloxano) en una cantidad desde un 5 hasta un 20% en peso (o un 10 hasta un 20% en peso, o un 12 hasta un 18% en peso, en base al peso de la capa).

Los polímeros a base de propileno tienen un mer porcentual de propileno de al menos 50,1. Los polímeros a base de propileno incluyen copolímero de propileno/etileno (PEC), tercpolímero de propileno/etileno/buteno (PEB) y homopolímero de propileno (PP). El homopolímero de propileno tiene una densidad de al menos 0,890 g/cm³ o al menos 0,895 g/cm³ y tiene un índice de fluidez desde 0,5 hasta 15 g/10 min (a 230°C y 2,16 kg), o desde 1 hasta 10 g/10 min, o desde 2,5 hasta 7,0 g/10 min.

Los copolímeros de propileno, incluyendo copolímeros aleatorios de propileno con etileno y tercpolímeros de propileno/etileno/buteno, tienen un contenido mer de etileno de hasta un 15% molar, o hasta un 10% molar, y tienen una densidad de al menos 0,890 g/cm³, o al menos 0,895 g/cm³, y tienen un índice de fluidez desde 0,5 hasta 15 g/10 min (a 230°C y 2,16 kg), o desde 1,0 hasta 10 g/10 min, o desde 2,5 hasta 7,0 g/10 min. Los tercpolímeros aleatorios de propileno con etileno y buteno contienen un contenido mer combinado de etileno y buteno de hasta un 18% molar, o hasta un 14% molar, y tienen una relación molar de buteno/etileno de al menos 2, o al menos 4, y tienen una densidad de al menos 0,890 g/cm³, o al menos 0,895 g/cm³, y un índice de fluidez desde 0,5 hasta 15 g/10 min (a 230°C y 2,16 kg), o desde 1,0 hasta 10 g/10 min, o desde 2,5 hasta 7,0 g/10 min. El polímero a base de propileno puede ser tercpolímero aleatorio Eltex® PKS 607 de Solvay, tercpolímero aleatorio a base de propileno Eltex® PKS359 o PKS350 de Ineos y homopolímero de propileno Moplen® HP515M que contiene agentes de deslizamiento y antibloqueo de Lyondell Bassell.

El OBC en la segunda capa externa puede ser un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad desde 0,85 hasta 0,89 g/cm³, o 0,870 hasta 0,884 g/cm³, o 0,875 hasta 0,879 g/cm³, o 0,876 hasta 0,878 g/cm³. El OBC puede tener un índice de fluidez desde 0,5 hasta 10 g/10 min, o 0,8 hasta 7 g/10 min, o 0,9 hasta 6 g/10 min, o desde 1 hasta 5 g/10 min, o desde 0,9 hasta 1,1 g/10 min, o desde 4,8 hasta 5,2 g/10 min. Los segmentos duros en el OBC pueden constituir desde un 10 hasta un 40% en peso en base al peso total del OBC, o desde un 5 hasta un 40% en peso, o desde un 15 hasta un 30% en peso o desde un 23 hasta un 27% en peso. Los segmentos duros pueden tener un contenido de comonomero inferior a un 3 por ciento molar, o inferior a un 2% molar, o inferior a un 1% molar, o inferior a 0,9% molar. Los segmentos blandos pueden tener un contenido de comonomero desde un 14 hasta un 28% molar, o desde un 15 hasta un 20% molar o desde un 17 hasta un 19% molar. El OBC puede tener un copolímero de etileno/ α -olefina C₃₋₂₀ o de etileno/ α -olefina C₄₋₁₂ que tiene una densidad desde 0,870 hasta 0,884 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,8 g/10 min hasta 7 g/10 min, o un copolímero de etileno/C₆₋₈ que tiene una densidad desde 0,875 hasta 0,879 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,9 g/10 min hasta 6 g/10 min, o un copolímero de etileno/C₈ que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez desde aproximadamente 4,8 hasta 5,2 g/10 min, o un copolímero de etileno/C₈ que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez de aproximadamente 0,9 hasta 1,1 g/10 min. El OBC puede tener un M_w/M_n de al menos 1,7, o un M_w/M_n desde 1,7 hasta 3,5.

Además, la película de múltiples capas puede comprender, opcionalmente, una capa de barrera a los gases que sirve de capa de barrera al oxígeno (O₂). Los polímeros de barrera al oxígeno incluyen copolímero de cloruro de vinilideno (PVdC), copolímero de etileno-alcohol de vinilo (EVOH), poliamida, poliacrilonitrilo y mezclas de los mismos. El grosor de la capa de barrera al oxígeno se determina mediante el carácter de barrera del polímero de barrera seleccionado, para conseguir una tasa deseada de transmisión de oxígeno (OTR). Las películas con gran capacidad de barrera tienen una OTR (evaluada a 23°C y 0% de humedad relativa, según ASTM D-3985) inferior a 100 cm³/m²/día atm y, preferentemente, inferior a 80 cm³/m²/día atm y serán particularmente adecuadas para el embalaje de carne, incluyendo carne roja fresca y carne procesada. Se preferirá una OTR mayor para las películas de baja capacidad de barrera para el embalaje, por ejemplo, los quesos son embalados de forma óptima, en general, en un embalaje que tiene una OTR desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500 cm³/m²/día atm, o se prefieren fundamentalmente desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 450 cm³/m²/día atm. La capa de barrera puede tener un grosor desde 0,1 hasta 30 μ m, o 0,1 hasta 20 μ m, o 0,5 hasta 10 μ m o desde 1 hasta 7 μ m. Muchas capas de barrera no se adhieren fácilmente al polietileno ni al polipropileno, y requieren la presencia de una o más capas ligantes para proporcionar un nivel deseado de adhesión entre capas.

El término "PVdC" incluye cloruro de polivinilideno al igual que copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero insaturado monoetilénicamente copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero insaturado monoetilénicamente puede estar presente desde un 2 hasta un 40% en peso, o un 4 hasta un 35% en peso del PVdC resultante. Ejemplos del monómero insaturado monoetilénicamente incluyen cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilonitrilo. PVdC también incluye copolímeros y tercopolímeros tales como polímeros de cloruro de vinilo con uno o más acrilatos o metacrilatos de alquilo C₁₋₈, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, como los comonomeros. Además, se pueden mezclar dos polímeros distintos de PVdC, se puede mezclar un copolímero de PVdC-VC con un copolímero de PVdC-MA. Las mezclas de PVdC y de policaprolactona (por ejemplo, ejemplos 1-7 de la patente europea nº 2.064.056 B1) son adecuadas para el embalaje de productos alimenticios que respiran, tales como queso. El PVdC puede contener aditivos adecuados según se conoce en la técnica, es decir, estabilizantes, antioxidantes, plastificantes, eliminadores de ácido clorhídrico, etc. que pueden añadirse por razones de procesamiento y/o para controlar las propiedades de barrera a los gases de la resina. Los polímeros adecuados de PVdC incluyen cloruro de polivinilideno Ixan® PV910 de Solvin y cloruro de polivinilideno Saran® 806 de The Dow Chemical Company.

El copolímero de EVOH es un polímero adecuado de barrera al oxígeno para ser utilizado en películas irradiadas completamente coextrudidas, dado que el EVOH soporta niveles sumamente elevados de irradiación sin degradación. El EVOH puede ser utilizado por sí solo o mezclado con una o más poliamidas y/o copoliamidas.

También se pueden emplear poliamidas y copoliamidas como polímeros de barrera al oxígeno. Las poliamidas ejemplares para ser utilizadas en capas de barrera al oxígeno incluyen poliamida MXD6, poliamida 6T, poliamida 6I, copoliamida 6I/6T y poliamida MXD6/MXDI. Las resinas comerciales adecuadas incluyen copoliamida 6/66 Ultramid® C33 L01, de BASF, tercopolímero especial Terpalex® 6434B compuesto de PA6, PA66 y PA12 fabricado mediante copolimerización ternaria, de UBE Industries, Ltd, copolímero de poliamida 6/66 UBE® 5033 y UBE® 5034 de UBE Engineering Plastics SA, y poliamida Grilon® FE7642 o poliamida Grilon® FE7624, de EMS Chemie AG. Las poliamidas amorfas y las poliamidas semicristalinas proporcionan una barrera mayor al oxígeno que las poliamidas cristalinas.

De forma alternativa, también se contemplan las películas de múltiples capas que pueden estar carentes de una capa de barrera a los gases. Se puede utilizar una OTR de al menos 1000 cm³/m²/día atm, preferentemente en el intervalo desde 1000 hasta 10000 cm³/m²/día atm en el embalaje de diversos productos, incluyendo productos congelados.

Una o más capas de la película de múltiples capas pueden contener, opcionalmente, uno o más aditivos, tales como agentes de deslizamiento y antibloqueo, por ejemplo, talco, cera, sílice, antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, materiales de carga, pigmentos y tintes, inhibidores de la reticulación, potenciadores de la reticulación, absorbedores UV, absorbedores de olores, eliminadores de oxígeno, agentes antiestáticos, agentes o composiciones antiempañamiento, y aditivos similares conocidos por los expertos en la técnica de películas de embalaje.

La película termocontraíble de múltiples capas puede fabricarse mediante coextrusión o revestimiento por extrusión, utilizando bien una boquilla plana para película o bien una circular que permita conformar la masa polimérica fundida formando una película plana o un tubo de película. La película de múltiples capas de la invención puede fabricarse utilizando un procedimiento de burbuja atrapada conocido para la fabricación de películas termocontraíbles para el embalaje de alimentos, descrito a continuación e ilustrado en la FIG. 4. Las relaciones típicas de orientación de estado sólido para las películas de la presente invención pueden ser desde 2X hasta 6X en cada dirección (MD y TD), o desde 3X hasta 5X en cada dirección, o desde 3,5X hasta 4,5X en cada dirección. De forma alternativa, la película de múltiples capas según la presente invención puede obtenerse mediante coextrusión plana a través de una boquilla de ranura, seguida del calentamiento hasta su temperatura de reblandecimiento (pero por debajo a su temperatura de fusión) y estiramiento en el estado sólido mediante un procedimiento simultáneo o secuencial en marco de tender.

Opcionalmente, durante la fabricación de la película de múltiples capas, se puede reticular el extrudido, bien químicamente o bien mediante irradiación. El extrudido puede ser sometido a una dosis de radiación de electrones de alta energía, preferentemente utilizando un acelerador de electrones, determinándose el nivel de la dosis mediante procedimientos estándar de dosimetría. Dependiendo de las características deseadas, esta dosis de irradiación puede ser desde 20 hasta 200 kiloGrays (kGy), o desde 30 hasta 150 kGy, o desde 60 hasta 70 kGy.

Aunque se pueden utilizar aceleradores tales como un generador de Van der Graaf o transformador resonante para generar la radiación, se puede utilizar cualquier radiación ionizante. Dependiendo del número de capas que ha de haber presentes en la película, puede ser deseable dividir la extrusión extruyendo primero un sustrato que es irradiado y, a partir de entonces, revistiendo por extrusión el sustrato irradiado, seguido de una orientación en estado sólido del extrudido revestido irradiado.

Si se emplea un revestimiento por extrusión, se pueden aplicar todas las capas del revestimiento como un único revestimiento por extrusión simultánea del sustrato enfriado rápidamente, o se puede repetir la etapa de revestimiento tantas veces como las capas que han de ser revestidas sobre el sustrato enfriado rápidamente. La etapa de revestimiento por extrusión es deseable cuando se fabrica una película que solo está parcialmente reticulada, en una película de barrera de múltiples capas que comprende PVdC, es deseable evitar la degradación y/o decoloración de la capa de PVdC evitando someter al PVdC a irradiación. Esto se logra llevando a cabo la irradiación después de la extrusión de las capas de sustrato que no incluyen la capa que comprende el PVdC, añadiéndose la capa de PVdC mediante un revestimiento por extrusión después de la irradiación del sustrato.

Según se ha descrito anteriormente, la película de múltiples capas de la invención puede ser producida como un tubo sin costuras o como una película plana. Se puede convertir un tubo sin costuras en artículos de embalaje tales como bolsas selladas por el extremo, bolsas selladas por los laterales, envolturas, etc. mientras que se retiene el tubo sin costuras. De forma alternativa, se puede convertir el tubo sin costuras en una película plana rajándolo antes o después de que se enrolle el tubo sobre rodillos para un procesamiento adicional. El termosellado de la primera capa externa de película a sí misma o a otro componente de un artículo de embalaje puede llevarse a cabo en un modo de sellado de aleta (una primera región de la capa termosellable termosellada a una segunda región de la capa termosellable), o un modo de sellado solapado (región de la capa termosellable termosellada a una región de la segunda capa externa).

En una realización, una bolsa plana flexible sellada por los laterales con forma de V está fabricada a partir de un tubo sin costuras, teniendo la bolsa sellada por los laterales una parte superior abierta, un borde inferior plegado y sellos laterales primero y segundo. Se puede proporcionar la bolsa sellada por los laterales como una bolsa triangular inclinando los sellos laterales con respecto a la parte superior abierta, o puede inclinarse parcialmente para producir una bolsa con forma de trapecio, o puede ser perpendicular con respecto a la parte superior abierta para producir una bolsa sellada por los laterales cuadrada o rectangular.

En una realización, el artículo flexible de embalaje es una bolsita plana fabricada termosellando dos películas planas entre sí, teniendo la bolsita una parte superior abierta, un primer sello lateral, un segundo sello lateral y un sello inferior.

El artículo de embalaje puede comprender, opcionalmente, al menos un iniciador de rasgado.

La película de múltiples capas de la presente invención puede suministrarse en rollos y ser convertida en bolsitas en una máquina empaquetadora horizontal convencional, tal como, por ejemplo, una empaquetadora continua Flow-Vac® (HFFS) suministrada por Ulma. En este procedimiento, se embala un producto en una bolsita que se contrae en torno al producto, teniendo la bolsita tres sellos: dos sellos térmicos transversales y un sello térmico longitudinal que es un sello térmico con costura trasera.

Las bolsitas también pueden formarse utilizando un sistema de embalaje de formado, llenado y sellado vertical (VFFS). El procedimiento de VFFS es conocido por los expertos en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento USPN 4.589.247. En un procedimiento de VFFS, se introduce un producto a través de un tubo vertical central de llenado en una película plana suministrada continuamente que tiene una región terminal formada en un tubo con costura por detrás por termosellado longitudinal con un sello de aleta o solapado, seguido de termosellado transversalmente en el extremo del tubo desde una parte inferior del embalaje. El producto es dirigido hacia abajo al interior de la bolsita resultante, que se cierra posteriormente creando un sellado térmico transversal en el tubo con costura por detrás en una ubicación por encima del producto en el interior de la bolsita, seguido del corte de la bolsita de la película tubular que hay encima.

Tanto en VFFS como en HFFS, el sellador transversal puede estar dotado de medios para sellar simultáneamente la parte superior de la bolsita que va en cabeza y la parte inferior de la siguiente bolsita, al igual que cortar los dos sellos separándolos entre sí, para separar el embalaje que va en cabeza del tubo sellado por delante. De forma alternativa, en los procedimientos de VFFS y HFFS, se puede operar el sello transversal para cortar el embalaje que va en cabeza de la siguiente porción tubular mientras solo se sella transversalmente el extremo que va en cabeza de la siguiente porción tubular, creando, de esta manera, la parte inferior sellada de la siguiente bolsita que va en cabeza. De esta forma, cada bolsita que contiene producto solo tiene un sello longitudinal y un sello transversal. Entonces, se puede hacer que avance hasta una cámara de vacío y que sea vacuodeshidratada antes de que se cree un segundo sello transversal para cerrar el embalaje. En esta disposición, se emplea la película termoplástica termocontraíble orientada en estado sólido de la presente invención como el material de embalaje y, entonces, se contrae el embalaje vacuodeshidratado para conseguir el producto embalado deseado. En los procedimientos tanto VFFS como HFFS, los sellos transversales son siempre sellos de aleta, pero el sello longitudinal puede ser bien un sellado de aleta o bien un de sellado solapado.

La película de múltiples capas de la presente invención puede ser utilizada para fabricar una bolsa termocontraíble que se utiliza para embalar un producto. Se carga el producto en el interior de la bolsa termocontraíble, evacuándose a partir de entonces la atmósfera de la bolsa, siendo termosellado, entonces, el extremo abierto de la bolsa o aplicando una pinza, por ejemplo de metal. Este procedimiento se lleva a cabo, de forma ventajosa, en el interior de una cámara de vacío en la que se realizan automáticamente la evacuación y la aplicación de la pinza o del sellado térmico. Después de que se retira la bolsa de la cámara es termocontraída aplicando calor. La contracción de la película puede llevarse a cabo sumergiendo la bolsa llena en un baño de agua caliente o transportándola a través de una ducha de agua caliente o un túnel de aire caliente, o mediante radiación infrarroja. El tratamiento térmico puede producir una envuelta apretada que se adapte estrechamente al contorno del producto.

La película de múltiples capas de la invención puede ser utilizada en una amplia variedad de aplicaciones de embalaje, incluyendo un embalaje alimenticio. Entre otros productos alimenticios, la película de múltiples capas puede ser utilizada en el embalaje de carne, carne de ave, queso, carne procesada y ahumada, cerdo y cordero. Una película termocontraíble de la invención puede proporcionar una contracción completa de la bolsa en torno al producto, de forma que no se arrugue la bolsa, ofreciendo, de esta manera, un embalaje atractivo. La bolsa puede estar dotada de propiedades mecánicas que permitan que supere físicamente al procedimiento de ser llenada, evacuada, sellada, cerrada, termocontraída, metida en cajas, expedida, descargada y almacenada en el supermercado de venta al por menor, al igual que un nivel de rigidez ventajoso para cargar el producto en el artículo de embalaje fabricado a partir de la película.

La película puede ser impresa con una tinta a base de disolvente que se cura mediante la evaporación de un disolvente en vez de mediante reacción química. De forma alternativa, la tinta puede ser un sistema de tinta reactiva que es curable por radiación o termoestable. Se pueden imprimir una o más capas de tinta sobre la película. Preferentemente, se aplica la tinta en el lado de la película que no hace contacto con los alimentos para evitar un contacto del alimento embalado con la tinta. En la película de múltiples capas, la tinta es aplicada, preferentemente, a la capa externa, es decir, capa externa de la película.

Se puede aplicar un barniz de sobreimpresión sobre la tinta. El barniz curado de sobreimpresión puede ser transparente. El barniz de sobreimpresión puede cubrir una porción sustancial de la imagen impresa. El barniz de sobreimpresión puede tener una viscosidad tal que pueda ser impreso o aplicado de una forma similar a las tintas a base de disolvente. El barniz de sobreimpresión puede ser un barniz reactivo curado de sobreimpresión (es decir, un sobrerrecubrimiento libre de pigmentos) que cubre la imagen impresa. Los barnices reactivos de sobreimpresión incluyen sistemas de barniz curable por radiación y sistemas de barniz termoestable. Los barnices reactivos de sobreimpresión pueden ser aplicados sobre una imagen impresa que comprende un sistema de tinta reactiva curada. Se da a conocer la impresión de una película con una o más tintas seguido de la aplicación de un barniz de sobreimpresión en el documento EP 1317348B1, incorporado en la presente memoria, en su integridad, por referencia al mismo.

La película de múltiples capas de la invención puede tener material impreso en la superficie exterior de la segunda capa externa. Los procedimientos para imprimir las películas de la presente invención incluyen cualquier procedimiento convencional de impresión de materiales plásticos bien conocido en la técnica. Las tintas que pueden ser utilizadas en el procedimiento de impresión incluyen tinta de nitrocelulosa/poliuretano, al igual que otros tipos de

tinta a base de butiral de polivinilo (PVB), poliamida y poliuretano cuando se convierten o utilizan procedimientos que implican temperaturas superiores a 95-100°C, es decir, esterilización.

Ensayo de abrasión de la tinta

5 La tinta puede ser objeto de abrasión de una película impresa de embalaje durante la expedición del producto, el almacenamiento del producto, la manipulación del producto y el uso final del producto. Se sometieron a ensayo diversas películas de los Ejemplos 1-18 para encontrar la resistencia a la abrasión de la tinta utilizando un procedimiento de ensayo diseñado para evaluar la resistencia a la abrasión de la tinta de una película impresa en condiciones húmeda y seca. La máquina de ensayo de abrasión de la tinta fue un dispositivo accionado por motor para mover una banda lastrada de ensayo sobre una muestra impresa de ensayo en un arco de 5,71 cm durante un número predeterminado de ciclos bajo una carga especificada.

15 El equipo utilizado para el ensayo de abrasión de la tinta incluía una máquina Sutherland de pruebas de frotación, un peso de 1,82 kg (para simular condiciones de expedición y de manipulación más severas) y un receptor estándar ASTM. El receptor es una película o un papel de una abrasividad especificada sobre el que se depositan tintas eliminadas de la muestra durante el ensayo de abrasión. El receptor utilizado en el ensayo de los siguientes ejemplos fue película de recubrimiento de óxido de Al 3M, verde de 30 micrómetros, fabricada por 3M, número de pieza del fabricante 261 x 30 MIC 215 x 280, nº de reposición 459-323. También se utilizó una cinta sensible a la presión.

20 En las muestras que han de ser sometidas a ensayo, el sustrato impreso que ha de ser sometido a ensayo fue cortado hasta un tamaño especificado, representando el área impresa seleccionada una deposición y una cobertura medias de la tinta para la porción impresa de la película. En los resultados del ensayo documentados en los ejemplos definidos a continuación, se cortó cada muestra hasta una longitud de 15,24 cm y una anchura de 7,62 cm. La dirección de la máquina de la muestra discurría paralela a la misma anchura. Durante el ensayo, se llevó a cabo la frotación de la muestra transversalmente a la dirección de la máquina, es decir, en la dirección transversal. Se utilizó el peso de 1,82 kg. La muestra fue una muestra plana que no tenía perforaciones, ninguna arista ni ninguna irregularidad superficial. Durante el ensayo de múltiples muestras, se hizo un esfuerzo por garantizar que cada muestra de un conjunto dado tuviera una cobertura de tinta y una densidad de tinta comparables, si no idénticas.

30 El ensayo de abrasión de la tinta fue llevado a cabo a una temperatura constante, es decir, en una habitación a 23°C \pm 1°C y 50% \pm 2% de humedad relativa. El procedimiento de ensayo fue como sigue: (I) se montó el receptor en la almohadilla de caucho del bloque del receptor, utilizando cinta sensible a la presión; (II) se fijó la muestra de ensayo a la almohadilla de caucho en la base Sutherland con la superficie de ensayo expuesta; (III) se colocó el bloque del receptor en el soporte del bloque del receptor; (IV) se preestableció el dial de la máquina Sutherland de pruebas de frotación hasta el número deseado de ciclos de frotación (20 ciclos); (V) se activó la máquina Sutherland de pruebas de frotación y se llevó a cabo el ensayo durante el número preestablecido de ciclos, tras lo cual se desactivó automáticamente la máquina Sutherland de pruebas de frotación. Se repitieron las etapas I-V para cada muestra. Se sometieron a ensayo tres muestras para cada muestra, y se promediaron los resultados.

40 Se registraron las siguientes condiciones de ensayo para cada muestra sometida a ensayo: tipo de receptor, carga en kg y el número de ciclos. Tras la finalización del ensayo, se examinó cada muestra para encontrar el grado de degradación, es decir, para encontrar el grado observado de pérdida de tinta debida a la abrasión. Se evaluó cada muestra y fue situada en una de las siguientes clasificaciones de abrasión de la tinta: "5" = excelente (sin eliminación de tinta); "4" = buena (10-20% de eliminación de tinta); "3" = mala (30-40% de eliminación de tinta); "2" = deficiente (50-60% de eliminación de tinta); "1" = muy deficiente (>60% de eliminación de tinta). Los datos registrados para cada muestra incluyeron la clasificación de la abrasión al igual que las condiciones de ensayo (tipo de receptor, carga, número de ciclos).

Ensayo de adhesión de la tinta

45 Se evaluó el grado con el que se adhirió la tinta a la película presionando el lado adhesivo de una cinta contra la superficie impresa de una muestra, seguido traccionando la cinta para separarla de la película impresa y examinando la impresión restante en la muestra para determinar cuánta tinta se eliminó de la muestra por medio de la cinta. El equipo utilizado en el ensayo de adhesión de la tinta incluyó (i) una muestra de la película impresa, teniendo la muestra una anchura de al menos 50 mm y una longitud de al menos 150 mm; (ii) cinta adhesiva estándar transparente sensible a la presión que tenía una anchura de 25 mm (por ejemplo, cinta TESA 4204 que tiene una anchura de 25 mm); y (iii) cinta adhesiva sensible a la presión que tenía una anchura de 50 mm.

55 El procedimiento utilizado en el ensayo de adhesión de la tinta fue como sigue: (1) se colocó la superficie impresa de la muestra con la cara impresa hacia abajo sobre una superficie plana limpia; (2) se aplicó un trozo de la cinta sensible a la presión con una anchura de 50 mm que tenía una longitud de al menos 180 mm sobre el lado trasero de la muestra de película impresa, es decir, sobre la superficie no impresa de la muestra en una ubicación en la parte del revés del área impresa; (3) se presiona firmemente la cinta de una anchura de 50 mm hacia abajo para eliminar cualquier burbuja de aire o arruga; (4) entonces, se dio la vuelta a la muestra, de forma que la superficie impresa estuviera orientada hacia arriba, y se aplicó una banda de la cinta con una anchura de 25 mm sobre esta

superficie por toda el área correspondiente al centro de la banda de la cinta de 50 mm adherida al lado del revés de la muestra; la banda de la cinta con una anchura de 25 mm era suficientemente larga para cubrir una porción con una longitud de 150 mm de la muestra, teniendo la cinta de una anchura de 25 mm una longitud de al menos 25 mm que quedó sin fijar a la muestra; se dobló la porción sin fijar de la cinta de 25 mm sobre sí misma para formar una lengüeta; (5) se presionó firmemente la cinta con una anchura de 25 mm en contacto con la superficie impresa de la muestra para eliminar cualquier burbuja de aire o arruga; (6) mientras se mantiene la película circundante el área pegada firmemente con cinta sobre la superficie plana, utilizando la lengüeta, se retiró la cinta de una anchura de 25 mm de la muestra traccionando hacia atrás en una dirección horizontal con un movimiento uniforme sencillo.

Entonces, se inspeccionó la muestra para determinar la cantidad de tinta eliminada por la cinta. Se realizó la clasificación de la adhesión de la tinta de cada muestra estimando el porcentaje de tinta restante en el área de la muestra de la que se traccionó la cinta. Se clasificó la eliminación de la tinta (descamación) desde 0 hasta 10, como sigue: "muy buena" = no se eliminó tinta del área de ensayo de la muestra, es decir, el 100% de la tinta permaneció en la muestra en el área de ensayo; "buena" = al menos el 80% de la tinta permaneció en la muestra en el área de ensayo; "aceptable" = desde un 60% hasta aproximadamente un 80% de la tinta permaneció en la muestra en el área de ensayo; "deficiente" = si permaneció menos de un 60% de la tinta en la muestra en el área de ensayo, "muy deficiente" = si permaneció menos de un 40% de la tinta en la muestra en el área de ensayo.

Normalmente, el procesador aplica una imagen impresa (por ejemplo, información impresa) utilizando técnicas convencionales tales como mediante impresión con tinta. En consecuencia, la superficie de la película que ha de ser impresa será compatible con los sistemas seleccionados de tinta de impresión. Para formar la imagen impresa, se imprimen una o más capas de tinta sobre la película. Se selecciona la tinta para que tenga una adhesión de la tinta, un brillo y una resistencia al calor aceptables una vez impresa sobre la película. Una adhesión aceptable de la tinta incluye al menos un 50%, o al menos un 60%, o al menos un 70% según mide ASTM D3359-93, adaptado por los expertos en la técnica de impresión sobre película.

Preferentemente, la imagen impresa comprende una tinta a base de agua o una tinta a base de disolvente, más preferentemente una tinta a base de disolvente. Una tinta a base de disolvente es una tinta que se cura por evaporación de un disolvente en vez de por una reacción química (como sucede con las tintas reactivas expuestas a continuación). Las tintas a base de disolvente para ser utilizadas en la impresión de películas de embalaje incluyen un colorante (por ejemplo, pigmento) dispersado en un vehículo que normalmente incorpora una resina (por ejemplo, nitrocelulosa, poliamida), un disolvente (por ejemplo, un alcohol) y aditivos opcionales. Las tintas y los procedimientos para imprimir sobre películas plásticas son conocidos por los expertos en la técnica. Véanse, por ejemplo, Leach y Pierce, *The Printing Ink Manual*, 5ª ed., Kluwer Academic Publishers, 1993) y el documento USPN 5.407.708.

Ejemplos de resinas de tinta a base de disolvente incluyen las que tienen nitrocelulosa, amida, uretano, epóxido, acrilato y/o funcionalidades de éster. Las resinas de tinta incluyen uno o más de nitrocelulosa, poliamida, poliuretano, celulosa de etilo, (met) acrilatos, acetato de polivinilo cloruro de polivinilo y tereftalato de polietileno (PET). Las resinas de tinta pueden ser mezcladas, por ejemplo, como mezclas de nitrocelulosa/poliamida (NC/PA) o mezclas de nitrocelulosa/poliuretano (NC/PU).

Ejemplos de disolventes de tinta incluyen uno o más de disolvente acuoso o disolvente de hidrocarburo, tales como alcoholes (por ejemplo, etanol, 1-propanol, isopropanol), acetatos (por ejemplo, acetato de n-propilo), hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, tolueno) y cetonas. Se puede incorporar el disolvente en una cantidad suficiente para proporcionar tintas que tienen viscosidades adecuadas para el uso previsto, según conoce el experto.

La imagen impresa puede comprender un sistema de tinta reactiva. Los sistemas de tinta reactiva incluyen sistemas de tinta curable por radiación y sistemas de tinta termoestable. La tinta curada derivada del sistema de tinta reactiva puede formar al menos una porción de la superficie de la imagen impresa.

Un sistema de tinta curable por radiación puede incorporar uno o más colorantes (por ejemplo, pigmentos) con los monómeros y oligómeros/prepolímeros divulgados, por ejemplo, en "Radiation-curable Inks and Varnish Systems", *The Printing Ink Manual*, capítulo 11, pp. 636-677 (5ª ed., Kluwer Academic Publishers, 1993). Los oligómeros/prepolímeros útiles incluyen resinas que tienen una funcionalidad de acrilato, tales como acrilatos de epoxi, acrilatos de poliuretano y acrilatos de poliéster, siendo los preferentes los acrilatos de epoxi. Oligómeros y prepolímeros ejemplares incluyen epoxis (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, uretanos/poliuretanos (met)acrilados, poliésteres (met)acrilados, polibutadieno (met)acrilado, (met)acrilatos de ácidos aromáticos, oligómeros acrílicos (met)acrilados y similares.

La aplicación y el curado de una tinta curable por radiación son convencionales. Preferentemente, cada una de las tintas utilizadas para crear las marcas impresas sobre la superficie de la película está esencialmente libre de fotoiniciadores, eliminando, por lo tanto, la posibilidad de que tales materiales puedan migrar hacia el producto, y al interior del mismo, que ha de ser embalado.

Un sistema de tinta termoestable puede incluir uno o más colorantes (por ejemplo, pigmentos) dispersados con los componentes reactivos de un sistema de barniz termoestable. Los sistemas de barniz termoestable son aplicados y curados convencionalmente. Preferentemente, la película impresa es transparente (al menos en las regiones no impresas), de forma que el artículo embalado sea visible a través de la película.

5 La película puede ser impresa mediante cualquier procedimiento adecuado, tal como mediante técnicas de serigrafía rotativa, de fotograbado o flexográfica, según se conoce en la técnica, preferentemente mediante una técnica flexográfica. Se aplica la imagen impresa a la película imprimiendo la tinta en el lado externo del tubo. Si se aplica una tinta a base de disolvente (es decir, una tinta no químicamente activa) al tubo, se evapora el disolvente, dejando
10 detrás la combinación de resina-pigmento. El disolvente puede evaporarse como resultado de una exposición a calor o a aire a presión para acelerar el secado. La tinta puede aplicarse en capas, teniendo cada una un color distinto, para proporcionar el efecto deseado. Por ejemplo, un sistema de impresión puede emplear ocho estaciones de impresión, teniendo cada estación una tinta de color distinto.

Si se utiliza una tinta o un barniz curable por radiación, entonces tras la aplicación de la tinta o del barniz que ha reaccionado de antemano a la película, se expone la película a una radiación suficiente para curar la tinta o el barniz. Esto polimeriza y/o reticula los reactivos en la tinta o el barniz. Preferentemente, se puede utilizar radiación
15 de luz UV si se formula la tinta o el barniz curable por radiación con fotoiniciadores. Un haz de electrones es una forma alternativa posible de radiación.

Si se utiliza una tinta termoestable, entonces antes de la aplicación se mezclan entre sí los componentes del sistema termoestable, incorporando, normalmente, un disolvente o dispersante adecuado. Entonces, se aplica la mezcla
20 utilizando las técnicas expuestas anteriormente. Tras la aplicación, se expone a la tinta termoestable a condiciones apropiadas para curar (es decir, polimerizar y/o reticular) los componentes reactivos del sistema. El curado puede realizarse mediante condiciones de temperatura elevada. El disolvente también puede evaporarse en este punto.

La FIG. 1 es una vista esquemática en sección transversal de la película 10 de dos capas de la presente invención. La primera capa externa 12 sirve de capa termosellable y de capa interior en contacto con el alimento. La segunda
25 capa 14 es la segunda capa externa y sirve de capa exterior que tiene material impreso sobre la misma, y comprende la mezcla de la invención, es decir, una mezcla de polímero a base de propileno y un copolímero de bloques de olefina.

La FIG. 2 es una vista esquemática en sección transversal de una película 16 de tres capas de la presente invención. La primera capa externa 18 sirve de capa termosellable y de capa interior de contacto con el alimento. La
30 segunda capa 20 es una interior y comprende una mezcla de tres componentes que proporcionan a la película uno o más beneficios expuestos a continuación. La tercera capa 22 es la segunda capa externa que sirve de capa exterior del embalaje y tiene material impreso sobre la misma, y que comprende la mezcla de polímero a base de propileno y el copolímero de bloques de olefina que mejora la resistencia a la abrasión de la tinta de la película.

Se ha descubierto que dotar a la película de una capa interna que contiene una mezcla de tres componentes puede tener como resultado uno o más de: (i) una reducción del porcentaje de recipientes con fugas debido a una apertura
35 o una rotura accidental del embalaje durante el procedimiento de embalaje o una manipulación y un transporte subsiguientes, y (ii) una capacidad de mecanizado mejorada para reducir los productos rechazados y aumentar la velocidad de los ciclos de embalaje, (iii) mayor resistencia al mal uso y resistencia de la película a los desgarros, y (iv) mejor estabilidad del proceso y procesabilidad mejorada mediante un inflado de la burbuja más sencillo y una
40 mayor resistencia a la tracción sin afectar negativamente a las propiedades ópticas y una estabilidad mejorada de la burbuja y una menor incidencia de "reventones de la burbuja" durante la orientación de la burbuja en estado sólido, lo que tiene como resultado una mayor producción del producto. La mezcla de tres componentes puede ser utilizada para dotar a la película de buenas propiedades mecánicas, mientras se retienen una contracción libre total elevada y buenas propiedades ópticas. La película de la presente invención presenta una buena procesabilidad en términos de
45 estabilidad de la burbuja y capacidad para soportar una relación elevada de orientación.

Hay presente una buena "capacidad de mecanizado" en una película que puede ser utilizada con una máquina empaquetadora sin una formación de pliegues, un doblado, plisados de sellado, bordes festoneados u obstrucciones
50 excesivos. Los defectos de la capacidad de mecanizado son más evidentes en las películas de menor grosor, que se están haciendo más comunes en la tendencia hacia la sostenibilidad. La mezcla de tres componentes mejora la capacidad de mecanizado, en parte, debido a un aumento de la rigidez de la película, sin reducir la contracción libre o su óptica (por ejemplo, el brillo, la brumosis) de la película.

En una primera realización, la mezcla de tres componentes contiene (i) desde un 10 hasta un 60% en peso (en base al peso de la mezcla) de un polímero A seleccionado del grupo que consiste en: copolímero de etileno/éster insaturado, copolímero de etileno/ácido insaturado y resina de ionómero, (ii) desde un 5 hasta un 50% en peso (en
55 base al peso de la mezcla), de al menos un polímero B seleccionado entre copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad de 0,868 hasta 0,910 g/cm³ (o 0,868 hasta 0,905 g/cm³) y (iii) desde un 30 hasta un 65% en peso (en base al peso de la mezcla) de un polímero C que es un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad de 0,912 hasta 0,935 g/cm³, teniendo el polímero C una distribución bimodal del peso molecular o tiene una ramificación de cadena larga. En una segunda realización, el polímero A está presente en una cantidad desde un 20

hasta un 55% en peso, y el polímero B está presente en una cantidad desde aproximadamente 7 hasta 40% en peso, y el polímero C está presente en una cantidad desde un 35 hasta un 60% en peso. En una tercera realización, el polímero A está presente en una cantidad desde aproximadamente un 30 hasta un 50% en peso, el polímero B está presente en una cantidad desde un 10 hasta un 30% en peso, y el polímero C está presente en una cantidad desde un 40 hasta un 50% en peso.

El polímero A puede ser copolímero de etileno/ácido metacrílico Nucrel®, o copolímero de etileno Elvaloy® de DuPont (por ejemplo, Nucrel® 1202 HC), o tercpolímero de acrilato de etileno Lotader® o copolímero de etileno Lotril® de Arkema, o copolímero de etileno/ácido acrílico Primacor® de Dow.

El polímero B puede ser un copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina Affinity® que tiene una ramificación de cadena larga, de Dow (por ejemplo, copolímero de etileno/octeno Affinity® 1880G), copolímero heterogéneo de muy baja densidad de etileno/ α -olefina Attane® de Dow, copolímero de etileno/ α -olefina Evolve® SP0510 de Prime Polymer Co Ltd, etileno/ α -olefina Evolve® SP0540 de Prime Polymer Co LTD, o copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina Exact® de ExxonMobil. El polímero B puede tener un índice de fluidez desde 0,5 hasta 5 g/10 min, o de 1,0 hasta 3,0 g/10 min, medido según ASTM D 1238 a 190°C y 2,16 kg.

El polímero C puede ser copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina Dowlex® de Dow (por ejemplo, Dowlex® XZ 89446 y Dowlex® 5057G), o copolímero homogéneo de etileno/ α -olefina Enable® de ExxonMobil, o polietileno lineal de baja densidad Evolve® SP2020 y polietileno lineal de baja densidad Evolve® SP2320 de Prime Polymer Co Ltd. El polímero C puede ser un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad desde 0,912 hasta 0,935 g/cm³, o desde 0,912 hasta 0,925 g/cm³. El polímero C puede tener un índice de fluidez (medido según ASTM D1238 a 190°C y 2,16 kg) desde 0,5 hasta 5 g/10 min, o desde 1,0 hasta 3,0 g/10 min. Si el polímero C es un polímero ramificado de cadena larga, la relación I_{10}/I_2 (relación de los flujos de fluidez a 10 kg y a 2,16 kg) es al menos 6, o al menos 7, o desde 8,0 hasta 16.

Tanto el polímero B como el C pueden tener un índice de fluidez desde 0,5 hasta 5 g/10 min, más preferentemente desde 1,0 hasta 3,0 g/10 min. Se pueden proporcionar más de un polímero A, más de un polímero B y/o más de un polímero C en la mezcla de tres componentes. Además, se pueden incorporar polímeros adicionales que no son polímeros A, B o C en la mezcla de tres componentes.

La mezcla de tres componentes puede prepararse suministrando cantidades proporcionales de polímeros A, B y C en uno o más extrusores utilizados para la producción de las películas de múltiples capas. De forma alternativa, la mezcla polimérica de tres componentes de la presente invención puede prepararse utilizando sistemas convencionales de mezclado por extrusión suministrando las cantidades proporcionales de polímeros A, B y C en un extrusor mezclador en el que se funden los polímeros. Entonces, se puede transportar la masa fundida resultante hasta una boquilla de extrusión que define la forma de la masa fundida, que es enfriada entonces utilizando aire o agua y cortada formando gránulos. La mezcla básica obtenida de esta manera puede ser utilizada subsiguientemente para la fabricación de una película de múltiples capas según la invención suministrando la mezcla básica a un extrusor utilizado en la producción de la película de múltiples capas.

La mezcla de tres componentes puede estar presente en una o más capas internas de película. La posición de la o las capas internas que contienen la mezcla de tres componentes no está limitada. La capa interna que contiene la mezcla de tres componentes puede ser adyacente a la primera capa termosellable externa y/o adyacente a la segunda capa externa. De forma alternativa, la capa interna que contiene la mezcla de tres componentes puede ser adyacente a la capa de barrera a los gases, proporcionándose una capa adhesiva (es decir, capa ligante) para garantizar una adherencia a la capa interna que contiene la mezcla de tres componentes a la capa de barrera. En una realización, la capa interna que contiene la mezcla de tres componentes está adherida directamente encima de la primera capa termosellable externa.

Se pueden regular las propiedades de la película cambiando los porcentajes relativos de polímeros A, B y C en la mezcla de tres componentes. El grosor de la capa interna que contiene la mezcla de tres componentes puede ser, por ejemplo, de 5 hasta 20 micrómetros, o de 7 hasta 15 micrómetros, o de 8 hasta 12 micrómetros. Se pueden obtener las propiedades deseables de la película dotando a la película de la mezcla de tres componentes en una cantidad de al menos un 5% en peso, en base al peso total de la película, o al menos un 10% en peso, o al menos un 20% en peso. Se pueden obtener propiedades deseables de la película dotando a la película de la mezcla de tres componentes en una cantidad inferior a un 60% en peso, en base al peso total de la película, o inferior a un 50% en peso, o inferior a un 40% en peso, o inferior a un 30% en peso. La mezcla de tres componentes puede estar presente en la película en una cantidad desde un 5 hasta un 60% en peso, en base al peso total de la película, o desde un 10 hasta un 40% en peso, o desde un 20 hasta un 35% en peso.

La FIG. 3 es una vista esquemática en sección transversal de una película 24 de seis capas de la presente invención. La primera capa externa 26 sirve de capa termosellable y de capa interior en contacto con el alimento. La segunda capa 28 es una capa interna que comprende la misma mezcla de tres componentes que la capa interna 20 en la película de la FIG. 2. La tercera capa 30 es una primera capa ligante entre la segunda capa 28 y la cuarta capa 32 que es una capa de barrera al oxígeno. La quinta capa 34 es una segunda capa ligante entre la capa 32 de

barrera al oxígeno y la sexta capa 36 que sirve de segunda capa externa 36 que tiene material impreso sobre la misma y que comprende la mezcla de polímero a base de propileno y el copolímero de bloques de olefina.

La FIG. 4 es una ilustración esquemática de un procedimiento para producir una película según la invención. En la FIG. 4, se alimentan perlas poliméricas macizas (no ilustradas) a uno o más extrusores 38 (en aras de la sencillez, solo se ilustra un extrusor 38). En el interior de los extrusores 38, se hacen avanzar, se funden y desgasifican las perlas poliméricas, tras lo cual se envía la masa fundida libre de burbujas resultante al interior de la cabeza 40 de la boquilla, y es extrudida a través de una boquilla anular, lo que tiene como resultado una cinta 42 de tubo, que tiene un grosor total desde aproximadamente 318 μm hasta aproximadamente 762 μm .

Tras un enfriamiento o enfriamiento rápido mediante pulverización con agua procedente del anillo 44 de enfriamiento, se pliega la cinta 42 de tubo por medio de rodillos 46 de presión y, a partir de entonces, es alimentada a través de la cámara acorazada 48 de irradiación rodeada por blindaje 50, irradiándose la cinta 42 de tubo con electrones de alta energía (es decir, radiación ionizante) procedentes del acelerador 52 del transformador con núcleo de hierro. Se guía la cinta 42 de tubo a través de la cámara acorazada 48 de irradiación sobre rodillos 54. La cinta 42 de tubo es irradiada hasta un nivel de aproximadamente 64 kiloGrays.

Tras la irradiación, la cinta irradiada 56 de tubo es dirigida a través de rodillos 58 de presión, tras lo cual se infla ligeramente la cinta irradiada 56 de tubo, lo que tiene como resultado una burbuja atrapada 60. Sin embargo, en la burbuja atrapada 60, la cinta 56 de tubo no es traccionada longitudinalmente de forma significativa, dado que la velocidad de la superficie de los rodillos compresores 62 es aproximadamente la misma velocidad que la velocidad superficial de los rodillos compresores 58. Además, la cinta irradiada 56 de tubo solo se infla suficientemente para proporcionar un tubo sustancialmente circular sin una orientación transversal significativa, es decir, sin estiramiento.

Se hace pasar la cinta irradiada ligeramente inflada de tubo en la burbuja atrapada 60 a través de la cámara 64 de vacío y, a partir de entonces, se la hace avanzar a través de la boquilla 66 de revestimiento, en un procedimiento denominado "revestimiento por extrusión". El segundo extrudido tubular 68 es extrudido en estado fundido de la boquilla 66 de revestimiento y revestido sobre una cinta irradiada ligeramente inflada 56 de tubo, para formar una cinta tubular revestida 70. El segundo extrudido tubular 68 incluye la capa de barrera al O_2 , que no ha sido sometida a una radiación ionizante. El revestimiento por extrusión es particularmente deseable cuando la película ha de contener una capa de barrera al oxígeno que contiene cloruro de polivinilideno, un copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, y/o un copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, dado que se sabe que estas capas de barrera se degradan tras una exposición a la irradiación, según se ha descrito anteriormente. En la patente U.S. n° 4.278.738, de BRAX et al., que se incorpora por referencia a la misma, en su integridad, a la presente memoria, se definen detalles adicionales de la etapa de revestimiento descrita anteriormente.

Tras la irradiación y el revestimiento, se enrolla la cinta tubular revestida 70 sobre un rodillo 72 de enrollamiento. A partir de entonces, se retira el rodillo 72 de enrollamiento y se instala como rodillo 74 de desenrollamiento, en una segunda etapa en el procedimiento de creación de la película termocontraíble de múltiples capas. La cinta tubular revestida 70, del rodillo 74 de desenrollamiento es desenrollada y se hace que pase sobre el rodillo guía 76, tras lo cual se hace pasar la cinta tubular revestida 70 al interior del depósito 78 de baño de agua caliente que contiene agua caliente 80. La cinta tubular revestida 70 irradiada ahora plegada es sumergida en agua caliente 80 (que tiene una temperatura de 91°C hasta 93°C) durante un tiempo de retención de al menos aproximadamente 30 segundos, es decir, para llevar la película hasta la temperatura deseada para una orientación biaxial en estado sólido. A partir de entonces, la cinta tubular revestida 70 es dirigida a través de rodillos compresores 82 y 86, con una burbuja atrapada de aire en el interior de la película anular entre pares de rodillos 82 y 86. La burbuja atrapada estira transversalmente la cinta tubular revestida 70. Además, mientras es estirada transversalmente, los rodillos compresores 86 traccionan la película tubular 70 en la dirección longitudinal, dado que los rodillos compresores 86 tienen una velocidad superficial mayor que la velocidad superficial de los rodillos compresores 82. Como resultado del estiramiento transversal y de la tracción longitudinal, se produce una película orientada biaxialmente revestida irradiada 88 de múltiples capas de tubo. En una realización, la cinta tubular revestida puede ser estirada en la dirección transversal (TD) con una relación de aproximadamente 4:1 y traccionada en la dirección de la máquina (MD) con una relación desde aproximadamente 3,9:1, para una relación total de orientación de aproximadamente 15,6:1. Aunque se mantiene la burbuja atrapada 84 entre los pares 82 y 86 de rodillos, la porción superior de la burbuja 84 es plegada por los rodillos 90, siendo transportada, a partir de entonces, la película termocontraíble orientada biaxialmente 88 de múltiples capas a través de rodillos 86 de presión y pasando por el rodillo guía 92, y luego enrollada sobre el rodillo 94 de enrollamiento. El rodillo 96 de tensión garantiza un buen enrollamiento.

La FIG. 5 es un esquema de un procedimiento de embalaje de formado, llenado y sellado horizontal que emplea una película según la presente invención, para formar una bolsa con forma de almohada. Aunque el producto 102 puede ser cualquier producto que ha de ser embalado, un producto preferente es un producto cárnico, tal como carne asada, un filete, chuletas, costillas, etc. Cada producto 102 puede ser un trozo individual de carne o un conjunto que comprende una pluralidad de trozos de carne.

Al producto 102 que ha de ser embalado se lo hace avanzar sobre el transportador 104, con un empujador (no mostrado) empujando el producto 102 hacia el interior del tubo formador 106, y a través del mismo. Se hace avanzar

una banda continua de película 108 (suministrada desde un rollo de película, no ilustrado) hasta, debajo, alrededor, sobre y delante del tubo formador 106 según pasa un flujo de productos 102 a través del tubo formador 106. A los productos 102 se los hace avanzar a través del tubo formador 106 a la misma velocidad que pasa la película 108 alrededor y por delante del tubo formador 106.

- 5 La película 108 es plegada según pasa alrededor del tubo formador 106 y sobre el mismo, de manera que, según emerge el producto 102 del tubo formador 106, se pliegue la película 108 en torno al producto 102, encontrándose ahora el producto 102 en el interior de un tubo 112 de película 108. Encima del tubo formador 106, se pliegan los bordes de la película 108 hacia arriba y un aparato de sellado (no ilustrado) forma un sellado térmico continuo 110 de tipo aleta a lo largo de los bordes longitudinales plegados hacia arriba de la película 108, según se sigue haciendo que los productos 102 avancen (sobre un transportador, no ilustrado) mientras se encuentran en el interior del tubo 112 que se ha formado a partir de película 108.

Se hace que el flujo de productos 102 y el tubo 112 de película avancen conjuntamente hasta un sellador y cortador transversal que incluye el miembro sellador/cortador superior 114 y el miembro sellador/cortador inferior 116, que trabajan conjuntamente para crear sellos transversales entre productos 102, y para separar el tubo 112 de película cortándolo para producir productos embalados cerrados individuales 118 después de que se ha sellado cada embalaje. Los barras selladoras/cortadoras superior e inferior 114, 116 oscilan hacia arriba y hacia abajo según se hace que el tubo 112 de película avance. Tras ser sellado y cortado, liberándolo del tubo de película, el resultado es el producto embalado 118. Entonces, la porción de película termocontraíble de producto embalado 118 se contrae estrechamente contra el producto 102 haciendo pasar el producto embalado 118 a través de un túnel de aire caliente (no ilustrado) o a través de un baño de agua caliente (no ilustrado).

Si se desea que se evacúe la atmósfera de los embalajes, el procedimiento de formado, llenado y sellado puede llevarse a cabo en una cámara al vacío (no ilustrada). Se puede hacer que los productos 102 avancen a un extremo corriente arriba de la antecámara que se cierra y cuya atmósfera es evacuada periódicamente, de forma que los productos en su interior puedan entrar, a partir de entonces, en el procedimiento de formado, llenado y sellado sin atmósfera y ser embalados mientras están al vacío, lo que tiene como resultado un alargamiento del tiempo de caducidad y un embalaje más apretado después de la contracción. También se puede conseguir un embalaje al vacío dejando un extremo del embalaje abierto y colocando el embalaje abierto en una cámara de vacío para evacuar la atmósfera del interior del embalaje y cerrando el embalaje creando el tercer sello mientras el embalaje permanece al vacío.

30 La mezcla de la invención es útil en películas de múltiples capas que tienen una capa impresa externa que contiene un homopolímero o copolímero a base de propileno. La capa impresa externa de tales películas puede contener, por ejemplo, un copolímero de propileno-etileno o un tercopolímero de propileno-etileno-butenos.

Las siguientes formulaciones de película de múltiples capas pueden beneficiarse de una capa impresa externa que contiene un copolímero de bloques de olefina:

- 35 (I) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEC + OBC (p)
 (II) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC / ligante / PEC + OBC (p)
 (III) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC-MA / ligante / PEC + OBC (p)
 (IV) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC-VC / ligante / PEC + OBC (p)
 (V) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / EVOH / ligante / PEC + OBC (p)
 40 (VI) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PA amorfa / ligante / PEC + OBC (p)
 (VII) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PA amorfa + PA6-12 / ligante / PEC + OBC (p)
 (VIII) (s) copolímero de et ssc- α -olefina / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEC + OBC (p)
 (IX) (s) copolímero de et ssc- α -olefina / LLDPE / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 (X) (s) et ssc/C₆₋₈ / et ssc/C₆₋₈ / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 45 (XI) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 (XII) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC / ligante / PEB + OBC (p)
 (XIII) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC-MA / ligante / PEB + OBC (p)
 (XIV) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PVDC-VC / ligante / PEB + OBC (p)
 (XV) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / EVOH / ligante / PEB + OBC (p)
 50 (XVI) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PA amorfa / ligante / PEB + OBC (p)
 (XVII) (s) copolímero de et- α -olefina / ligante / PA amorfa + PA6-12 / ligante / PEB + OBC (p)
 (XVIII) (s) copolímero de et ssc- α -olefina / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 (XIX) (s) copolímero de et ssc- α -olefina / LLDPE / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 (XX) (s) et ssc/C₆₋₈ / et ssc/C₆₋₈ / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 55 (XXI) (s) et ssc/C₈ / et ssc/C₈ / ligante / barrera al O₂ / ligante / PEB + OBC (p)
 (XXII) (s) PE+EVA / EVA / PA / PA / PA / PP / PP (p) (no contraíble)
 (XXIII) (s) LLDPE+EVA / VDC-MA / PP+PB+EVA (p) (termocontraíble)
 (XXIV) (s) PE o PP/ligante/barrera (EVOH o nada) /ligante/PE//adhesivo// PP o BOPP (p)
 (s) = capa de sellado; (p) = capa impresa; ssc = catalizado en sitio único; et- α -olefina = et/ α -olefina

5 En cualquiera de las anteriores películas I-XXIV de múltiples capas, algunos o todos los PEC o PEB o PP o BOPP pueden ser sustituidos por un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno, un tercpolímero de propileno y/u otro polímero a base de propileno. La capa ligante puede comprender cualquier polímero de capa ligante. Los polímeros preferentes para la capa ligante incluyen copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con anhídrido, copolímero de etileno/acrilato de metilo modificado con anhídrido y copolímero de etileno/ácido metacrílico modificado con anhídrido. El copolímero de bloques de olefina (OBC) puede estar presente en la capa externa que tiene material impreso ("p") sobre la misma en una cantidad desde un 5 hasta un 40% en peso, o un 10 hasta un 30% en peso o un 15 hasta un 25% en peso, en base al peso de la mezcla. El copolímero de propileno/etileno ("PEC") o el tercpolímero de propileno/etileno/buteno ("PEB") puede constituir el resto de la mezcla.

10 **Ejemplos**

Se puede comprender adicionalmente la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos que son simplemente ilustrativos y no se deben interpretar como una limitación del alcance de la presente invención, que es definida por las reivindicaciones adjuntas. Las películas de los Ejemplos 1 a 21 contenían resinas identificadas en la Tabla 1, a continuación.

15 **Tabla 1**

Nombre comercial/proveedor	Naturaleza química	Acrónimo	Propiedades y parámetros
Affinity® PL 1281G1 DOW	Polietileno, copolímero de muy baja densidad de etileno/octeno con una ramificación limitada de cadena larga, catalizado en sitio único	sscPE1	Densidad: 0,900 g/cm ³ Contenido de comonomero 13% Índice de fluidez 6 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 99°C
Affinity® PL 1845G DOW	Polietileno, copolímero de muy baja densidad de etileno/octeno con una ramificación limitada de cadena larga, catalizado en sitio único	sscPE2	Densidad: 0,91 g/cm ³ Índice de fluidez: 3,5 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 103°C
Exact® 1007 Borealis	Polietileno, copolímero lineal de muy baja densidad de etileno/octeno, catalizado en sitio único	sscPE3	Densidad: 0,910 g/cm ³ Índice de fluidez: 6,6 g/10 min (Cond. 190°C/2,16 kg) Temperatura de fusión: 103°C
QUEO 1007 Borealis	Polietileno, copolímero lineal de muy baja densidad de etileno/octeno, sitio único	sscPE4	Densidad: 0,91 g/cm ³ Índice de fluidez: 6,6 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg)
Affinity® PL 1880G DOW	Polietileno, copolímero lineal de baja densidad de etileno/octeno, sitio único	LLDPE1	Densidad 0,902 g/cm ³ Índice de fluidez: 1,1g /10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 99°C
Dowlex® XZ 89446 DOW	Polietileno, copolímero lineal de baja densidad de etileno/octeno, (lineal, Ziegler/Natta)	LLDPE2	Densidad 0,916 g/cm ³ Índice de fluidez 2 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Relación I ₁₀ /I ₂ = 8

ES 2 656 214 T3

Nombre comercial/proveedor	Naturaleza química	Acrónimo	Propiedades y parámetros
Dowlex® 2045S DOW	Polietileno, copolímero lineal de baja densidad de etileno/octeno, (lineal, Ziegler/Natta)	LLDPE3	Densidad 0,920 g/cm ³ Índice de fluidez 1 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 124°C
ADMER NF518E Mitsui Chemical	polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido maleico	LLDPE-md	Densidad 0,91 g/cm ³ Índice de fluidez 3,1 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 118°C
Ixan® PV910, Solvin	Copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, estabilizado	PVDC-MA	Contenido de comonomero 8,1% Densidad 1,71 g/cm ³ Viscosidad relativa mín 1,44; máx 1,48, Viscosidad de la disolución 1 46 mPa seg
Elvax® 3165 DuPont	Copolímero de etileno/acetato de vinilo	EVA1	Contenido de comonomero 18%, Densidad 0,94 g/cm ³ Índice de fluidez 0,7 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión 87°C
1003 VN4 Total Petrochemicals	Copolímero de etileno/acetato de vinilo	EVA2	Contenido de comonomero 13,5%, Densidad 0,935 g/cm ³ Índice de fluidez 0,38 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión 93°C
ESCORENE ULTRA FL00119	Copolímero de etileno/acetato de vinilo	EVA3	Contenido de comonomero 19%, Densidad 0,94 g/cm ³ Temperatura de fusión 83°C
Bynel® 39E660, DuPont	Copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico	m-EVA1	Contenido de comonomero 11,8%, Densidad 0,943 g/cm ³ Índice de fluidez 2,5 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión: 95°C Temperatura de reblandecimiento Vicat 72°C

ES 2 656 214 T3

Nombre comercial/proveedor	Naturaleza química	Acrónimo	Propiedades y parámetros
Bynel® 3101, DuPont	Copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con ácido/acrilato	m-EVA2	Contenido de comonomero 18,4%, Densidad 0,93 g/cm ³ Índice de fluidez 3,2 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión: 87°C Temperatura de reblandecimiento Vicat 65°C
Bynel® CXA21 E787 DuPont	Copolímero de etileno/acrilato de metilo modificado con anhídrido maleico	m-EMA	Densidad 0,93 g/cm ³ , Índice de fluidez 1,6 g/10 min (Cond. 190°C/2,16 kg), Temperatura de fusión 92°C
Admer® NF 538E	Polietileno modificado de muy baja densidad	m-VLDPE	Densidad 0,91 g/cm ³ Índice de fluidez 4,1 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg)
Nucrel® 1202 HC DuPont	Copolímero de etileno/ácido metacrílico	EMAA	Contenido de comonomero 12% Densidad 0,94 g/cm ³ , Índice de fluidez: mín 1,2 g/10 min; máx 1,8 g/10 min, (Con. 190°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión 95°C.
Eltex® PKS 350 Ineos	Polipropileno, copolímero de propileno/etileno/buteno	PEB1	Densidad: 0,895 g/cm ³ , Índice de fluidez 5 g/10 min (Cond. 230°C / 2,16 kg) Temperatura de fusión: 131°C
Eltex® PKS 359 Ineos	Polipropileno, copolímero de propileno/etileno/buteno	PEB2	Densidad 0,895 g/cm ³ , Índice de fluidez 5 g/10 min (Cond. 230°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión 131°C
Infuse® 9100 Dow	Copolímero de bloques de olefina de etileno/octeno	OBC1	Densidad 0,877 g/cm ³ , Índice de fluidez 1 g/10 min (Cond. 190°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión 120°C

ES 2 656 214 T3

Nombre comercial/proveedor	Naturaleza química	Acrónimo	Propiedades y parámetros
Infuse® 9500 Dow	Copolímero de bloques de olefina de etileno/octeno	OBC2	Densidad 0,877 g/cm ³ , Índice de fluidez 5 g/10 min (Cond. 190°C/2,16 kg), Temperatura de fusión 122°C Segmentos duros: 25% en peso C ₈ en segmentos blandos: 18% molar C ₈ en segmentos duros: <0,9% molar
Admer® QF551E Mitsui Chemical	Copolímero aleatorio de polipropileno modificado con anhídrido maleico	m-PEC	Densidad 0,89 g/cm ³ , Índice de fluidez 5,2 g/10 min (Cond. 230°C / 2,16 kg)
Nordel® IP 4725P Dow	Copolímero de etileno-propileno-dieno	EPDM	Densidad 0,88 g/cm ³ , Índice de fluidez 1,5 g/10 min (Cond. 230°C / 2,16 kg)
Grilon® CF6S EMS- Grivory	Poliamida 6/12	PA1	Densidad 1,05 g/cm ³ , Índice de fluidez 5,75 g/10 min (Cond. 230°C / 2,16 kg), Temperatura de fusión 130°C
Ultramid C33 L01 BASF	Poliamida 6/66	PA2	Densidad 1,12 g/cm ³ , Temperatura de fusión 196°C
Elastollon® 685- A10N BASE	Elastómero de poliuretano	PU	Densidad 1,21 g/cm ³

La disposición de capas, la composición de las capas y el grosor de las capas de las películas de los Ejemplos 1 a 21 se definen en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Ej. nº	CAPAS					
	Capa 1 (interior)	Capas 2 y 3	Capa 4	Capa 5	Capa 6	Capas 7 y 8 (exteriores)
1 (W)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	85% PEB1 15% OBC1 (3,7 µm, × 2)

ES 2 656 214 T3

Ej. nº	CAPAS					
	Capa 1 (interior)	Capas 2 y 3	Capa 4	Capa 5	Capa 6	Capas 7 y 8 (exteriores)
2 (W)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	75% PEB1 25% OBC1 (3,7 µm, × 2)
3 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	OBC1 (3,7 µm, × 2)
4 (W)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	85% PEB1 15% OBC2 (3,7 µm, × 2)
5 (W)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	75% PEB1 25% OBC2 (3,7 µm, × 2)
6 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	LLDPE2 (3,7 µm, × 2)
7 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	PEB1 (3,7 µm, × 2)
8 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	75% PEB1 25% EPDM (3,7 µm, × 2)
9 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	75% PEB1 25% m-EPC (3,7 µm, × 2)

ES 2 656 214 T3

Ej. nº	CAPAS					
	Capa 1 (interior)	Capas 2 y 3	Capa 4	Capa 5	Capa 6	Capas 7 y 8 (exteriores)
10 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	85% PEB1 15% m-EPC (3,7 µm, × 2)
11 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	m-EPC (3,7 µm, × 2)
12 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	85% PEB1 15% m-EMA (3,7 µm, × 2)
13 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	70% PEB1 30% m-EMA (3,7 µm, × 2)
14 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	90% PEB1 10% PU (3,7 µm, × 2)
15 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	90% PEB1 10% m-EVA (3,7 µm, × 2)
16 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	90% PEB1 10% PA1 (3,7 µm, × 2)
17 (C)	80% sscPE1 20% sscPE2 (5,0 µm)	30% LLDPE1 30% EMAA 40% LLDPE2 (5,1 µm, × 2)	EVA1 (3,7 µm)	PVDC-MA (4,6 µm)	70% EVA1 30% m-EVA1 (2,5 µm)	PEB2 (3,7 µm, × 2)

Ej. nº	CAPAS					
	Capa 1 (interior)	Capas 2 y 3	Capa 4	Capa 5	Capa 6	Capas 7 y 8 (exteriores)
18 (C)	Capa 1 80% sscPE1 20% sscPE3 (14,8 µm)	Capa 2 LLDPE3 (8,0 µm)	Capa 3 EVA2 (9 µm)	Capa 4 PVDC-MA (4,6 µm)	Capa 5 90% m- VLDPE 10% m-EVA1 (8,5 µm)	Capa 6 PA2 (2,9 µm)
19 (W)	Capa 1 80% sscPE1 20% sscPE2 (5,7 µm)	Capa 2 15% sscPE2 30% EMAA 55% LLDPE2 (5,8 µm, × 2)	Capa 3 EVA1 (4,2 µm)	Capa 4 PVDC-MA (5,1 µm)	Capa 5 70% EVA1 30% m-EVA1 (2,9 µm)	Capa 6 85% PEB1 15% OBC1 (4,3 µm, × 2)
20 (W)	Capa 1 80% sscPE1 20% sscPE4 (7,8 µm)	Capa 2 15% sscPE2 30% EMAA 55% LLDPE2 (5,8 µm, × 2)	Capa 3 EVA3 (4,2 µm)	Capa 4 PVDC-MA (5,1 µm)	Capa 5 70% EVA3 30% m-EVA1 (2,9 µm)	Capa 6 85% PEB1 15% OBC1 (4,25 µm, × 2)
21 (W)	Capa 1 80% sscPE1 20% sscPE4 (7,8 µm)	Capa 2 15% sscPE2 30% EMAA 55% LLDPE2 (5,8 µm, × 2)	Capa 3 EVA3 (4,2 µm)	Capa 4 PVDC-MA (5,1 µm)	Capa 5 70% EVA3 30% LLDPE- md (2,9 µm)	Capa 6 85% PEB1 15% OBC1 (4,25 µm, × 2)

En la anterior Tabla 2, (W) designa un ejemplo como un ejemplo de trabajo, y (C) designa un ejemplo como un ejemplo comparativo. En los Ejemplos 1-17 y 19-21 de la Tabla 2, se extrudieron las capas segunda y tercera utilizando la misma mezcla polimérica y fueron extrudidas con el mismo grosor.

- 5 En las películas 1-17 después de una orientación en estado sólido, la segunda capa tenía un grosor de 5,1 µm y la tercera capa también tenía un grosor de 5,1 µm. Por ello, las capas segunda y tercera podrían ser consideradas conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 10,2 µm. De forma similar, se extrudieron las capas séptima y octava utilizando la misma mezcla polimérica y fueron extrudidas con el mismo grosor. Después de una orientación en estado sólido, la séptima capa tenía un grosor de 3,7 µm y la octava capa también tenía un grosor de 3,7 µm. Por ello, las capas séptima y octava podrían ser consideradas conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 7,4 µm.

- 15 En la película 19, después de la orientación en estado sólido, la segunda capa tenía un grosor de 5,8 µm y la tercera capa también tenía un grosor de 5,8 µm. Por ello, las capas segunda y tercera podrían ser consideradas conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 11,6 µm. De forma similar, se extrudieron las capas séptima y octava utilizando la misma mezcla polimérica y fueron extrudidas con el mismo grosor. Después de una orientación en estado sólido, la séptima capa tenía un grosor de 4,3 µm y la octava capa también tenía un grosor de 4,3 µm. Por ello, las capas séptima y octava podrían ser consideradas conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 8,6 µm.

- 20 En las películas 20-21, después de una orientación en estado sólido, la segunda capa tenía un grosor de 5,8 µm y la tercera capa también tenía un grosor de 5,8 µm. Por ello, las capas segunda y tercera podrían ser consideradas

conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 11,6 μm . De forma similar, las capas séptima y octava fueron extrudidas utilizando la misma mezcla polimérica y fueron extrudidas con el mismo grosor. Después de una orientación en estado sólido, la séptima capa tenía un grosor de 4,25 μm y la octava capa también tenía un grosor de 4,25 μm . Por ello, las capas séptima y octava podrían ser consideradas conjuntamente como el equivalente de una única capa que tiene un grosor de 8,5 μm .

Las películas de los Ejemplos 1 a 17 y 19 a 21 fueron preparadas según el procedimiento ilustrado en la FIG. 4, descrito anteriormente. Relacionando el procedimiento ilustrado en la FIG. 4 y a la anterior descripción del procedimiento de la FIG. 4 con las películas de los Ejemplos 1 a 17 y 19 a 21 definidos en la anterior Tabla 2, el sustrato incluyó las capas 1 a 4, y el revestimiento incluyó las capas 5 a 8, para proporcionar a la porción de sustrato de la película las ventajas de reticulación mediante irradiación, mientras que se evita la degradación que se hubiese producido mediante la irradiación de la capa de barrera al oxígeno de PVDC-MA. La primera capa era la capa de sellado y la octava capa era la capa externa que había de ser impresa. En la preparación de las películas 1-17 y 19, el sustrato recibió una irradiación de 64 kGy; en la preparación de las películas 20-21, el sustrato recibió una irradiación de 80 kGy. En la preparación de las películas 1-17, la orientación en estado sólido en la burbuja atrapada tras el baño caliente traccionó la cinta revestida irradiada 3,9X en la dirección de la máquina (MD), y estiró la cinta revestida irradiada 4,00X en la dirección transversal (TD); en la preparación de las películas 19-21, la orientación en estado sólido en la burbuja atrapada después del baño caliente traccionó la cinta revestida irradiada 3,9X en la dirección de la máquina (MD), y estiró la cinta revestida irradiada 3,9X en la dirección transversal (TD). La anchura aplanada de la cinta fue de 113 mm para cada uno de los Ejemplos 1 a 17 y 19 a 21, y la anchura aplanada del tubo de película orientada fue de 450 mm para cada uno de los Ejemplos 1 a 17 y 19 a 21, tubo que estaba compuesto de las capas 1 a 8, teniendo cada capa el valor del grosor en micrómetros (μm) definido en la anterior Tabla 2.

La película del Ejemplo 18 fue preparada de la misma forma que para los Ejemplos 1-17, excepto que las capas 1, 2 y 3 eran el sustrato, siendo las capas 4, 5 y 6 el revestimiento; se orientó el sustrato 3,25x en la dirección de la máquina y 3x en la dirección transversal; la cinta extrudida tenía una anchura aplanada de 150 mm y el tubo de película tenía un grosor de 48 micrómetros y una anchura aplanada de 450 mm.

La medición y el ensayo de las películas de los Ejemplos 1 a 21, incluyendo una descripción cualitativa de la extrusión de la película, tuvo como resultado los datos de propiedades de las películas y otra información definidos en la Tabla 3, a continuación.

Tabla 3

Ej. nº	Grosor de la película (micrómetros)	Contracción libre en MD a 85°C	Contracción libre en TD a 85°C	Extrusión
1 (W)	36,4	26	36	Proceso estable
2 (W)	31,4	28	34	Proceso estable
3 (C)	---	---	---	Problemas de adherencia
4 (W)	33,6	25	35	Proceso estable
5 (W)	---	25	35	Proceso menos estable que el Ejemplo 4
6 (C)	33,7	27	38	Proceso estable
7 (C)	35,7	25	38	Proceso estable
8 (C)	31,7	---	---	Proceso NO estable
9 (C)	35,2	32	37	Proceso NO estable
10 (C)	34,6	27	36	Proceso estable
11 (C)	38,8	28	35	Proceso NO estable
12 (C)	34,5	30	37	Proceso estable
13 (C)	34,1	26	37	Ligeramente opaca, ligeramente opaca

ES 2 656 214 T3

Ej. nº	Grosor de la película (micrómetros)	Contracción libre en MD a 85°C	Contracción libre en TD a 85°C	Extrusión
14 (C)	34,4	27	36	Ligeramente opaca, ligeramente opaca
15 (C)	32,8	23	32	Proceso estable
16 (C)	32	26	37	Proceso estable, ligeramente opaca
17 (C)	37	32	38	Proceso estable
18 (C)	47,5	30	38	Proceso estable
19 (W)	38,1	36	36	Proceso muy estable
20 (W)	40,1	28	32	Proceso muy estable
21 (W)	40,1	31	32	Proceso muy estable

Se imprimieron diversas películas de los Ejemplos 1 a 21 y fueron evaluadas en cuanto a la adhesión de la tinta y una resistencia a la abrasión de la tinta, utilizando el ensayo de resistencia a la abrasión de la tinta descrito anteriormente, y el ensayo de adhesión de la tinta descrito anteriormente. Los resultados se documentan en la Tabla 4.

5

Tabla 4

Ej. nº	Adhesión de la tinta	Resistencia a la abrasión de la tinta	Ensayo de la línea Flow Vac (% productos rechazados)
7 (C)	Buena	Muy deficiente	100
18 (C)	Buena	Buena	60
1 (W)	Buena	Excelente	15
2 (W)	Buena	Buena	50
4 (W)	Buena	Excelente	30
10 (C)	Buena	Muy deficiente	65
19 (W)	Buena	Excelente	15
20 (W)	Buena	Excelente	15
21 (W)	Buena	Excelente	15

La impresión se llevó a cabo utilizando una prensa flexográfica con un tambor central de impresión. La capa externa del tubo fue tratada por corona en la prensa de imprimir antes de aplicar la tinta. Se configuró el generador para obtener una tensión superficial de $4,2 \times 10^{-4}$ Newtons/cm.

10

Se imprimió una imagen sobre la capa externa del tubo. Se utilizó una prensa Miraflex AM de diez estaciones para la producción del tubo impreso. Se utilizaron las estaciones 1 a 9 de la prensa para aplicar las tintas necesarias para crear la imagen diana; se utilizó la estación 10, la última, de la prensa para aplicar el barniz transparente de sobreimpresión SunProp. Las tintas de impresión utilizadas fueron a base de disolvente de tipo nitrocelulosa/poliuretano, suministradas por Sun Chemical con el nombre comercial de SunProp. El barniz de sobreimpresión fue el barniz extensor de tinta.

15

La velocidad de funcionamiento de la prensa fue de 150 m/min; las condiciones de secado fueron de 70°C en las estaciones de impresión, y de 45°C en el túnel. Se aplicó una primera capa de tinta blanca con una cobertura del 100% sobre la capa externa de las películas. Se aplicó una segunda capa de tinta azul con una cobertura del 100% sobre la primera capa de tinta blanca. Se aplicó una tercera capa transparente del barniz de sobreimpresión con una cobertura del 100% sobre la segunda capa de tinta azul. Se logró una cobertura total del 300%. Entonces, se recortó

20

el borde del tubo impreso en un lado y después se abrió para obtener una única película enrollada que había de ser sometida a ensayo. Los rollos obtenidos de esta manera fueron utilizados para el embalaje y la evaluación en el ensayo de laboratorio.

5 La Tabla 4 también documento los resultados del ensayo de línea Flow Vac basado en un funcionamiento continuo durante 30 minutos de una máquina empaquetadora Flow Vac de formado, llenado y sellado horizontal, tiempo durante el cual se formaron aproximadamente 300 embalajes utilizando productos de imitación a base de caucho. Se evaluó la separación de la tinta mediante una comprobación visual por parte de 5 panelistas. Los embalajes que mostraban una eliminación inaceptable de tinta fueron considerados productos rechazados. Se calculó el porcentaje de productos rechazados para cada una de las películas sometidas a ensayo.

10 La máquina Flow Vac utilizó un primer rodillo de presión a 70°C, dos ruedas de sellado (100°C y 110°C) y una cuchilla giratoria a 70°C para cortar la película. Se llevó a cabo un sellado transversal a una temperatura de 115°C durante 275 milisegundos. Se operó la máquina Flow Vac a una velocidad de 18 metros por minuto. La máquina giratoria de vacío (Furukawa) fue operada utilizando una corriente de sellado de 74 amperios y tenía una velocidad de sellado de 30 embalajes por minuto. Se configuró el túnel de contracción (Cryovac ST98) a 85°C y tuvo un tiempo
15 de contracción de 2 segundos.

Se consideró que el ensayo era muy exigente y, por lo tanto, se diferenció entre los rendimientos de los materiales, para predecir el rendimiento al nivel de exigencia del cliente.

20 El Ejemplo 18C fue la oferta actual en el mercado. Como puede verse en la Tabla 4, la película de la presente invención mostró una buena adhesión de la tinta, una mayor resistencia a la abrasión de la tinta en comparación con las películas comparativas y un menor nivel de rechazo del embalaje (ensayo de línea Flow Vac). Más en particular, los Ejemplos 1, 4 y 19-21 mostraron un rendimiento excelente, en particular los Ejemplos 19-21 se caracterizan por un proceso muy estable de extrusión.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla polimérica que comprende (i) un homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 95 por ciento en peso, en base al peso total de la mezcla, y (ii) un copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 5 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la mezcla, siendo el copolímero de bloque de olefina un copolímero de etileno/ α -olefina C₃₋₂₀ que tiene una densidad desde 0,85 hasta 0,89 g/cm³ y un índice de fluidez (190°C, 2,16 kg) desde 0,5 g/10 min hasta 10 g/10 min.
2. La mezcla polimérica según la Reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques de olefina tiene un M_w/M_n de al menos 1,7, teniendo el copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 10 hasta un 40 por ciento en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero inferior a un 3 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 14 hasta un 28 por ciento molar.
3. Una película impresa resistente a la abrasión de la tinta de múltiples capas que comprende una primera capa externa que es una capa de sellado, y una segunda capa externa que comprende la mezcla polimérica según la reivindicación 1 o 2.
4. La película de múltiples capas según la Reivindicación 3, en la que la mezcla contiene el homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 90 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 10 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina C₄₋₁₂ que tiene una densidad desde 0,870 hasta 0,884 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,8 g/10 min hasta 7 g/10 min, teniendo el copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 15 hasta un 30 por ciento en peso en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero inferior a un 2 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 15 hasta un 20 por ciento molar.
5. La película de múltiples capas según la Reivindicación 4, en la que la mezcla contiene el homopolímero o copolímero a base de propileno en una cantidad desde un 75 hasta un 85 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina en una cantidad desde un 15 hasta un 25 por ciento en peso, en base al peso total de la capa, y el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/C₆₋₈ que tiene una densidad desde 0,875 hasta 0,879 g/cm³ y un índice de fluidez desde 0,9 g/10 min hasta 6 g/10 min, y un M_w/M_n desde 1,7 hasta 3,5, teniendo el copolímero de bloques de olefina segmentos duros y segmentos blandos, constituyendo los segmentos duros desde un 23 hasta un 27 por ciento en peso en base al peso total del copolímero de bloques de olefina y teniendo los segmentos duros un contenido de comonomero inferior a un 1 por ciento molar, teniendo los segmentos blandos un contenido de comonomero desde un 17 hasta un 19 por ciento molar.
6. La película de múltiples capas según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 5, en la que el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez desde aproximadamente 4,8 hasta 5,2 g/10 min.
7. La película de múltiples capas según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 6, en la que el copolímero de bloques de olefina es un copolímero de etileno/octeno que tiene una densidad desde 0,876 hasta 0,878 g/cm³ y un índice de fluidez desde aproximadamente 0,9 hasta 1,1 g/10 min.
8. La película de múltiples capas según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 7, que comprende, además, una capa interna de película que se encuentra entre las capas externas primera y segunda, en la que la capa interna de película comprende una segunda mezcla que comprende desde un 10% hasta un 60% en peso de al menos un polímero A seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado y resina de ionómero, y desde un 5% hasta un 50% en peso de al menos un polímero B seleccionado entre copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una densidad desde 0,868 hasta 0,910 g/cm³, preferentemente desde 0,868 hasta 0,905 g/cm³, y desde un 30% hasta un 65% en peso de al menos un polímero C seleccionado entre copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una densidad desde 0,912 hasta 0,935 g/cm³, preferentemente desde 0,912 hasta 0,925 g/cm³, en la que dicho polímero C tiene una distribución bimodal del peso molecular o es un polímero ramificado de cadena larga.
9. La película según la Reivindicación 8, en la que el porcentaje en peso de la segunda mezcla polimérica con respecto a toda la película es desde un 5% hasta un 60%, preferentemente desde un 10% hasta un 40%, más preferentemente desde un 20% hasta un 35%.
10. La película según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 9, que comprende, además, una capa interna de barrera a los gases que comprende al menos un polímero de barrera a los gases seleccionado entre

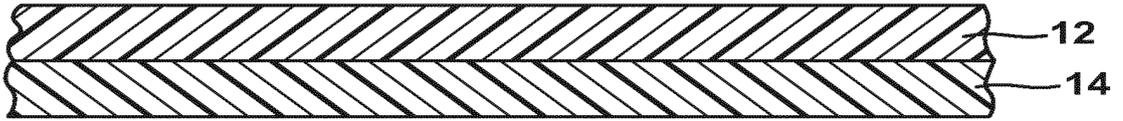
ES 2 656 214 T3

copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de etileno-alcohol de vinilo (EVOH), poliamidas y copolímeros a base de acrilonitrilo y mezclas de los mismos.

- 5
11. La película según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 10, en la que el porcentaje de contracción libre a 85°C (ASTM D2732) en al menos una o en ambas direcciones es superior a un 5%, preferentemente superior a un 10%, más preferentemente superior a un 15%, aún más preferentemente superior a un 20%.
- 10
12. La película según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 11, que es una película (40) de seis capas que comprende una primera capa sellable externa (44) que comprende un polímero seleccionado entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros lineales homogéneos o heterogéneos de etileno/ α -olefina y mezclas de los mismos, una segunda capa interna (42) que comprende la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, capas ligantes tercera y quinta (48), una cuarta capa (47) de barrera a los gases y una sexta capa externa (46) resistente al mal uso.
- 15
13. Un artículo para embalar en forma de un tubo de película sin costuras, en el que la película es según una cualquiera de las Reivindicaciones 3-12, siendo la capa termosellable la capa más interna del tubo, o en forma de un recipiente flexible que puede obtenerse mediante termosellado de una película a sí misma según una cualquiera de las Reivindicaciones 3 a 12.
14. Un embalaje que comprende un artículo según la Reivindicación 13 y un producto alimenticio embalado en dicho artículo.
15. El uso de la película de embalaje según una cualquiera de las Reivindicaciones 3-14, para el embalaje de carne, carne de ave, queso, carne procesada y ahumada, cerdo y cordero.

10

FIG. 1



16

FIG. 2

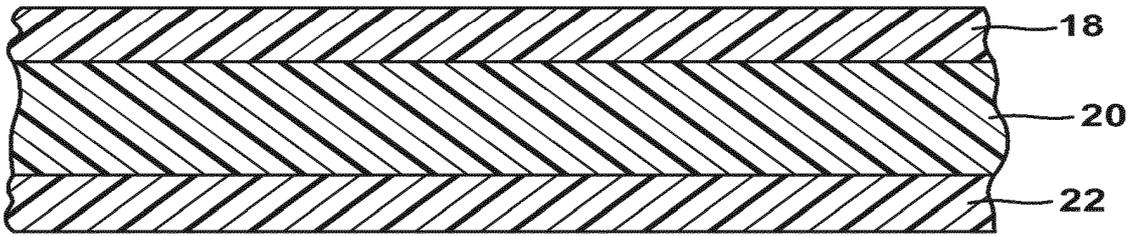


FIG. 3

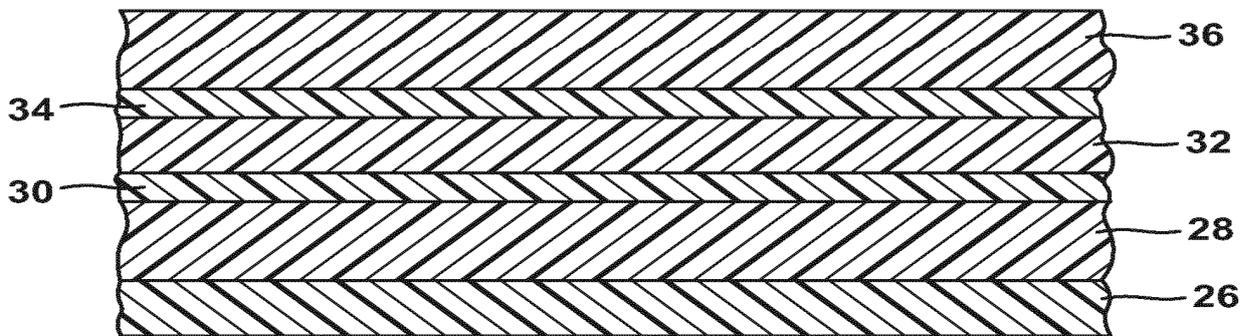


FIG. 4

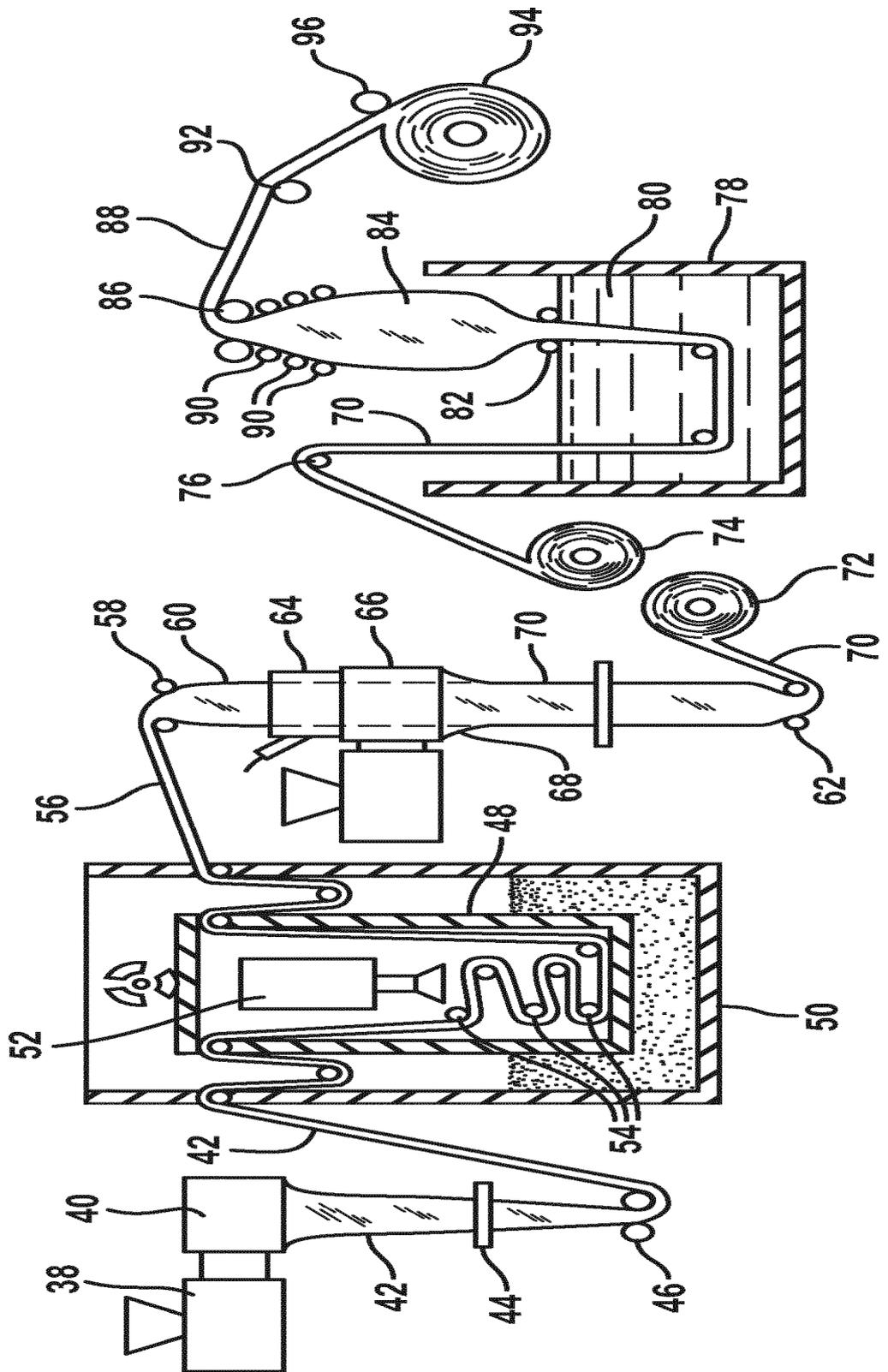


FIG. 5

