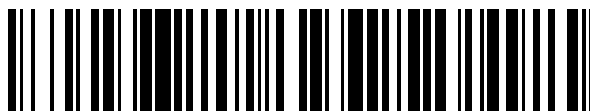


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 514**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2015 PCT/EP2015/050718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2015 WO15107127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2015 E 15700472 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3094494**

54 Título: **Películas termocontraíbles de barrera de multicapa PVDC**

30 Prioridad:

15.01.2014 EP 14151344

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

13.04.2018

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 Rogers Bridge Road Building A P.O. Box 464
Duncan, South Carolina 29334-0464, US**

72 Inventor/es:

**FUSARPOLI, FLAVIO;
ZANABONI, GIULIANO y
STRACUZZI, SERENA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 663 514 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas termocontraíbles de barrera de multicapa PVDC

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con películas termocontraíbles de barrera de multicapa PVDC que comprenden (co)poliésteres aromáticos de muy alto punto de fusión y con contenedores flexibles hechos del mismo, tales como bolsas, sacos y similares, útiles para envasar artículos, en particular productos alimenticios. La invención también se relaciona con un procedimiento para la manufactura de dichas películas termocontraíbles de barrera de multicapa.

Antecedentes de la invención

10 Las películas de envase de barrera termocontraíble han sido usadas por largo tiempo para el envase de una variedad de productos.

En particular, las películas termocontraíble de barrera que comprenden capas de barrera de PVDC son conocidas y especialmente apreciadas por sus muy buenas propiedades de barrera – tanto bajo condiciones secas como condiciones húmedas – y por su rendimiento de barrera de humedad.

15 Sin embargo la incorporación de PVDC en películas multicapa no está vacía de problemas de procesamiento, debido a su inestabilidad química y térmica, lo cual resulta en la formación de ácido clorhídrico, burbujas y oscurecimiento de la cinta.

20 En particular, con el fin de coextruir películas que comprenden tanto PVDC como polímeros de altos puntos de fusión – tales como poliolefinas o poliamidas con un punto de fusión generalmente más bajo que 200 – 225 °C – se han desarrollado técnicas de troqueles de extrusión aislados junto con técnicas de encapsulación para prevenir la degradación térmica del PVDC. Aún más, con el fin de ser exitoso en la extrusión PVDC, un control preciso del procedimiento de extrusión es requerido, en particular en el tiempo de residencia, diseño de equipo y materiales usados.

Sin embargo, la coextrusión de PVDC junto con polímeros de mucho más altos puntos de fusión, tales como poliésteres aromáticos que tienen temperaturas de fusión por arriba, aun representan un reto técnico.

25 A través de los años, varios esfuerzos se han hecho en el campo técnico para incrementar la rigidez del PVDC que comprenden las películas con el fin de mejorar el abuso en la resistencia y maquinabilidad.

30 Una rigidez mejorada de la película es generalmente deseable como resulta en los envases con menos fugas, dichas fugas son debido a aberturas o rupturas accidentales durante el procedimiento de empaqueo o manejo de los envases. Películas más rígidas también proporcionan una maquinabilidad mejorada, lo que permite una disminución en los rechazos y un incremento en la velocidad del ciclo de envasado. De hecho, una película que tiene buen maquinabilidad está menos sujeta a arrugas, plegado, plisado de sellos, enroscado de bordes, o interferencia y puede ser más fácilmente usado con cualquier máquina de envasado. De acuerdo a esto, más películas rígidas proporcionan contenedores flexibles los cuales son fáciles de alinear y cargar con el producto. Finalmente, generalmente muestran una estabilidad mejorada durante la orientación de burbuja y mejor impresión.

35 Sin embargo, en el caso de películas contraíbles, se ha observado que, un incremento en la rigidez – alcanzada por ejemplo, incrementando el contenido de poliamida o el número de capas de poliamida en la película – seguido resulta en propiedades de contracción inferiores o, en el caso de que se alcance una contracción alta, en características ópticas peores después de la contracción (por ejemplo, brillo, turbidez). Aún más, la película resultante es menos plana lo que hace las operaciones de conversión subsecuentes mucho más difíciles.

40 Con respecto a las propiedades de contracción, una película de envase ideal debería de tener el balance correcto de libre contracción, máxima tensión de contracción y tensión residual de contracción con el fin de proporcionar envases con una apariencia atractiva y una funcionalidad satisfactoria, la apariencia y funcionalidad que deberá de preservarse bajo las condiciones de envase y almacenamiento más comunes y con el tiempo por toda la vida del paquete.

45 Cualquier desviación de los valores óptimos de dichas propiedades de contracción puede ser perjudicial al comportamiento de la película en el envase final.

Por ejemplo, valores de contracción libre muy bajos pueden resultar en una apariencia del envase inaceptable para el cliente debido a la soltura de la película y a la presencia de arrugas.

50 Esto es particularmente cierto para el envase al vacío de productos de carne, particularmente productos de carne fresca. Al evacuar la atmósfera del paquete seguido por calentamiento de sello de la película, el paquete cerrado resultante deberá de contraerse estrechamente alrededor del producto de carne. Una película dotada con una suficientemente alta libertad de contracción se retrae contra el producto, reduciendo el exceso de película saliendo del producto empaqueteado y mejorando la apariencia y la función del paquete.

En esta etapa de contracción, es esencial que las películas desarrollen valores libres de contracción en ambas, las direcciones junto con una fuerza de contracción apropiada. Esta fuerza debe de ser lo suficientemente alta para cerrar de forma ajustada al producto dentro de la película pero sin romperlo o distorsionar excesivamente el paquete final.

- 5 La libre contracción y la tensión de contracción máxima, es decir, el valor máximo de tensión desarrollado por las películas durante los procedimientos de calentamiento/contracción, son entonces parámetros muy importantes para alcanzar la apariencia óptima del paquete.

Otro requerimiento importante es que los envases deben de permanecer ajustados con el tiempo, durante el manejo y almacenamiento. Un inconveniente común que ocurre durante el almacenamiento en el refrigerador es la llamada "relajación de envase", es decir la pérdida de ajuste del paquete y la apariencia de arrugas antiestéticas y plisados en la película del envase. La relajación de envase no es sólo indeseable por razones meramente estéticas – la presencia de arrugas en la película del envase no es atractiva per se – sino también porque puede impedir la inspección visual del producto empacado, y por lo tanto surgir dudas con relación a su frescura y al almacenamiento adecuado de la comida.

10 Hasta donde el Solicitante conoce, existen varias patentes que mencionan la posibilidad de asociar capas de poliéster aromático con una capa de barrera de PVDC en una película contraíble multicapa.

15 Sin embargo, estos documentos ya sea que no ejemplifican realmente estructuras que comprenden ambos, estos materiales, o si lo hacen, describen procedimiento de manufactura claramente no adecuados o no proporcionan una descripción suficiente para replicar dichas estructuras, como detalles de procedimiento o equipo, necesarios para permitir su manufactura real sin dañar la capa de PVDC, son totalmente desaparecidos.

20 La patente EP 2147783 A1 describe películas contraíbles con sellado de apilado mejorado que comprende una capa interna de barrera de PVDC y una capa de poliéster externa, en la cual el poliéster es un poliéster con alto punto de fusión. El único ejemplo describe una película que comprende polibutilen tereftalato (con un punto de fusión de 225 °C) caracterizado por una contracción libre a 90 °C de 32% en MD y 32% en TD. Ninguna otra propiedad de contracción es reportada en el mismo.

25 La descripción no menciona nada con respecto a equipo y condiciones específicas necesarias para la coextrusión, orientación subsecuente de la cinta y el enfriamiento final de las películas. Con respecto a la extrusión, solo menciona que: "El procedimiento preferido para la producción de la película es coextrusión en un troquel multicapa" (párrafo 0049). Con respecto a la orientación y las condiciones de enfriamiento, se refiere en términos muy amplios a "un procedimiento de doble burbuja descrito en US 3.456.044" (párrafo 0051) pero no proporciona ningún detalle en el mérito.

30 La patente EP 203078 a nombre de Cryovac Inc. Describe películas que comprenden una capa termocontraíble externa, una capa interna de barrera de PVDC y una capa de abuso externa. Ninguna de las películas realmente ejemplificadas en la misma incluyen una capa de poliéster aromático, sino poliamidas o poliestireno de bajo punto de fusión. Este documento no proporciona ningún valor de contracción específico para las películas de ejemplo ni alguna enseñanza para una tensión de contracción máxima específica y valores de tensión de contracción residual.

35 En el procedimiento de manufactura, la capa de barrera PVDC es colocada en el recubrimiento y es extruida junto con la capa externa. Las películas de ejemplo no experimentan daños térmicos de PVDC, ya que los polímeros usados en las capas externas, a saber las poliamidas, sus mezclas o los poliestirenos tienen puntos de fusión más bajos que los poliésteres aromáticos.

40 La patente US 8.039.070 a nombre de Curwood Inc. Se relaciona con películas contraíbles de barrera despegable. La descripción generalmente menciona poliésteres entre muchos otros polímeros como componentes posibles de la capa externa de película, pero ninguna de las películas ejemplificadas en la misma comprenden PVDC y polímeros de altos puntos de fusión, especialmente poliésteres aromáticos con un alto punto de fusión. Los materiales de barrera pueden seleccionarse entre copolímeros de etileno vinil alcohol (EVOH), poliacrilonitrilos, poliamidas, copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de poliglicolida, y mezclas de los mismos. Todos los ejemplos se relacionan con películas de barrera EVOH.

45 La solicitud WO 2005011978 a nombre de Cryovac Inc. Describe películas termocontraíbles orientadas biaxialmente que comprenden una capa termosellada, una capa externa de poliéster y una capa de barrera externa EVOH. El procedimiento de manufactura comprende la coextrusión de todas las capas (ningún sustrato más recubrimiento). La capa EVOH es resistente al estrés térmico y no es dañada por las altas temperaturas aplicadas para extrudir los poliésteres. Este documento no considera al PVDC como un material alternativa para la capa de barrera.

50 La patente us 6.699.549 a nombre de Kureha Chemical INC. Describe películas que comprenden una capa termosellable, una capa externa de poliéster, y opcionalmente una capa de barrera EVOH. El PVDC como un material de barrera no está considerado. En el procedimiento de manufactura, todas las capas son coextruidas juntas (ningún sustrato más recubrimiento) como preservando la capa de barrera del daño térmico no es un problema aquí.

5 La patente US 6.764.729 a nombre de Cryovac Inc. Describe películas termocontraíbles que comprenden una primera capa termosellable externa y una capa externa que comprende poliolefinas, poliestireno o una segunda poliamida. Ninguna de las películas de ejemplo aquí muestran una capa de poliéster o una capa de barrera PVDC. Son manufacturadas de acuerdo a un procedimiento que comprende coextrusión, es decir, todas las capas son extrudidas juntas (ningún sustrato más recubrimiento).

La patente US 4.064.296 a nombre de Grace W R & Co. Describe películas reticuladas de alta barrera termocontraíbles. El polímero de barrera es HEVA, la capa externa está hecha de poliolefinas. Materiales adicionales son generalmente listados como componentes posibles de capas adicionales, pero ninguna de las películas ejemplificadas en la misma comprenden una capa de poliéster y/o una capa de barrera PVDC.

10 **Breve descripción de la invención**

El Solicitante, con relación a las películas termocontraíbles de barrera PVDC, ha explorado la posibilidad de mejorar la rigidez de la película, mientras se preservan las propiedades ópticas y de contracción mediante la introducción de (co)poliésteres aromáticos en la estructura de la película, en particular en la capa externa.

15 Sin embargo, el Solicitante ha experimentado que las películas incluyen poliésteres con alto punto de fusión, tales como (co)poliésteres aromáticos, junto con una capa de barrera PVDC termolábil, será difícilmente obtenible con troqueles de extrusión convencionales y/o procedimientos, a saber por coextrusión de todas las capas – como se describe en WO 2005011978 o EP 2147783 – o por recubrimiento de extrusión de un sustrato con un recubrimiento, en el cual el recubrimiento comprende ambos PVDC y PET – como se sugirió en EP 2030784.

20 De hecho, el Solicitante encontró que mediante la aplicación de los procedimientos convencionales con los troqueles de extrusión tradicionales a la manufactura de las presentes películas, puede ocurrir tanto daño a la capa PVDC que la película final no sería aceptable en términos de color, transmisión de oxígeno y/o óptica.

Las temperaturas requieren extrudir (co)poliésteres aromáticos – los cuales pueden ser hasta 270 – 280 °C – son tan altos para inducir la degradación parcial de la capa de barrera PVDC, con la apariencia de colores amarillo-café no deseados, y un posible deterioro del comportamiento de la barrera de gas.

25 En el conocimiento del Solicitante, una descripción reproducible, completa y suficientemente detallada del procedimiento de manufactura y el equipo para preparar películas termocontraíbles multicapa que comprenden una capa de barrera PVDC y (co)poliésteres aromáticos con alto punto de fusión no han sido reportada en el arte.

30 Por ejemplo, la patente EP 2147783, la cual afirma que una película de este tipo fue preparada, no menciona nada con respecto a las características del equipo y o las condiciones peculiares del procedimiento, las características y condiciones que parecen ser esenciales para coextruir PVDC y (co)poliésteres aromáticos exitosamente.

Los otros documentos, no muestran que una película de este tipo fuera realmente manufacturada pero simplemente mencionan al PVDC o los poliésteres aromáticos como alternativas posibles de otras resinas “compatibles” (tales como EVOH/PET o PVDC/poliolefinas o poliamidas): ignoran el problema técnico específico de coextruir PVDC con PET. En otras palabras, el estado del arte no enseña cómo resolver el problema de manufacturar dichas películas.

35 Por el contrario, el Solicitante pudo manufacturar películas de barrera PVDC que comprenden (co)poliésteres aromáticos con muy alto punto de fusión, aun usando equipo convencional, gracias a un nuevo procedimiento de extrusión-recubrimiento.

40 El Solicitante encontró que colocando la capa termolábil PVDC en el sustrato y el (co)poliéster con alto punto de fusión en el recubrimiento, fue posible preservar al PVDC de degradación. De hecho, la capa PVDC dentro del sustrato no es calentada a una temperatura muy alta, ya que los (co)poliésteres aromáticos de alto punto de fusión están en el recubrimiento. Aún más, el Solicitante pudo además minimizar la transmisión de calor durante el recubrimiento del sustrato, insertando cierto espesor de capas aisladas entre la capa PVDC y las capas de (co)poliéster aromático.

45 Finalmente, el Solicitante se dio cuenta que usando el procedimiento descrito en la presente, y en la presencia de una capa de poliéster aromático y el arreglo de capa específico presente, altas cantidades de poliamida pueden ser incorporadas sin afectar la estabilidad del procedimiento y además mejorar la resistencia al abuso. Las películas así obtenidas fueron también fácilmente orientadas.

Estas películas muestran muy buenas propiedades de barrera, mecánicas y ópticas.

50 Aún más, estas películas están sorprendentemente dotadas con muy buenas propiedades generales de contracción también. En particular, estas películas, junto con los altos valores de contracción libre, inesperadamente muestran un comportamiento de contracción residual notable en el frío. Esta propiedad resuelve las dificultades de la relajación de envase y la grasa de fluidos cuando el paquete contraído es almacenado en un refrigerador.

Con relación al problema de relajación de envase, el Solicitante encontró que uno de los parámetros más críticos a ser medidos y, posiblemente, adecuadamente sintonizado con el fin de resolver la relajación de envase, es que la

tensión de contracción residual de la película, es decir, la tensión expresada por la película a bajas temperaturas, particularmente a temperaturas de un refrigerador, generalmente a aproximadamente 4 – 5 °C. Para películas contraídas previamente, las tensiones de contracción fueron convencionalmente medidas a temperaturas no más bajas que la temperatura ambiente.

- 5 Adicionalmente, el control de la tensión de contracción residual a 5 °C se encontró a ser esencial para la solución de otra necesidad sentida desde hace tiempo en el campo de la técnica para envases de carne, es decir, como minimizar la pérdida de escurrimiento dentro del envase. Cuando cortes primarios de carne fresca son empacados bajo vacío y almacenados, después de un procedimiento de despiece o cocimiento, empiezan a liberar una gota, es decir, un exudado líquido, el cual es una mezcla de suero, proteínas y agua. Esto es particularmente evidente para
- 10 carne tale como puerco, res, ternera, carne de caballo y carne procesada, como por ejemplo, jamón cocido. La cantidad del goteo varía con la historia térmica de la carne y su calidad. Cuando el envase es abierto, el goteo es una pérdida de peso neta para el vendedor o el procesador de carne, ya que la purga no puede ser sólida en peso.

Adicionalmente, la presencia de exudados en el envase reduce su atractivo y hace al vendedor sospechoso del procesamiento y frescura de la carne.

- 15 El Solicitante ha encontrado sorprendentemente que las películas contraíbles que comprenden una capa interna de barrera de PVDC y (co)poliésteres aromáticos, retienen el ajuste aun después de la refrigeración y muestran una pérdida de goteo reducida. Específicamente, el Solicitante ha encontrado que en los envases de carne es posible minimizar la pérdida de goteo usando las nuevas películas de envase de la presente invención dotadas con propiedades de contracción óptimas, en particular una tensión de contracción residual apropiada bajo condiciones
- 20 frías.

Adicionalmente, estas películas muestran muy buen procesamiento, a niveles de extrusión, orientación y conversión, y proporciona una apariencia de envase excelente y alta resistencia al abuso.

- Es por lo tanto un primero objeto de la presente invención, una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruida orientada biaxialmente que comprende al menos
- 25 una capa termosellable (a),
una capa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),
en la que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos,
al menos una capa interna de barrera de gas (c) que comprende cloruro de polivinilideno,
dicha película está caracterizada por

- 30 - A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, preferentemente a al menos 55%, más preferentemente a al menos 60% y
- B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², preferentemente al menos de 25 kg/cm², más preferentemente de 25 kg/cm² en cada una de las direcciones longitudinales y transversales y mayores a 30 kg/cm² en al menos una de las dos direcciones, y
- 35 - C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm² preferentemente al menos de 27 kg/cm², y más preferentemente al menos de 30 kg/cm².

Un segundo objeto de la presente invención es un artículo para envase en la forma de un tubo sin soldadura, en el que la capa termosellable es la capa más interna del tubo, o de un contenedor flexible, tal como un saco o una bolsa, que comprende una película de acuerdo a un primer objeto.

- 40 Un tercer objeto de la presente invención es un envase que comprende un artículo de acuerdo con el segundo objeto y un producto empacado en dicho artículo.

Un cuarto objeto de la presente invención es un procedimiento de manufactura de una película de acuerdo con el primero objeto de la presente invención.

- 45 Un quinto objeto de la presente invención es el uso de las películas de acuerdo con el primero objeto de la presente invención para productos empacados que gotean, preferentemente carne fresca o procesada.

Definiciones

Como se usa en la presente, el término “película” es inclusivo de redes de plástico, sin importar si es una película o una hoja o un tubo.

- 50 Como se usa en la presente, el término “capa interior” y “capa interna” se refieren a cualquier capa de película que tiene ambas de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

Como se usa en la presente, la frase “capa exterior” y “capa externa” se refiere a una capa de película que tiene únicamente una de sus superficies principales directamente adherida a otra capa de la película.

Como se usa en la presente, las frases “capa de sellado”, “capa sellante”, “capa termosellable”, y “capa sellable”, se refieren a una capa externa involucrada en el sellado de la película a sí misma, en particular a la misma capa de

sellado o a la otra capa externa de la misma película, a otra película, y/o a otro artículo el cual no es una película.

Como se usa en la presente, las palabras “capa unida” o “capa adhesiva” se refiere a cualquier capa de película interna que tiene el propósito primario de adherir dos capas unas a otras.

5 Como se usa en la presente, las frases “dirección longitudinal” y “dirección de máquina”, aquí abreviadas como “LD” o “MD”, se refieren a una dirección “a lo largo de la longitud” de la película, es decir, en la dirección de la película mientras que la película es formada durante la coextrusión.

Como se usa en la presente, la frase “dirección transversal” o “dirección en cruz”, aquí abreviadas como “TD”, se refieren a una dirección a través de la película, perpendicular a la máquina o en dirección longitudinal.

10 Como se usa en la presente, el término “extrusión” es usado con referencia al procedimiento de formar formas continuas forzando un material plástico fundido a través de un molde, seguido por enfriamiento o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través del molde, el material polimérico relativamente de alta viscosidad es generalmente alimentado en un tornillo rotatorio de paso variable, es decir, un extrusor, el cual fuerza el material polimérico a través del molde.

15 Como se usa en la presente, el término “coextrusión” se refiere al procedimiento de extrudir dos o más materiales a través un solo troquel con dos o más orificios arreglados de manera que los extruidos se unen y se sueldan juntos en una estructura laminar antes del enfriamiento, es decir, templado. El término “coextrusión” como se usa en la presente también incluye “recubrimiento de extrusión”.

20 Como se usa en la presente, el término “recubrimiento de extrusión” se refiere a los procedimientos por los cuales un “recubrimiento” de polímeros fundidos que comprenden una o más capas, es extrudido en un “sustrato” sólido con el fin de recubrir el sustrato con el recubrimiento de polímero fundido para unirse al sustrato y al recubrimiento juntos, de esta manera obteniendo una película completa.

Como se usa en la presente, los términos “coextrusión”, “coextrudido”, “recubrimiento de extrusión” y similares se refieren a procedimientos y películas multicapa que no se obtienen por únicamente laminación, es decir, mediante el pegado o la soldadura de redes preformadas.

25 Como se usa en la presente, el término “orientación” se refiere a “orientación en estado sólido” es decir al procedimiento de estiramiento de la película fundida llevado a cabo a una temperatura más alta que la T_g (temperaturas de transición del estado vítreo) de todas las resina que hacen las capas de la estructura y más bajas que la temperatura a la cual todas las capas de la estructura están en un estado fundido. La orientación en estado sólido puede ser monoaxial, transversal o, preferentemente, longitudinal o preferentemente biaxial.

30 Como se usa en la presente, las frases “relación de orientación” y “relación de estiramiento” se refieren al producto de multiplicación del grado en el cual el material de película plástica es expandido en las dos direcciones perpendiculares una a la otra, es decir, la dirección de la máquina y la dirección transversal. De esta manera, si una película ha sido orientada a tres veces su tamaño original en la dirección longitudinal (3:1) y tres veces su tamaño original en la dirección transversal (3:1), entonces la película en general tiene una proporción de orientación de 3x3 o 9:1.

35 Como se usa en la presente, las frases “termocontraíble”, “termocontracción”, y similares, se refieren a la tendencia de la película orientada en estado sólido a contraerse con la aplicación de calor, es decir, a contraerse al ser calentada, de manera que el tamaño de la película decrece mientras la película está en un estado descontrolado.

40 Como se usa en la presente, dicho término se refiere a películas orientadas en estados sólido con una contracción libre en ambas, la máquina y las direcciones transversales, como se mide por ASTM D 2732, de al menos 10%, preferentemente al menos 15%, y más preferentemente de al menos 20% a 85 °C.

Como se usa en la presente, “contracción libre total” significa un valor determinado por la adición del porcentaje de contracción libre en la dirección (longitudinal) de la máquina al porcentaje de contracción libre en la dirección transversal (en cruz). La contracción libre total está expresada como porcentaje (%).

45 Como se usa en la presente, el término “tensión de contracción máxima” se refiere al valor máximo de tensión desarrollado por las muestras de película sujetadas cuando se someten al ciclo calentamiento-enfriamiento de acuerdo con el procedimiento de prueba descrito bajo la presente sección experimental. La tensión de contracción máxima es aquí expresada como kg/cm². A manera de ejemplo, la figura 1 muestra el curso de la fuerza de contracción durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento; fuerza (g) y Temperatura (°C) como se reporta en el eje y y en el eje x, respectivamente.

50 Como se usa en la presente, el término “tensión residual de contracción fría” se refiere a la tensión de contracción que las películas muestran a la temperatura de 5 °C después de que el ciclo de calentamiento-enfriamiento es completado del procedimiento de prueba ha sido realizado como se describe bajo la presente sección experimental. La tensión residual de contracción fría es aquí expresada como kg/cm².

Como se usa en la presente, la frase "procedimiento de estabilidad" es intercambiable con el término "procesamiento" y se refiere a la estabilidad de la película durante los niveles de manufactura, extrusión, orientación y conversión.

5 Como se usa en la presente, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, y es inclusivo de homopolímeros y copolímeros.

Como se usa en la presente, el término "homopolímero" es usado con referencia a un polímero resultante de la polimerización de un solo tipo de monómero, es decir, un polímero consiste esencialmente de un solo tipo de polímero, es decir, una unidad de repetición.

10 Como se usa en la presente, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos tipos deferentes de monómeros. Por ejemplo, el término "copolímero" incluye el producto de reacción de copolimerización de etileno y una alfa olefina, tal como 1-hexano. Cuando se usa en término genéricos el término "copolímero" es también inclusivo de, por ejemplo, terpolímeros. El término "copolímero" es también inclusivo de copolímeros al azar, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

15 Como se usa en la presente, la frase "polímero heterógeno" o "polímero obtenible por catálisis heterogénea" se refiere a los productos de reacción de polimerización de una variación relativamente amplia en el peso molecular y una variación relativamente amplia en la distribución de la composición, es decir, polímeros típicos preparados, por ejemplo, usando una catálisis convencional Ziegler-Natta, por ejemplo, haluros de metal activados por una catálisis organometálica, es decir, cloruro de titanio, opcionalmente conteniendo cloruro de magnesio, complejoado con trialquil aluminio y puede ser encontrado en patentes tales como la Patente US No. 4,302,565 de Goeke y col. y la Patente US No. 4,302,566 de Karol, y col. Copolímeros heterogéneos catalizados de etileno y una -olefina puede incluir polietilenos lineales de baja densidad, polietilenos de muy baja densidad y polietilenos de ultra baja densidad. Algunos copolímeros de este tipo están disponibles de, por ejemplo, The Dow Chemical Company, de Midland, MichiGan, Estados Unidos, y vendidos bajo la marca resinas DOWLEX.

25 Como se usa en la presente, la frase "polímero homogéneo" o "polímero obtenido por una catálisis homogénea" se refiere a los productos de reacción de polimerización de una distribución de peso molecular relativamente estrecho y una distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, en que los polímeros homogéneos exhiben una secuencia relativamente pareja de comonómeros dentro de una cadena, un reflejo de la distribución de secuencia en todas las cadenas, y una similitud de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Este término incluye aquellos polímeros homogéneos preparados usando metalocenos, u otro catalizador del tipo de sitio único, así como aquellos polímeros homogéneos que se obtienen usando catalizadores Ziegler Natta en condiciones de catálisis homogénea.

35 La copolimerización de etileno y alfa olefinas bajo una catálisis homogénea, por ejemplo, copolimerización con sistemas de catálisis de metalocenos los cuales incluyen catalizadores de geometría limitada, es decir, complejos de metales de transición monociclopentadienilos se describen en la Patente US No. 5,026,798 de Canich. Los copolímeros homogéneos de etileno/alfa olefina (E/AO) pueden incluir copolímeros modificados o no modificados de etileno/alfa olefina que tienen una cadena larga ramificada (8 a 20 átomos de carbono pendientes) comonómeros de alfa olefinas disponibles de The Dow Chemical Company, conocidas como resinas AFFINITY y ATTANE, copolímeros lineales TAFMER obtenibles de Mitsui Petrochemical Corporation de Tokio, Japón, y copolímeros de etileno/-olefina modificados o no modificados que tienen un comonómero de -olefina de cadena corta ramificado (de 3 a 6 átomos de carbono pendientes) conocidos como resinas EXACT obtenibles de ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas, Estados Unidos.

45 Como se usa en la presente, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada, la cual puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, incluidas en el término poliolefina están los homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de un comonómero de olefina y no olefínico copolimerizable con la olefina, tales como monómeros de vinilo, polímeros modificados del mismo, y similares. Ejemplos específicos incluyen homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, etilen alfa olefina los cuales con copolímeros de etileno con una o más olefinas (alfa olefinas) tales como buteno-1, hexano-1, °Cteno-1, o similares como un comonómero, y similares, copolímero de propilen-alfa-olefina, copolímero de buteno-alfa-olefina, copolímero de etileno éster insaturado, copolímero de ácido de etileno insaturado, copolímero de buteno-alfa-olefina, copolímero de éster de etileno insaturado, copolímero de ácido de etileno insaturado, (por ejemplo, copolímero de etilen-etil acrilato, copolímero de etilen butil acrilato, copolímero de etilen metil acrilato, copolímero de ácido etilen acrílico, y copolímero de ácido etilen metacrílico), copolímero de acetato de etilen-vinilo, resina ionómero, polimetilepentano, etc.

55 Como se usa en la presente, el término "ionómero" se refiere a los productos de la polimerización de etileno con un ácido orgánico insaturado, y opcionalmente también con un ácido orgánico insaturado (C₁-C₄) alquil éster, parcialmente neutralizado con un ion metal mono o divalente, tal como litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y zinc. Ácidos orgánicos insaturados típicos son ácido acrílico y ácido metacrílico los cuales son térmicamente estables y comercialmente disponibles. Los ácidos orgánicos insaturados (C₁-C₄) alquil ésteres son típicamente ésteres de

(met)acrilato, por ejemplo, metilacrilato e isobutil acrilato. Las mezclas de más de uno de los comonómeros de ácidos orgánicos insaturados y/o más de uno de los monómeros de ácidos orgánicos insaturados (C₁-C₄) alquil ésteres pueden también ser usados en la preparación del ionómero.

5 Como se usa en la presente, la frase "polímero modificado", así como frases más específicas tales como "copolímero etileno modificado/acetato de vinilo", y "poliolefina modificada" se refieren a dichos polímeros que tienen una funcionalidad anhídrida, como se definió inmediatamente arriba, injertados en el mismo y/o copolimerizados con el mismo y/o mezclados con el mismo. Preferentemente, dichos polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrida injertada en o polimerizada en el mismo, opuesto a meramente mezclados en el mismo. Como se usa en la presente, el término "modificado" se refiere a un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de una funcionalidad anhídrida, tal como un anhídrido de ácido maléico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido iatacónico, ácido fumárico, etc., ya sea injertados en el polímero, copolimerizados con un polímero, o mezclados con uno o más polímeros, y también es inclusivo de derivados de dichas funcionalidades, tales como ácidos, ésteres, y sales de metal derivadas del mismo. Como se usa en la presente, la frase "polímero conteniendo anhídrido" y "polímero modificado con anhídrido", se refieren a uno o más de los siguientes: (1) polímeros obtenidos copolimerizando un monómero que contiene anhídrido con un segundo monómero diferente, y (2) copolímeros injertados con anhídrido, y (3) una mezcla de un polímero y un compuesto que contiene anhídrido.

20 Como se usa en la presente, la frase "copolímero etileno-alfa-olefina" se refiere polímeros heterogéneos y homogéneos, tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente 0,900 g/cm³ a aproximadamente 0,930 g/cm³, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente 0,930 g/cm³ a aproximadamente 0,945 g/cm³, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE) con una densidad más baja de aproximadamente 0,915 g/cm³, típicamente en el rango de 0,868 a 0,915 g/cm³, y tal como resinas homogéneas catalizadas con metaloceno EXACT® y EXCEED® obtenibles de Exxon, resinas de sitio único AFFINITY® obtenidas de Dow, y resinas de copolímero etileno-alfa-olefina homogéneo TAFMER® obtenible de Mitsui. Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de (C₄-C₁₀) alfa olefina tal como buteno-1, hexeno-1, °Cteno-1, etc. en los cuales las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadenas laterales o estructuras reticuladas.

30 Como se usa en la presente, los términos que identifican a los polímeros, tales como "poliamida", "poliéster", "poliuretano", etc. son inclusivos de no solo polímeros que comprenden unidades repetidoras derivadas de los monómeros conocidos para polimerizar para formar un polímero del tipo nombrado, pero también son inclusivas de comonómeros, derivados, etc. los cuales pueden copolimerizarse con monómeros conocidos para polimerizar para producir el polímero nombrado. Por ejemplo, el término "poliamida" abarca ambos polímeros que comprenden unidades repetidoras derivadas de monómeros, tales como, caprolactama, la cual polimeriza para formar una poliamida, así como copolímeros derivados de la copolimerización de carpactama con un comonómero el cual cuando es polimerizado solo no resulta en la formación de una poliamida. Aún más, los términos identificando polímeros también son inclusivos de mezclas, uniones, etc. de dichos polímeros con otros polímeros de diferente tipo.

40 Como se usa en la presente, el término "poliamida" se refiere a polímeros de alto peso molecular que tienen enlaces amídicos a lo largo de la cadena molecular, y se refiere más específicamente a poliamidas sintéticas tales como náilon. Dicho término abarca ambas homopoliamidas y co-(o ter-) poliamidas. También específicamente incluye poliamidas o copoliamidas alifáticas, poliamidas o copoliamidas aromáticas, y poliamidas o copoliamidas parcialmente aromáticas, modificaciones de las mismas y mezclas de las mismas. Las homopoliamidas son derivadas de la polimerización de un solo tipo de monómero que comprende ambas las funciones químicas las cuales son típicas de las poliamidas, es decir, grupos amino y ácidos, tales como monómeros siendo típicamente lactamas o aminoácidos, de la policondensación de dos tipos de monómeros polifuncionales, es decir, poliamidas con ácidos polibásicos. Las co-, ter-, y multi poliamidas son derivadas de la copolimerización de monómeros precursores de al menos dos (tres o más) poliamidas diferentes. Como un ejemplo en la preparación de las copoliamidas, dos lactamas diferentes pueden emplearse, o dos tipos de poliaminas o poliácidos, o una lactama en un lado y una poliamina y un poliácido en el otro lado. Los polímeros de ejemplo son poliamida 6, poliamida 6/9, poliamida 6/10, poliamida 6/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6/12, poliamida 6/66, poliamida 66/6/10, modificaciones de las mismas y mezclas de las mismas. Dicho término también incluye poliamidas cristalinas o parcialmente cristalinas, aromáticas o parcialmente aromáticas.

55 Como se usa en la presente, la frase "poliamida amorfa" se refiere a poliamidas o náilon con una ausencia de un arreglo de moléculas o subunidades de moléculas tridimensionales regulares que se extienden sobre distancias, las cuales son grandes con relación a dimensiones atómicas. Sin embargo, la regularidad de las estructuras existe en una escala local. Ver, "Amorphous Polymers", en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2da Ed., pg. 789-842 (J. Wiley & Sons, Inc. 1985). Este documento tiene un Número de Tarjeta de Catálogo de la Librería del Congreso de 84-19713. En particular, el término "poliamida amorfa" se refiere a un material reconocido por aquel experto en el arte de calorimetría diferencia de barrido (DSC) teniendo un punto de fusión no medible (menos de 0,5 cal/g) o ningún calor de fusión como es medido por DSC usando ASTM 3417-83. Dichos náilon incluyen aquellos náilon amorfos preparados para reacciones de polimerización por condensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, una diamina alifática es combinada con un ácido dicarboxílico aromático, o una diamina

aromática es combinada con un ácido dicarboxílico alifático para dar náilonas amorfas adecuadas.

5 Como se usa en la presente, el término "poliéster" se refiere a homopolímeros o copolímeros (también conocidos como "copoliésteres") que tienen un enlace éster entre unidades de monómero las cuales pueden ser formadas, por ejemplo, por reacciones de polimerización por condensación de lactonas o por polimerización de ácidos dicarboxílicos y glicoles. Con el término "(co)poliésteres" ambos, homo y copolímeros se pretenden.

Como se usa en la presente, el término "poliéster aromático" se refiere a homopolímeros o copolímeros (también conocidos como "copoliésteres") que tienen un enlace éster entre uno o más ácidos aromáticos dicarboxílicos que son aromáticos o alquilsustituídos y uno o más glicoles. El término "(co)poliésteres" se refiere a ambos homo- y copolímeros.

10 Como se usa en la presente, el término "adherido" es inclusivo de películas las cuales están directamente adheridas unas a otras usando medios termosellantes u otros medios, así como películas las cuales están adheridas unas a otras usando un adhesivo el cual está entre dos películas.

Como se usa en la presente, la frase "directamente adherido", como se aplica a dos capas, es definido como la adhesión de la capa sujeto a la capa objeto, sin una capa de unión, adhesiva, u otra capa en medio.

15 En contraste, como se usa en la presente, la palabra "en medio/entre", como se aplica a una capa expresada como estando entre dos otras capas especificadas, incluye ambas, adherencia directa de la capa sujeto a las otras dos capas de las que está en medio, así como una falta de adherencia directa a ya sea o ambas de las otras dos capas de las que la capa sujeto está en medio, es decir, una o más capas adicionales pueden ser impuestas entre la capa sujeto y uno o más de las capas de las que la capa sujeto está en medio.

20 Como se usa en la presente, el término "barrera de gas" cuando se refiere a una capa, a una resina contenida en dicha capa, o a una estructura general, se refiere a la propiedad de la capa, resina o estructura, a limitar a un cierto punto el paso de los gases a través de sí misma.

25 Cuando se refiere a una capa o a una estructura general, el término "barrera de gas" es usado en la presente para identificar las capas o estructuras caracterizadas por una Proporción de Transmisión de Oxígeno (evaluada a 23 °C y 0% R.H de acuerdo con ASTM D-3985) de menos de 500 cm³/m².día.atm, preferentemente por debajo de 100 cm³/m².día.atm, aún más preferentemente más bajo que 50 cm³/m².día.atm.

Como se usa en la presente, el término "PVDC" se refiere a homopolímeros o copolímeros de cloruro de vinilideno.

Un copolímero PVDC, comprende una cantidad mayor de cloruro de vinilideno y una cantidad menor de uno o más comonomeros. Una cantidad mayor está definida como una de más de 50%.

30 Como se usa en la presente, la frase "contenedor flexible" es inclusiva de bolsas de sellado de extremo, bolsas de sellado lateral, bolsas de sellado en L, bolsas de sellado en U (también referida como "bolsillos"), bolsas con fuelles, tubos cosidos en el lado posterior, y cubiertas sin costuras.

35 Como se usa en la presente, la frase "un artículo para envase en la forma de un tubo sin costuras" se relaciona con un tubo carente de cualquier sello el cual es generalmente hecho de una película multicapa (co)extruída a través de un troquel redondo, opcionalmente orientado, en el que la capa termosellable a) es la capa más interna del tubo.

Como se usa en la presente, el término "envase" es inclusivo de envases hechos de dichos artículos, es decir, contenedores o tubos, colocando un producto en el artículo y sellando el artículo de manera que el producto es sustancialmente rodeado por la película multicapa termocontraíble de la cual el contenedor de envase está hecho.

40 Como se usa en la presente, el término "bolsa" se refiere a un contenedor de envase que tiene una abertura superior, extremos de lado, y un extremo inferior. El término "bolsa" abarca bolsas planas, bolsillos, cubiertas (cubiertas sin costuras y cubiertas sin costuras posteriores, incluyendo cubiertas selladas por la solapa, cubiertas selladas por la aleta, y cubiertas sin costuras posteriores selladas por la parte posterior que tiene una cinta de costura posterior en la misma). Se describen varias configuraciones de cubiertas en la patente US 6.764.729 y varias configuraciones de bolsas, incluyendo bolsas selladas en L, bolsas sin costuras posteriores, y bolsas selladas en U (también referidas como bolsillos), se describen en la patente US 6.790.468.

Como se usa en la presente, el término "productos de grasa" significa productos que liberan gotas de exudados.

Como se usa en la presente, los términos "troqueles de extrusión convencionales o tradicionales" se refiere a troqueles de extrusión los cuales no están adecuadamente modificados (aislados) para permitir la extrusión simultánea de PVDC y polímeros de alto punto de fusión.

50 A menos que se establezca lo contrario, todos los porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende al menos

una capa termosellable (a),

5 una capa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),

en la que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos,

al menos una capa interna de barrera de gas (c) que comprende cloruro de polivinilideno,

dicha película está caracterizada por

- 10 - A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, preferentemente a al menos 55%, más preferentemente a al menos 60% y
- B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², preferentemente al menos de 25 kg/cm², más preferentemente de 25 kg/cm² en cada una de las direcciones longitudinales y transversales y mayores a 30 kg/cm² en al menos una de las dos direcciones, y
- 15 - C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm² preferentemente al menos de 27 kg/cm², y más preferentemente al menos de 30 kg/cm².

Las películas de la invención están caracterizadas por una o más de las siguientes características, tomadas solas o en combinación.

En una modalidad, las películas de la presente invención no comprenden ninguna capa de resistencia al abuso d), como se define en la presente.

20 En otra modalidad, las películas de la presente invención comprenden

una capa termosellable externa (a),

una capa externa (b),

en las que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos,

al menos una capa de barrera de gas interno (c) que comprende cloruro de polivinilideno, y

25 al menos una capa interna resistente al abuso (d).

En otra modalidad, las películas de la presente invención comprenden

una capa termosellable externa (a),

una capa externa (b),

en las que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos,

30 al menos una capa de barrera de gas interno (c) que comprende cloruro de polivinilideno, y

al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d'').

En otra modalidad, las películas de la presente invención comprenden

una capa termosellable externa (a),

una capa externa (b),

35 en las que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos,

al menos una capa de barrera de gas interno (c) que comprende cloruro de polivinilideno,

al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d''),

al menos una capa interna adicional (e), y

opcionalmente al menos una capa de unión interna adicional (f).

40 La al menos una capa de barrera de gas interna (c) de las presentes películas comprende al menos 70%, al menos

80%, al menos 90%, al menos 95% de cloruro de polivinilideno, preferentemente consiste de cloruro de

polivinilideno. Con el cloruro de polivinilideno se entienden, homopolímeros de cloruro de polivinilideno o sus

copolímeros con otros monómeros apropiados en una cantidad menor. Los polímeros preferidos para la capa PVDC

son copolímeros PVDC. Especialmente los copolímeros preferidos son copolímeros cloruro de vinilideno-metil

45 acrilato, copolímeros cloruro de vinilideno-cloruro de vinilo, copolímeros cloruro de vinilideno-acrilonitrilo y

terpolímeros cloruro de vinilideno-metilacrilato-cloruro de vinilo.

Preferentemente, las presentes películas comprenden únicamente una capa de barrera de gas interna (c) que

comprende cloruro de polivinilideno.

En una modalidad preferida, las películas de la presente invención comprenden además al menos una capa

50 resistente al abuso (d), dicha capa resistente al abuso (d) comprende poliamidas, preferentemente una mezcla de

pliamidas alifáticas y aromáticas, tales como PA6/66 con PA61/6T. Preferentemente, dicha capa resistente al abuso

(d) consiste de dicha mezcla. Preferentemente dicha capa resistente al abuso (d) está interpuesta entre la capa

termosellable (a) y la capa (b). Preferentemente dicha capa (b) es la capa más exterior.

Preferentemente, la cantidad total de poliamidas en toda la película está entre 10% y 55%, preferentemente entre

55 15% y 50%, más preferentemente entre 20% y 50%, y aún más preferentemente entre 20% y 45% en peso.

En una modalidad preferida, cuando ambas capas (d') y (d'') están presentes, tienen la misma composición: en una

modalidad preferida comprenden al menos una poliamida, preferentemente una mezcla de poliamidas alifáticas y

aromáticas.

Preferentemente, en dicha mezcla el porcentaje de dichas poliamidas alifáticas es al menos 70%, al menos 80% en peso. Más preferentemente, en dicha mezcla el contenido de poliamidas alifáticas está entre 70% y 97%, más preferentemente entre 85% y 95%, y el contenido de poliamida aromática está entre 3% y 30%, más preferentemente entre 5% y 15%.

5 Preferentemente dichas capas (d') y (d'') consisten de dicha mezcla.

Preferentemente el porcentaje en peso de la suma de las resinas poliamida de las capas (d') y (d'') en toda la película está comprendido entre 10% y 55%, preferentemente entre 15% y 50%, más preferentemente entre 20% y 50%, aún más preferentemente entre 20% y 45% en peso.

10 Más preferentemente en esta modalidad las capas (d') y (d'') están posicionadas, respectivamente, entre la capa termosellable exterior (a) y la capa de barrera de gas PVDC interna (c), y entre la capa de barrera de gas PVDC interna (c) y la capa externa (b).

En este caso, la capa (d'') actúa como una capa de aislamiento, durante el recubrimiento del sustrato, de esta manera protegiendo la capa termodegradable PVDC del calentamiento excesivo de la capa de (co)poliéster aromático externa fundida (b).

15 En una modalidad, una o más capas además están interpuestas entre la al menos una capa interna PVDC (c) y la capa de (co)poliéster aromática (b), el espesor total de dicha capa interpuesta es al menos 10%, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% del espesor total de la película.

Dichas una o más capas además son preferentemente seleccionadas de entre las capas resistentes al abuso d), la adicional e) y la de unión f), las cuales están definidas en la presente, a continuación.

20 En caso de que la presente película incluya más de una capa de barrera de gas interna que comprende PVDC, dicha una o más capas adicionales son preferentemente interpuestas entre la capa de (co)poliéster aromático (b) y a cada una de las capas de barrera PVDC adyacentes.

Las películas de acuerdo con un primer objeto de la presente invención y a las modalidades descritas anteriormente, son caracterizadas por las siguientes propiedades de contracción A), B) y C):

- 25 A) un total de contracción libre a 85 °C
de al menos 45%, o
de al menos 55%, o
de al menos 60%, y
- 30 B) una tensión máxima de contracción
de al menos 20 kg/cm² en cada uno de LD y TD, o
de al menos 25 kg/cm² en cada uno de LD y TD, o
de al menos 25 kg/cm² en cada uno de LD y TD y mayor a 30 kg/cm² en al menos uno de LD y TD, y
- 35 C) una tensión residual de contracción a 5 °C en cada uno de LD y TD
al menos de 25 kg/cm², o
al menos de 27 kg/cm², o
al menos de 30 kg/cm².

Particularmente modalidades preferidas de las películas de la presente invención son caracterizadas por las siguientes propiedades de contracción A), B) y C):

- 40 A) una contracción libre total de al menos 55% a 85 °C,
B) una tensión de contracción máxima de al menos 25 kg/cm² en cada uno de LD y TD, y
C) una tensión de contracción residual en cada uno de LD y TD de al menos 27 kg/cm² a 5 °C,

Modalidades más preferidas de las películas de la presente invención están caracterizadas por las siguientes propiedades de contracción A), B) y C):

- 45 A) una contracción libre total de al menos 60% a 85 °C,
B) una tensión de contracción máxima de al menos 25 kg/cm² en cada uno de LD y TD y más alta de 30 kg/cm² en al menos una de LD y TD, y
C) una tensión de contracción residual en cada uno de LD y TD de al menos 30 kg/cm² a 5 °C.

50 Las películas de envase de acuerdo con el primero objeto de la presente invención proporcionan envases ajustados cuando se contraen alrededor del producto a ser empacado, mantienen el ajuste original durante el manejo y almacenamiento del envase y bajo condiciones frías, ventajosamente disminuyendo la pérdida de goteo, especialmente en el caso de envase de carenes. Las propiedades de contracción mostradas por las presentes películas son principalmente debido a la presencia de ciertos polímeros, preferentemente en cantidades específicas y posiciones preferidas dentro de la estructura, como se define mejor a continuación, pero pueden ser además hecha a la medida del producto a ser empacado y sus dimensiones, por ejemplo cambiando la temperatura de

orientación como es conocido para una persona experta en el arte.

El espesor total de la película multicapa es generalmente no mayor a 250 micrones y puede ser seleccionada dependiendo del producto a ser empacado y al procedimiento de envase. El espesor total de la película es preferentemente de 10 a 150 micrones, más preferentemente de 20 a 120 micrones, aún más preferentemente de 30 a 100 micrones.

Los números de capas de las películas de acuerdo con la presente invención es generalmente comprendido entre 3 y 50, preferentemente entre 5 y 35, más preferentemente entre 7 y 20, aún más preferentemente menor a 20. En la modalidad preferida, los números de capa de las películas de acuerdo con la presente invención están comprendidos entre 6 y 15, aún más preferentemente entre 7 y 12.

10 Las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprenden una primera capa termosellable externa (a).

La capa termosellable (a) comprende uno o más polímeros descritos en los siguientes párrafos. Preferentemente, comprende más de 50%, 70%, 80%, 90%, 95% en peso con respecto a la misma capa, más preferentemente sustancialmente consiste de uno o más de dichos polímeros.

15 El polímero para la capa termosellable es típicamente seleccionado de entre copolímeros de etilen-acetato de vinilo (EVA), copolímeros lineales de etilen alfa olefinas homogéneos o heterogéneos, copolímeros de polipropileno (PP), copolímeros de estileno-propileno (EPC), ionómeros, y mezclas de dos o más de estas resinas.

Como se usa en la presente, el término "EVA" se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo. La unidad de monómero de acetato de vinilo puede ser representada por la fórmula general: $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2]$.

20 El EVA es un copolímero formado por monómeros de etileno y acetato de vinilo en el que las unidades de etileno están presentes en una cantidad mayor y las unidades del acetato de vinilo están presentes en una cantidad menor. La cantidad típica de acetato de vinilo puede estar en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 20%.

Particularmente, el polímero preferido para la capa termosellable son materiales heterogéneos como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente $0,910 \text{ g/cm}^3$ a aproximadamente $0,930 \text{ g/cm}^3$, un polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente $0,930 \text{ g/cm}^3$ a aproximadamente $0,945 \text{ g/cm}^3$, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (ULDPE y VLDPE) con una densidad más baja de aproximadamente $0,915 \text{ g/cm}^3$, polímeros homogéneos tales como resinas homogéneas catalizadas con metalloceno EXACT® y EXCEED® obtenibles por Exxon, resinas de sitio único AFFINITY® obtenidas de Dow, QUEO por Borealis, resinas homogéneas de copolímero etilen alfa olefinas TAFMER® obtenibles de Mitsui. Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de seleccionados de (C₄-C₁₀) alfa olefina tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc. en los cuales las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadenas laterales o estructuras reticuladas.

Estos polímeros pueden ser ventajosamente mezclados en varios porcentajes para hacer a la medida las propiedades de sellado de las películas dependiendo de su uso en envasamiento, así como conocidas para aquellos expertos en el arte.

Las mezclas comprenden polímeros VLDPE, por ejemplo AFFINITY PL 1281G1 y AFFINITY POL 1845G o QUEO 1007, son particularmente preferidos.

En la modalidad más preferida, la capa sellable (a) consiste de una mezcla entre dos resinas VLDPE.

40 En general, las resinas preferidas para la capa termosellable (a) tienen una temperatura de inicio de sello más baja de 110 °C, más preferentemente una temperatura de inicio de sello más baja a 105 °C, y aún más preferentemente una temperatura de inicio de sellado más baja que 100 °C.

El termosellado de la película de la presente invención puede tener un espesor típico comprado con el rango de 2 a 30 micrones, preferentemente de 3 a 25 micrones, y más preferentemente de 4 a 20 micrones.

45 Las películas de la presente invención además comprenden una capa (b), la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a).

La capa (b) comprende uno o más poliésteres o copoliésteres aromáticos, aquí (co)poliésteres, preferentemente en una cantidad mayor a 50%, 70%, 80%, 90%, 95% en peso con respecto a el mismo peso de la capa, opcionalmente mezclada con una cantidad menor de poliésteres alifáticos. Más preferentemente, la capa (b) sustancialmente consiste de uno o más (co)poliésteres aromáticos.

Dichos (co)poliésteres aromáticos son preferentemente caracterizados por un punto de fusión más alto que 225 °C, más alto que 230 °C, más alto que 235 °C.

Se ha encontrado que la resina de poliéster aromática junto con el procedimiento de manufactura son importantes para obtener la combinación de contracción libre, tensión de contracción máxima y tensión de contracción residual de acuerdo con un primero objeto de la presente invención.

5 Preferentemente, el porcentaje en peso de los (co)poliésteres en toda la película está en el rango de 3 a 60%, preferentemente de 5 a 50%, preferentemente de 10 a 40%, y más preferentemente de 15 a 40%, de 20 a 40%.

Preferentemente, el porcentaje en peso de los (co)poliésteres aromáticos en la película completa es al menos 3%, al menos 5%, al menos 10%, al menos 12%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 25%.

Preferentemente, la capa (b) es la única capa de la presente película multicapa que comprende (co)poliésteres aromáticos.

10 La capa b) puede ser una capa interna de la capa más exterior de la película de acuerdo con un primer objeto de la presente invención. Preferentemente, la capa (b) es la segunda capa más exterior de la presente película multicapa.

Preferentemente, la capa (b) es la segunda capa más exterior de la presente película multicapa y es la única capa que comprende (co)poliésteres aromáticos.

15 En una modalidad preferida, los (co)poliésteres aromáticos están presentes en la capa externa (b) únicamente. En dicho caso, el porcentaje en peso de los (co)poliésteres aromáticos en dicha capa externa (b), con respecto al peso total de la película, es al menos 3%, al menos 5%, al menos 10%, al menos 12%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 25%. Preferentemente, está en el rango de 3 a 60%, preferentemente de 5 a 50%, preferentemente de 10 a 40%, de 12 a 40%, de 15 a 40%, de 20 a 40%, de 25 a 40%.

20 La capa (b) puede tener un espesor típico comprendido dentro del rango de 1,5 a 35 micrones, preferentemente de 3 a 30 micrones, y más preferentemente de 4 a 25 micrones.

En la modalidad preferida de acuerdo con el primer objeto de la presente invención, la capa b) es la capa más exterior de la película.

25 Como se usa en la presente, el término "(co)poliéster aromático" se refiere a homopolímeros o copolímeros que tienen un enlace éster entre unidades de monómeros las cuales pueden formarse, por ejemplo, por reacciones de polimerización de condensación entre uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más glicoles. El ácido dicarboxílico puede ser aromático o aromático alquilo sustituido, por ejemplo, varios isómeros de ácido ftálico (es decir, ácido ortoftálico), tal como ácido isoftálico (es decir, ácido metaftálico), y ácido tereftálico (es decir, ácido paraftálico), así como ácido naftálico. Ejemplos específicos de ácidos aromáticos alquilo sustituidos – aquí también llamados poliésteres aromáticos – incluyen los varios isómeros de ácido dimetilftálico, tales como ácido dimetilisoftálico, ácido dimetilortoftálico, ácido dimetilterftálico, los varios isómeros de ácido dietilftálico, tal como ácido dietilisoftálico, ácido dietilortoftálico, los varios isómeros de ácido dimetilnaftálico, tal como ácido 2,6-dimetilnaftálico y 2,5-dimetilnaftálico, y los varios isómeros de ácido dietilnaftálico. El ácido dicarboxílico puede alternativamente ser ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA). Los glicoles pueden ser de cadena recta o ramificada. Ejemplos específicos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butandiol, neopentilglicol y similares. Los glicoles incluyen glicoles modificados tales como 1,4-ciclohexano dimetanol.

30

35

Los poliésteres aromáticos adecuados incluyen poli(etileno 2,6-naftalato), poli(butileno tereftalato), poli(etileno tereftalato), y copolíesteres obtenidos por la reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más alcoholes dihidroxilo, tales como PETG el cual es un copolíester amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, y sus mezclas.

40 En el caso de mezclas de (co)poliésteres, los (co)poliésteres aromáticos tienen puntos de fusión más altos que 225 °C, 230 °C, 235 °C está presente en una cantidad mayor, a saber en una cantidad mayor a 50%, preferentemente mayor a 70%, más preferentemente mayor a 80%, 90% en peso.

Los (co)poliésteres aromáticos son polietileno tereftalatos (PETs) que tienen puntos de fusión mayores a 225 °C, mayores a 230 °C, mayores a 235 °C.

45 Particularmente poliésteres preferidos con resinas de PET poliéster provistas por resinas de poliéster Artenius o Ramapet por Indorama o Eastman.

El (co)poliéster aromático en la capa b) de las presentes películas pueden comprender cualquiera de los poliésteres de arriba ya sea solos o en mezcla.

50 En una modalidad preferida, la capa de (co)poliéster aromática (b) consiste de una resina de poliéster aromático sola, siendo preferido el PET Ramapet N 180 y Rampet N1 por Indorama.

Más de una capa de (co)poliéster aromático (b) puede estar presente en las películas de acuerdo con un primer objeto de la presente invención.

Las películas de la presente invención son caracterizadas por un contenido total de poliamidas – si están presentes – y (co)poliésteres aromáticos, expresados como la suma del porcentaje en peso de las poliamidas y los (co)poliésteres aromáticos, preferentemente entre 30% y 80%, más preferentemente entre 40% y 70%, aún más preferentemente entre 45% y 65%.

- 5 Las películas de la presente invención comprenden al menos una capa de barrera de oxígeno interna c) que comprende cloruro de polivinilideno.

El PVDC preferente comprende un estabilizador térmico (es decir, un limpiador HCl, por ejemplo, aceite de soya epoxidilado) y un apoyo de procesamiento de lubricante, por ejemplo, comprende uno o más acrilatos.

- 10 El cloruro de polivinilideno (PVDC) incluye copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero etilénicamente insaturado puede ser usado en una proporción de 2 a 40% en peso, preferentemente de 4 a 35% en peso, del PVDC resultante. Los ejemplos del monómero monoetilénicamente insaturado puede incluir cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilonitrilo. El copolímero de cloruro de vinilideno puede ser también un terpolímero. Es particularmente preferido usar un copolímero con un cloruro de vinilo o un metacrilato de C₁-C₈ alquilo, tal como metilacrilato, etilacrilato o metilmetacrilato, como los comonómeros. Es también posible el usar una mezcla de diferentes PVDC tales como por ejemplo, una mezcla del copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo con el copolímero de cloruro de vinilideno con metilacrilato. Las mezclas de PVDC y policarolactonas (como aquellas descritas en la patente EP 2064056 B1, ejemplos 1 a 7) también son posibles y particularmente útiles para productos alimenticios que respiran tales como quesos. El PVDC puede contener aditivos apropiados como los conocidos en el arte, es decir, estabilizadores, antioxidantes, plastificadores, limpiadores de ácido clorhídrico, etc. que pueden agregarse por razones de procedimiento y/o para controlar las propiedades de barrera de gas de la resina. El PVDC particularmente preferido es IXAN PV910 provisto por Solvin y SARAN 806 por Dow.

- 25 Preferentemente, la capa de barrera comprende al menos 70%, más preferentemente al menos 80%, 90%, 95% del PVDC.

En la modalidad más preferida, la capa de barrera c) consiste de PVDC. Con el término “consiste de” se pretende un porcentaje de peso mayor a 98%.

La capa de barrera tiene típicamente un espesor de 0,1 a 30 μm, preferentemente de 0,2 a 20 μm, más preferentemente de 0,5 a 10 μm, aún más preferentemente de 1 a 8 μm.

- 30 Una vez que la barrera de gas PVDC ha sido seleccionada, su espesor se establecerá para proporcionar la proporción de transmisión de oxígeno deseada (OTR). Películas de alta barrera tendrán una OTR (evaluada a 23 °C y 0% R.H de acuerdo con ASTM D-3985) por debajo de 100 cm³/m².día.atm, y preferentemente por debajo de 80 cm³/m².día.atm y será particularmente apropiada para envase de carne, incluyendo carne roja fresca y carne procesada. La OTR más alta para películas de baja barrera será preferida para envases, por ejemplo, para la mayoría de los quesos en la que la OTR generalmente es de aproximadamente 100 a 500 cm³/m².día.atm son preferidas y de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 cm³/m².día.atm son mayormente preferidas.

- 35 Los procedimientos de manufacturas de la presente – en los cuales la capa PVDC está colocada dentro del sustrato y las capas de poliésteres aromáticos de alto punto de fusión en el recubrimiento son, preferentes, en los cuales una pila gruesa de capas interpuestas es provista entre el PVDC y las capas de (co)poliéster aromático – son particularmente ventajosos en el caso de medio – películas de baja barrera que comprenden capas delgadas de PVDC, las cuales serán aún más dañadas por el calor.

Las películas de la presente invención pueden además comprender una o más capas resistentes al abuso d).

La capa d) es posicionada como capa interna. Preferentemente, la capa d) es posicionada entre la capa sellante a) y la capa de barrera c).

- 45 La capa resistente al abuso d) típicamente tiene un espesor de 1 a 30 μm, preferentemente de 2 a 25 μm, más preferentemente de 3 a 20 μm, aún más preferentemente de 5 a 15 μm.

Con el fin de proporcionar resistencia al abuso, las resinas contenidas en la capa d) pueden ser seleccionadas de entre el grupo que consiste de (co)poliésteres y polímeros basados en estireno. Las mezclas de dichas clases de resinas pueden ser usadas.

- 50 Los homopolímeros poliamida de la capa d) útiles, incluyen nailon 6 (policaprolactama), nailon 11 (poliundecanolactama), nailon 12 (polilaurilactama), y similares. Otros homopolímeros de poliamida útiles también incluyen nailon 4,2 (polietetrametileno etilendiamida), nailon 4,6 (politetrametilen adipamida), nailon 6,6 (polihexametilen adipamida), nailon 6,9 (polihexametilen azelamida), nailon 6,10 (polihexametilen sebacamida), nailon 6,12 (polihexametilen dodecanodiamida), nailon 7,7 (poliheptametilen pimelamida), nailon 8,8 (polioctametilen suberamida), nailon 9,9 (polinonametilen azelamida), nailon 10,9 (polidecametilen azelamida), nailon 12,12 (polidodecametilen dodecanodiamida), y los similares.

- 55

- Los copolímeros de poliamida útiles para la capa d) incluyen copolímero de nailon 6,6/6 (copolímero de polihexametilen adipamida/caprolactama), copolímero de nailon 6/6,6 (copolímero de policaprolactama/hexametileno adipamida), copolímero de nailon 6,2/6,2 (copolímero de polihexametileno etilendiamida/hexametileno etilendiamida), copolímero de nailon 6,6/6,9/6 (copolímero de polihexametilen adipamida/hexametileno azelaiamida), así como otros náilonos los cuales no son particularmente delineados en al presente. Poliamidas adicionales incluyen nailon 4,1, nailon 6,1, copolímero de nailon 6,6/6I, copolímero de nailon 6,6/6T, MXD6 (poli-m-xilileno adipamida), copolímero de nailon 6T/6I, copolímero de nailon 6/MXDT/I, nailon MXDI, poli-p-xilileno adipamida, polihexametilen tereftalamida, polidodecametilen tereftalamida y los similares.
- Las poliamidas particularmente preferidas son ULTRAMID C33 L 01 proporcionada por BASF, Terpalex, Ube 503X grados de familia por Ube y Grilon y Grivory por EMS.
- En el caso de que la al menos una capa interna de abuso (d) de las presentes películas comprenda poliamidas, el porcentaje en peso de dichas poliamidas en dicha capa es preferentemente al menos 70%, 80%, 90% en peso, con base en el peso de dichas capas, más particularmente consiste de poliamidas.
- Los (co)poliésteres apropiados para la capa d) son aquellos (co)poliésteres aromáticos mencionados para la capa (b). Los (co)poliésteres para la capa d) pueden también ser (co)poliésteres alifáticos que derivan de ácido dicarboxílico lineal o alifático, es decir, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, y los similares; los glicoles pueden ser de cadena recta o ramificada. Los ejemplos específicos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y los similares. Los glicoles incluyen glicoles modificados tales como 1,4 cicloheano dimetanol.
- En caso de que la al menos una capa de abuso interno (d) comprenda (co)poliésteres, el porcentaje en peso de dichos (co)poliésteres es preferentemente entre 5% y 40%, preferentemente entre 10% y 30%, aún más preferentemente de 15% a 25% con respecto al peso total de la película.
- En una modalidad, la al menos una capa de abuso interna d) comprende polímeros basados en estireno.
- Como se usa en la presente, la frase "polímeros basados en estireno" se refiere a al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste de poliestireno, copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero de estireno-butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno-estireno, copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, y copolímero de estireno-(caucho de etileno-propileno)-estireno. Como se usa en la presente el uso de "guion" (es decir el "-") en la fórmula de polímero basado en estireno es inclusive de ambos copolímeros de bloque y copolímeros aleatorios. Más particularmente, la frase "polímeros basados en estireno" incluye ambos copolímeros en los cuales (i) todos los monómeros nombrados están presentes como un bloque, o (ii) cualquier sub juego de los monómeros nombrados están presentes como un bloque con los monómeros remanentes siendo arreglados aleatoriamente, o (iii) todos los monómeros nombrados están arreglado aleatoriamente.
- El término "poliestireno" como se usa en la presente se refiere a homopolímeros y copolímeros de grado película de estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo metil-estireno y estirenos de anillo sustituidos, tales como por ejemplo estirenos de anillo metilado. El término "polímero de poliestireno" es usado para identificar polímeros solos o mezclas de diferentes polímeros de poliestireno como se indican arriba.
- Las resinas particularmente preferidas son Styrolux 684D por BASF, Polystyrol 143E por BASF y resina K KR53 por Chevron Phillips Chemicals las cuales pueden usarse ya sea solas o en una mezcla.
- En el caso de que la a menos una capa de abuso interna (d) comprenda poliestirenos, el porcentaje en peso de dichos poliestirenos es preferentemente entre 5% y 30%, preferentemente entre 10% y 25%, con respecto al peso total de la película.
- En el caso en el que más de una capa d) es usada, su naturaleza química puede ser independientemente seleccionada de entre el grupo que consiste de poliamidas, (co)poliésteres y polímeros basados en estireno y pueden ser los mismos o diferentes.
- En una modalidad, dos capas resistentes al abuso d') y d'') son usadas.
- En una modalidad preferida, d') y d'') son respectivamente posicionadas entre la capa sellante a) y la capa interna de barrera de gas de cloruro de polivinilideno c) y entre la capa interna de barrera de gas de cloruro de polivinilideno y la capa más exterior b).
- En una modalidad más preferida, d') y d'') tienen una naturaleza química idéntica.
- En el caso de que ambas d') y d'') comprendan (co)poliésteres, el porcentaje en peso de la suma de las resinas de poliésteres de las capas d') y d'') en toda la película es preferentemente de 5% a 40%.
- En el caso de que ambas d') y d'') comprendan poliestirenos, el porcentaje en peso de la suma de las capas d') y d'') de resinas de poliestireno la película completa es preferentemente de 5% a 20%.
- Preferentemente al menos uno de d') y d'') comprende al menos una poliamida.

- Aún más preferentemente, d') y d'') ambos comprenden uno o más poliamidas. En dicho caso, preferentemente d') y d'') consiste de una mezcla de un alifático con una poliamida aromática, aún más preferentemente d') y d'') cada una consiste de una mezcla de PA6/66 (poli-caprolactama/hexametilendiamina/ácido adípico) con PA 6I/6T (poli-hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico). Preferentemente, el contenido de la poliamida alifática está entre 70% y 97%, más preferentemente entre 85% y 95%, y el contenido de la poliamida aromática está entre 3% y 30%, más preferentemente entre 5% y 15%.
- Preferentemente el porcentaje en peso de la suma de resinas de poliamida de las capas d') y d'') en la película completa está comprendido entre 10% y 55%, preferentemente entre 15% y 50%, más preferentemente entre 20% y 50%, aún más preferentemente entre 20% y 45%.
- Preferentemente, en dicha mezcla el porcentaje de dichas poliamidas alifáticas es al menos 70%, 80%, más preferentemente es al menos 90%.
- Preferentemente dichas capas d') y d'') consisten de dicha mezcla.
- Preferentemente las capas d') y d'') son respectivamente posicionadas entre la capa termosellable externa (a) y la capa interna de barrera de gas PVDC (c), y entre la capa interna de barrera de gas PVDC (c) y la capa externa (b).
- La alta cantidad de poliamidas además incrementa la resistencia de abuso de estas películas termocontraíbles. Se encontró que, usando el procedimiento aquí descrito con esta configuración de capas, muy altas cantidades de poliamidas pueden ser incorporadas sin afectar la estabilidad del procedimiento. Las películas así obtenidas también fueron fácilmente orientadas.
- Las películas de la presente invención pueden además comprender una o más capas adicionales e) que comprenden resina basada en acrilato, etilen-acetato de vinilo (EVA) o poliolefinas. Las capas adicionales pueden ser capas internas y/o la capa más exterior de la película. Preferentemente las capas e) son capas internas.
- Preferentemente, la una o más capas adicionales son colocadas entre la al menos una capa interna de barrera PVDC c) y la capa externa de (co)poliéster aromático b).
- Como se usa en la presente, la frase "resina basada en acrilato" se refiere a homopolímeros, copolímeros incluyendo por ejemplo, bipolímeros, terpolímeros, etc. que tienen una fracción acrilato en al menos una de las unidades de repetición que forman la columna del polímero. En general, las resinas basadas en acrilato también son conocidas como acrilatos de polialquilo. Las resinas de acrilato o acrilatos de polialquilo pueden ser preparadas por cualquier procedimiento conocido para aquellos expertos en el arte. Ejemplos apropiados o acrilatos de polialquilo pueden ser preparados por cualquier procedimiento conocido para aquellos expertos en el arte. Ejemplos apropiados de estas resinas para su uso en la presente invención incluyen copolímeros etileno/metacrilato (EMA), copolímeros etileno/butil acrilato (EBA), etileno/ácido metacrílico (EMAA), etileno/metilmetacrilato (EMMA), opcionalmente modificados con funcionalidades carboxílicas o preferentemente anhídridas, ionómeros y los similares. Tales como LOTRYL 18 MA 002 por Arkema (EMA), Elvaloy AC 3117 por Du Pont (EBA), Nucrel 1202HC por Du Pont (EMAA), Surlyn 1061 por Du Pont (ionómero).
- Como se usa en la presente, el término "EVA" se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo. EVA es un copolímero formado de monómeros de etileno y 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, opcionalmente modificadas con funcionalidades carboxílicas o preferentemente anhídridas. La cantidad típica de acetato de vinilo puede estar en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 20%. Los ejemplos son Escorene FL0014 por Exxon, ELVAX 3165 por Du Pont y EVA 1003 VN4 por Total.
- La "poliolefina" útil para la composición de la capa adicional son homopolímeros y copolímeros de etileno, y más preferentemente copolímeros de etileno-alfa olefina, particularmente aquellos con una densidad de aproximadamente 0,895 a aproximadamente 0,925 g/cm³, y más preferentemente de aproximadamente 0,900 y aproximadamente 0,920 g/cm³ y sus mezclas.
- Los polímeros particularmente preferidos son Affinity o Attane proporcionados por Dow, Exceed por Exxon y Exact por Dex.
- Entre las poliolefinas, particularmente preferidas están los homopolímeros o copolímeros de "polipropileno" (PP). Los homopolímeros de PP se refieren a polímeros de propileno que tienen una densidad más alta que 0,890 g/cm³, preferentemente más alta que 0,895 g/cm³ y/o un índice de flujo de fusión de 0,5 a 15 gr/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), preferentemente de 1,0 a 10 gr/10 min, más preferentemente de 2,5 a 7,0 gr/10 min.
- Los copolímeros PP se refieren a copolímeros aleatorios de propileno con etileno o buteno, que tienen un contenido de etileno o buteno no mayor a 15%, preferentemente no mayor a 10%, y tiene una densidad más alta que 0,890 g/cm³, preferentemente más alta que 0,895 g/cm³ y/o un índice de flujo de fusión MFI de 0,5 a 15 gr/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), preferentemente de 1,0 a 10 gr/10 min, más preferentemente de 2,5 a 7,0 gr/10 min; los terpolímeros aleatorios de propileno con etileno y buteno, en los cuales la cantidad total comonómeros de etileno y buteno es no

mayor a 18%, preferentemente no mayor a 14% y/o la proporción buteno/etileno es mayor a 2, preferentemente mayor a 4, teniendo una densidad mayor a 0,890 g/cm³, preferentemente mayor a 0,895 g/cm³ y/o un índice de flujo de fusión MFI de 0,5 a 15 gr/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), preferentemente de 1,0 a 10 gr/10 min, más preferentemente de 2,5 a 7,0 gr/10 min.

- 5 Los polímeros de propileno particularmente preferidos son LETEX PKS 607 por Solvay, ELTEX PKS359 o PCS350 por Ineos y Moplen HP515M de Lyondell Basell.

El espesor de la capa e) puede ser comprendida dentro del rango de 1 a 30 micrones, más preferentemente de 1 a 20 micrones, aún más preferentemente de 1 a 10 micrones.

- 10 En una modalidad preferida de las presentes películas, estas capas e) adicionales, opcionalmente con una o más capas d) y/o f) si están presentes, actúan como capas de aislamiento durante el recubrimiento del sustrato, de esta manera protegiendo la capa termodegradable PVDC del calentamiento excesivo que viene de la capa de (co)poliésteres aromáticos de alto punto de fusión b).

Las capas de unión f) adicionales, para mejorar la adhesión de intercapas, pueden estar presentes.

Aún más, las capas de unión f) también actúan como capas de aislamiento.

- 15 Las capas de unión f) pueden ser descritas entre las capas respectivas en el caso en el que una adhesión suficiente no está asegurada entre las capas adyacentes. La resina adhesiva puede comprender una o más poliolefinas, una o más poliolefinas modificadas o una mezcla de lo anterior. Ejemplos específicos, no limitativos de los mismos pueden incluir: copolímeros etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-(meta)acrilato, copolímeros de etileno-alfa olefina, cualquiera de los anteriores modificado con funcionalidades carboxílicas o preferentemente anhídridas, elastómeros, y una mezcla de estas resinas.

- 20 Resinas particularmente preferidas son ADMER NF 538E por Mitsui Chemical, Plexar PX3227X09 o Plexar PX3227 por Lyondell Basell, OREVAC 18211 por Arkema y BYNEL 3101 o Bynel 39E660 o Bynel CXA21E6787 por DuPont.

- 25 La capa de unión f) puede comprender al menos un polímero basado en estireno seleccionado del grupo que consiste de copolímero estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero estireno-butadieno-estireno, copolímero estireno-isopreno-estireno, copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno, y copolímero de estireno-(caucho de etileno-propileno)-estireno.

- 30 En una modalidad, la capa interna de unión comprende el polímero basado en estireno en una cantidad de al menos 5% en peso, con base en el peso de la capa; o de 5 a 100% en peso, o de 8 a 100% en peso, o de 10 a 100% en peso, o de 10 a 90% en peso, o de 10 a 80% en peso, o de 10 a 60% en peso, o de 10 a 40% en peso, o de 10 a 30% en peso, o de 10 a 25% en peso, o de 10 a 20% en peso, o de 10 a 15% en peso, con base en el peso de la capa.

- 35 En una modalidad, el copolímero basado en estireno comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de: copolímero estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero estireno-butadieno-estireno, copolímero estireno-isopreno-estireno, copolímero estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímero estireno-(caucho de etileno-propileno)-estireno.

- 40 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla del polímero basado en estireno y un polímero basado en acrilato. El polímero basado en estireno puede hacer hasta de 5 a 95% en peso de la mezcla, y el polímero basado en acrilato puede hacer hasta de 5 a 95% en peso de la mezcla, y el polímero basado en estireno y el basado en acrilato juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta de 5 a 40% en peso de la mezcla, y el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 60 a 95% en peso de la mezcla. En una modalidad, el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla, y el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 80 a 90% en peso de la mezcla.

- 45 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla de polímero basado en estireno y un polímero cíclico. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 95% en peso de la mezcla, y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 95% en peso de la mezcla, con el polímero basado en estireno y el polímero cíclico juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 60 a 95% en peso de la mezcla, y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 80 a 90% en peso de la mezcla y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla.

- 50 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla de polímero basado en estireno y una poliolefina modificada. En una modalidad el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 95% en peso de la mezcla, y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 5 a 95% en peso de la mezcla, y el polímero basado en estireno y la poliolefina modificada juntas pueden hacer hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla, y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 60 a 90% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en

- 55

peso de la mezcla, y la poliolefina modificada hace hasta desde 80 a 90% en peso de la mezcla.

En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla del polímero basado en estireno, un polímero basado en acrilato, y un polímero cíclico.

5 En una modalidad, el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y el polímero basado en estireno, el polímero basado en acrilato, y el polímero cíclico juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 20 a 90% en peso de la mezcla, y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 30 a 80% en peso de la mezcla, y el polímero cíclico puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla.

15 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla del polímero basado en estireno, el polímero basado en acrilato, y una poliolefina modificada. En una modalidad, el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato hace hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y la poliolefina modificada hace hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y el polímero basado en estireno, el polímero basado en acrilato, y la poliolefina modificada juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 20 a 90% en peso de la mezcla, y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 30 a 80% en peso de la mezcla, y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla.

25 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla de polímero basado en estireno, un polímero cíclico y un copolímero de olefina modificada. En una modalidad, el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y un copolímero de olefina modificada puede hacer hasta desde 5 a 90% en peso de la mezcla, y el polímero basado en estireno, el polímero cíclico y un copolímero de olefina modificada juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 4 a 40% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 20 a 90% en peso de la mezcla y un copolímero de olefina modificada puede hacer hasta desde 5 a 40% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 30 a 80% en peso de la mezcla y un copolímero de olefina modificada puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla.

35 En una modalidad, la capa de unión f) comprende una mezcla del polímero basado en estireno, el polímero basado en acrilato, un polímero cíclico y una poliolefina modificada. En una modalidad, el polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 5 a 85% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato hace hasta desde 5 a 85% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 85% en peso de la mezcla y la poliolefina modificada hace hasta desde 5 a 85% en peso de la mezcla, con el polímero basado en estireno, el polímero basado en acrilato, el polímero cíclico y la poliolefina modificada juntos hacen hasta al menos 70% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 40% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 10 a 40% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 10 a 40% de la mezcla y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 10 a 40% en peso de la mezcla. El polímero basado en estireno puede hacer hasta desde 10 a 20% en peso de la mezcla, el polímero basado en acrilato puede hacer hasta desde 10 a 80% en peso de la mezcla, el polímero cíclico puede hacer hasta desde 5 a 20% en peso de la mezcla y la poliolefina modificada puede hacer hasta desde 10 a 80% en peso de la mezcla.

45 Si la capa de unión f) comprende una poliolefina modificada, la poliolefina modificada puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de una funcionalidad anhídrida injertada, una funcionalidad anhídrida copolimerizada, y una mezcla de la poliolefina y otro polímero que tiene una funcionalidad anhídrida.

50 Si la capa de unión f) comprende un polímero basado en acrilato, el polímero basado en acrilato puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de copolímero de etileno/metilacrilato, copolímero de etileno/etilacrilato, copolímero de etileno/butilacrilato, y copolímero de etileno/acetato de vinilo.

Si la capa de unión f) comprende un polímero cíclico, el polímero cíclico puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de copolímero de etileno/norborneno, y copolímero de etileno/tetraciclododeceno, y un polímero cíclico de olefina.

La capa de unión f) puede comprender una mezcla de polímero que comprende:

- 55
- desde 50 a 85% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno-alfa olefina;
 - desde 50% a 15% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo que tiene un porcentaje en peso de acetato de vinilo de entre 6% y 15%.

Preferentemente:

- desde 60 a 80% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno-alfa olefina;
- desde 40% a 20% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo que tiene un porcentaje en peso de acetato de vinilo de entre 6% y 15%.

5 Aún más preferentemente:

- desde 65 a 75% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno-alfa olefina;
- desde 35% a 25% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo que tiene un porcentaje en peso de acetato de vinilo de entre 6% y 15%.

En una modalidad preferida, la capa interna consiste de dichos copolímeros en dichas cantidades.

10 El copolímero modificado de etileno-alfa olefina generalmente incluye copolímeros de etileno con uno o más monómeros seleccionados de (C₄-C₁₀) alfa olefina tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc. en los cuales las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadenas laterales o estructuras reticuladas.

15 Los copolímeros modificados de etileno-alfa olefinas, que pueden usarse para la mezcla de acuerdo con un primer objeto de la invención, se seleccionan de entre polímeros heterogéneos y homogéneos, tales como tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente 0,900 g/cm³ a aproximadamente 0,930 g/cm³, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad usualmente en el rango de aproximadamente 0,930 g/cm³ a aproximadamente 0,945 g/cm³, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (ULDPE) con una densidad más baja de aproximadamente 0,915 g/cm³, típicamente en el rango de 0,868 a 0,915 g/cm³. El término "copolímeros modificados de etileno-alfa olefinas" se refiere a copolímeros de etileno-alfa olefinas que tienen una funcionalidad anhídridas, como se define inmediatamente abajo, injertados en el mismo y/o copolimerizados con el mismo y/o mezclados con el mismo.

20 Preferentemente, dichos polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrida injertada en o polimerizada con el mismo, opuesto a meramente mezclados con el mismo.

25 Como se usa en la presente, el término "modificado" se refiere un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de funcionalidad anhídrida, tal como un anhídrido de ácido maléico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc. ya sea injertados en un polímero, copolimerizados con un polímero, o mezclados con uno o más polímeros, y es también inclusivo de los derivados de dichas funcionalidades, tales como ácidos, ésteres y sales de metal derivadas del mismo. Particularmente preferidos son grados de anhídrido maléico.

30 En una modalidad preferida, la densidad del copolímero modificado de etileno-alfa olefina está en el rango de 0,905 g/cc a 0,927 g/cc, aún más preferido en el rango de 0,910 g/cc a 0,920 g/cc.

35 El Índice de Flujo de Fusión del copolímero modificado de etileno-alfa olefina, medido a 190 °C, 2,16 kg (ASTM D1238) está generalmente en el rango de 2 a 10 gr/10 min, preferentemente al menos 3 gr/10 min, aún más preferentemente al menos 4 gr/10 min.

Particularmente preferidos son Admer© NF 538E (polietileno de muy baja densidad modificado anhídrido, densidad 0,91 gr/cc, índice de fusión 4,1 g/10 min a 190 °C, 2,16 kg) y Admer© NF518E (polietileno modificado anhídrido maléico, densidad lineal baja, densidad 0,91 gr/cc, índice de fusión 3,1 gr/10 min a 190 °C, 2,16 kg) comercializado por Mitsui.

40 Otras resinas comercialmente disponibles que se pueden usar para el ejemplo: Bynel 4125 por DuPont (Índice de Flujo de Fusión 2,5 gr/10 min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,926 gr/cc), Plexar PX3243 por LyondellBasell (Índice de Flujo de Fusión 4,5 gr/10 min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,927 g/cc), Amplify TY 1354 por Dow (Índice de Flujo de Fusión 3,0 gr/10 min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,92 gr/cc).

45 El copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) es un copolímero entre etileno y acetato de vinilo, (este monómero es representado por la formula general: CH₃COOCH=CH₂).

50 En el copolímero modificado EVA, 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 estar en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 20%. Para la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención, el porcentaje en peso del acetato de vinilo tiene que estar entre 6% y 15%, preferentemente entre 8% y 13%.

El Índice de Flujo de Fusión de dichas resinas está típicamente en el rango de 2,0 a 5,5 gr/10 min, preferentemente 2,5 a 4,5 gr/10 min (medidos a 190 °C, 2,16 kg, de acuerdo a ASTM D1238).

El punto de fusión de dichas resinas está preferentemente comprendido en el rango de 87 °C a 100 °C.

55 El término "copolímero modificado de etileno-acetato de vinilo" se refiere a copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una funcionalidad anhídrida, como se define inmediatamente abajo, injertado en el mismo y/o copolimerizado con el mismo y/o mezclado con el mismo. Preferentemente, dichos polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrida injertada en o polimerizada con el mismo, opuesto a meramente mezclarse con los mismos.

60 Como se usa en la presente, el término "modificado" se refiere un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de funcionalidad anhídrida, tal como un anhídrido de ácido maléico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc. ya sea injertados en un polímero, copolimerizados con un polímero, o mezclados con uno o más polímeros, y es también inclusivo de los derivados de dichas funcionalidades, tales como ácidos, ésteres y sales de metal derivadas del mismo. Particularmente preferidos son grados de anhídrido maléico.

Las resinas EVA modificadas de ejemplo, comercialmente disponibles son: Bynel 3101 por DuPont, Bynel 30E671 por Du Pont, Orevac 9314 por Arkema.

5 Preferentemente, la mezcla usada en la capa de unión interna comprende de 65% a 75% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno-alfa olefina que tiene una densidad entre 0,910 y 0,920 g/cc y de 35% a 25% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo que tiene un porcentaje en peso de acetato de vinilo entre 6% y 15%, más preferentemente entre 8% y 13%.

De acuerdo con una modalidad, la capa de unión f) es directamente adherida a la capa de película externa.

10 De acuerdo con una modalidad, una capa de unión f) es directamente adherida en cada lado de la capa de barrera (c). La composición de las dos capas de unión (f) puede ser la misma o diferente, dependiendo de la naturaleza química de las capas adicionales adyacentes a dichas dos capas de unión. En una modalidad preferida, las capas de unión (f) adyacentes al PVDC tienen la misma composición.

De acuerdo con una modalidad, una capa de unión (f) es directamente adherida en un lado de la capa de abuso (d) o (d').

15 El espesor de una o más de las capas adicionales d) y/o e) y/o f) interpuesta entre la capa interna PVDC © y la capa de poliéster (b), es al menos 20%, preferentemente al menos 25%, más preferentemente al menos 30% del espesor total de la película.

20 En todas las capas de película, los componentes de polímero pueden contener cantidades apropiadas de aditivos normalmente incluidos en dichas composiciones. Algunos de estos aditivos son preferentemente incluidos en las capas externas o en una de las capas externas, mientras algunas otras son preferentemente agregadas a las capas internas. Estos aditivos incluyen agentes de deslizamiento y agentes antibloqueo tales como talco, ceras, sílice, y los similares, antioxidantes, estabilizadores, plastificadores, rellenos, pigmentos y tintes, inhibidores reticulados, mejoradores reticulados, absorbedores de UV, absorbedores de olor, limpiadores de oxígeno, agentes antiestáticos, agentes o composiciones anti turbidez, y los aditivos similares conocidos por aquellos expertos en el arte de películas de envase.

25 Las secuencias de las películas de capas de ejemplo, no exhaustivas, de la presente invención se listan a continuación:

a/f/c/f/b, a/f/d/f/c/f/b, a/f/c/f/d/f/b, a/f/d'/c/d''/f/b, a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/e/f/c/f/b, a/f/c/f/e/b, a/f/b/f/c/f/e, a/f/b/f/e/f/c/f/e, a/f/b/f/e/f/c/f/d, a/f/c/f/b/f/e, a/f/c/f/e/f/b, a/f/b/f/e/f/c/f/d, a/f/d'/c/d''/f/e/b, a/e/f/d'/c/d''/f/e/b,...

30 en las que:

- a, b, c, d, d', d'', e y f tienen el mismo significado como se describió previamente y
- cuando la misma letra es escrita más de una vez en una secuencia, aquellas letras pueden representar capas que tienen naturaleza química idéntica o diferente.

35 Las secuencias de capas para las películas de la presente invención son las siguientes: *a/f/c/f/b, a/f/d/f/c/f/b, a/f/c/f/d/f/b, a/f/d'/c/d''/f/b, a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/a/e/f/c/f/b, a/f/c/f/e/b, a/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/c/d''/f/e/b, a/e/f/d'/c/d''/f/e/b.*

Las secuencias de capas más preferidas para las películas de la presente invención son las siguientes:

a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/c/d''/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/f/d'/f/c/f/d''/f/b, a/f/d'/c/d''/f/e/b, a/e/f/d'/c/d''/f/e/b.

40 Las películas de acuerdo con la presente invención son termocontraíbles, es decir, muestran un porcentaje de contracción libre en cada una de las direcciones LD y TD de al menos 10% a 85 °C (de acuerdo con ASTM D2732), preferentemente al menos 15%, aún más preferentemente de al menos 20% a 85 °C y una contracción total libre a 85 °C de al menos 45%, preferentemente al menos 55%, aún más preferentemente de al menos 60%.

45 Las películas de acuerdo con la presente invención muestran una tensión de contracción máxima de al menos 20 kg/cm² en cada una de LD y TD, preferentemente al menos 25 kg/cm² en cada una de LD y TD, más alto que 30 kg/cm² en la otra de las dos direcciones, medido como se describió bajo la parte experimental de la presente descripción.

Las películas de acuerdo con la presente invención muestran una tensión de contracción máxima de a lo mucho kg/cm², preferentemente 50 kg/cm², aún más preferentemente 45 kg/cm² en al menos una de las dos direcciones LD y TD.

50 Estas películas de acuerdo con la presente invención muestran una tensión de contracción residual en cada una de LD y TD de al menos kg/cm² preferentemente al menos 27 kg/cm², más preferentemente al menos 30 kg/cm² a 5 °C medidos como se describió bajo la parte experimental de la presente descripción.

Las películas de la presente invención muestran muy buena procesabilidad y pueden aguantar altas proporciones de orientación en ambas direcciones.

Adicionalmente, debido a su rigidez las películas de la presente invención pueden ser impresas por cualquier procedimiento de impresión conocido en el arte.

- 5 Las películas de la presente invención están dotadas de buenas propiedades ópticas.
 En particular, las presentes películas están caracterizadas por valores de turbidez antes de la contracción más bajos de 20%, preferentemente más bajos de 15%, más preferentemente más bajos de 12, medidos de acuerdo con ASTM D1003. Aún más, las presentes películas están caracterizadas por valores de brillo antes de la contracción más altos que 110 g.u, preferentemente más altos que 120 g.u., aún más preferentemente más altos que 130 g.u.
 10 medidos de acuerdo con ASTM D2457.

Las modalidades particularmente preferidas de las presentes películas son las siguientes:

- i) una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende
 una capa externa termosellable (a),
 15 una capa externa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),
 en la que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos, que tienen un punto de fusión mayor a 225 °C,
 al menos una capa interna de barrera de gas (c) que consiste de cloruro de polivinilideno,
 dicha película está caracterizada por
- 20 - A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, y
 - B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², y
 - C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm²,

25 en la que la contracción total libre es medida de acuerdo a ASTM D2732, la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción residual son medidas de acuerdo con el procedimiento de la presente descripción, o

- ii) una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende
 una capa externa termosellable (a),
 30 una capa externa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),
 en la que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos, y
 en la que dicha capa (b) comprende uno o más polietilen tereftalatos que tienen un punto de fusión mayor a 225 °C, y
 en la que el porcentaje en peso del polietilen tereftalato en la película completa es al menos 15%
 35 al menos una capa interna de barrera de gas (c) que consiste de cloruro de polivinilideno,
 dicha película está caracterizada por
- 40 - A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, y
 - B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², y
 - C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm²,

en la que la contracción total libre es medida de acuerdo a ASTM D2732, la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción residual son medidas de acuerdo con el procedimiento de la presente descripción, o

- iii) una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende
 una capa externa termosellable (a),
 una capa externa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),
 45 en la que la capa (b) es la única capa que comprende (co)poliésteres aromáticos, y
 en la que dicha capa (b) comprende uno o más polietilen tereftalatos, que tienen un punto de fusión mayor a 225 °C, y
 en la que el porcentaje de peso del polietilen tereftalato en la película completa es al menos 5%,
 al menos una capa interna de barrera de gas (c) que consiste de cloruro de polivinilideno,
 al menos dos capas resistentes al abuso (d') y (d''), que tienen la misma composición y comprenden al menos
 50 90% en peso de una mezcla de poliamidas alifáticas y aromáticas;
 55 en la que el porcentaje en peso de dichas poliamidas en la película total está entre 20% y 50%;
 dicha película está caracterizada por
- A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, y
 - B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al

- menos 20 kg/cm², y
- C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm²,

5 en la que la contracción total libre es medida de acuerdo a ASTM D2732, la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción residual son medidas de acuerdo con el procedimiento de la presente descripción, o iv) una película de envase termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende una capa externa termosellable (a), una capa externa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),

10 en la que la capa (b) es la única capa que comprende (co)poliésteres aromáticos, y en la que dicha capa (b) comprende uno o más polietilen tereftalatos, que tienen un punto de fusión mayor a 225 °C, y en la que el porcentaje de peso del polietilen tereftalato en la película completa es al menos 5%,

15 al menos una capa interna de barrera de gas (c) que consiste de cloruro de polivinilideno, en la que una o más capas adicionales seleccionadas de entre las capas resistentes al abuso d), adicionales e) y de unión f) están interpuestas entre la al menos una capa interna PVDC © y la capa externa de poliéster (b) el espesor total de dichas capas interpuestas es de al menos 20% del total del espesor de la película, dicha película está caracterizada por

- A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, y
- B) una tensión máxima de contracción en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², y
- C) una tensión de compresión residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm²,

25 en la que la contracción total libre es medida de acuerdo a ASTM D2732, la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción residual son medidas de acuerdo con el procedimiento de la presente descripción.

Un segundo objeto de la presente invención es un artículo para envase en la forma de un tubo sin costuras en el que la capa termosellable es la capa más interna del tubo o en la forma de un contenedor flexible tal como un bolsillo o una bolsa que comprende una película de acuerdo con el primero objeto.

30 El artículo en la forma de un tubo sin costuras puede ser manufacturado por recubrimiento por extrusión a través de un troquel redondo de las capas de las presentes películas como se definieron previamente, seguido de, irradiación opcional, y orientación de burbuja atrapada, como se describió abajo.

El tubo sin costuras resultante puede ser directamente procesado para proporcionar contenedores de envase flexibles o, en una alternativa, puede ser convertido a una película plana, cortando antes de ser enrollado en rodillos o ser además reprocesado.

35 El contenedor flexible es obtenible por medio de termosellado de la película a sí misma.

El autosellado de la película para formar un contenedor flexible de acuerdo con la presente invención puede ser realizado en un modo de sello de aleta y/o sello de solapa, preferentemente teniendo la capa termosellable sellada con calor a sí misma, es decir, en un modo de sellado de aleta.

40 Los contenedores flexibles termocontraíbles pueden estar en la forma de una bolsa de sellado extremo (ES), una bolsa o un bolsillo sellado por el lado (o transversal TS).

En una modalidad, el contenedor flexible es una bolsa de sellado de extremo plana hecha a partir de un tubo sin costuras, la bolsa de sellado de extremo tiene una parte superior abierta, un extremo inferior doblado, y un sello a través de un fondo de la bolsa.

45 En una modalidad, el contenedor flexible es una bolsa de sellado de extremo plana hecha a partir de un tubo sin costuras, la bolsa de sellado de extremo tiene una parte superior abierta, un extremo inferior doblado, y primeros y segundos sellos de lado.

50 En una modalidad, el contenedor flexible es una bolsa plana sellada de lado, en forma de V hecha de un tubo sin costuras, la bolsa sellada de lado tiene una parte superior abierta, un extremo inferior doblado, y primeros y segundos sellos de lado. Dichos primeros y segundos sellos de lado pueden estar completamente angulados con respecto a la abertura superior, de esta manera proporcionando una bolsa triangular o casi triangular o, preferentemente, puede ser parcialmente derecha (es decir, perpendicular a la parte superior abierta) y parcialmente angulada, confiriendo una forma más de trapecio.

En una modalidad, el contenedor flexible es un bolsillo plano hecho por termosellado de dos películas planas una con la otra, el bolsillo tiene una parte superior abierta, un primer lado sellado, un segundo lado sellado y un sello

inferior.

El contenedor flexible comprende opcionalmente al menos un iniciador de desgarre.

5 Las películas de la presente invención pueden ser proporcionadas en rollos y formadas como bolsillos en máquinas horizontales convencionales tales como por ejemplo, una Envoltura de Flujo (HFFS) provista por ULMA. En este tipo de máquina de envase, el producto es empacado en un bolsillo contraíble alrededor del producto y teniendo tres sellos: dos sellos transversales y un sello longitudinal.

10 Los bolsillos pueden también ser formados justo antes de ser rellenados, por ejemplo de acuerdo con los sistemas de envase de Forma Vertical de Llenado y Sellado (VFFS). El procedimiento VFFS es conocido por aquellos expertos en el arte y son descritos por ejemplo en la patente US 4.589.247. El producto es introducido a través de un tubo central vertical de llenado a una película tubular formada que ha sido sellada longitudinalmente y transversalmente en su extremo más bajo. El bolsillo es entonces completado mediante el sellado del extremo superior del segmento tubular, y seccionando el bolsillo de la película tubular por arriba de él.

Otros procedimientos para hacer una bolsa y un bolsillo conocidos en el arte pueden adaptarse fácilmente para hacer receptáculos o contenedores a partir de la película multicapa de acuerdo con la presente invención.

15 Un tercer objeto de la presente invención es un envase que comprende un artículo para envase de acuerdo con el segundo objeto y un producto empacado en dicho artículo.

20 En el envasamiento, el producto será cargado en una bolsa termocontraíble de la película de la invención, la bolsa será normalmente evacuada, y el extremo abierto de la misma será cerrado por termosellado o aplicando un sujetador, por ejemplo de metal. El procedimiento es ventajosamente llevado a cabo con una cámara de vacío en la que la evacuación y aplicación del sujetador o el termosellado es hecho automáticamente. Después de que la bolsa es removida de la cámara es termocontraída aplicándole calor. Esto puede realizarse, por ejemplo, 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 por radiación infrarroja. El tratamiento por calor producirá una envoltura ajustada que se conformará de forma cercana con el contorno del producto empacado en la misma.

25 Un procedimiento común de envasamiento de alimentos y productos no alimenticios es por medio de bolsillos hechos de máquinas de forma de llenado y sellado, tales como una máquina de Forma Horizontal de Llenado y Sellado (HFFS), o de Forma Vertical de Llenado y sellado (VFFS).

30 Una máquina FFS, ya sea Horizontal o Vertical, incluye típicamente un formador para formar una red plana de película en la configuración tubular, un sellador longitudinal para sellar los extremos longitudinales traslapados de la película en la configuración tubular, un transportador para alimentar los productos dentro de la película tubular una después de la otra en una configuración espaciada adecuada, o un tubo de alimentación en caso de una máquina VFFS, y un sellador transversal para sellar la película tubular en una dirección en cruz para separar los productos dentro de envases discretos.

35 El sellador transversal puede ser operado para sellar simultáneamente la parte inferior del bolsillo principal y el frente del siguiente bolsillo y cortar los dos sellos así como el envase líder del tubo frontal sellado.

40 Alternativamente, en el procedimiento HFFS, el sello transversal puede ser operado para cortar el envase principal de la porción tubular siguiente y sellar el frente de dicha porción tubular de esta manera creando la parte inferior sellada del siguiente bolsillo principal. De esta manera el bolsillo principal que contiene al producto a ser empacado tiene un sello longitudinal y únicamente un sello transversal. Se le puede aplicar vacío antes de que un segundo sello transversal hermético lo selle. También en este caso, la película termoplástica termocontraíble orientada de la presente invención es empleada como el material de envase y el envase al vacío es entonces contraíble para alcanzar la apariencia deseada.

45 En los procedimientos FFS, mientras que los sellos transversales están siempre sellados por la aleta, el sello longitudinal puede ser ya sea un sello por la aleta o un sello por la solapa, es decir, un sello en el que la capa termocontraíble más interna de la película es sellada a la capa más exterior de la misma película.

Los polímeros usados para el material de envase termoplástico y en particular para la capa termosellante son seleccionados de tal manera para proporcionar fuerzas de alto sellado. Esto de hecho garantiza que el contenedor flexible final protegerá de forma adecuada el producto empacado del ambiente externo, sin aberturas o goteos accidentales.

50 La capa más exterior o externa deberá de ser cuidadosamente seleccionada por su resistencia al calor durante la etapa de sellado. Por ejemplo es ventajosamente seleccionado para esta capa un polímero que tiene un punto de fusión más alto que la temperatura de sellado.

Una bolsa termocontraíble de barrera de la película de la invención tiene amplias aplicaciones, preferentemente para envase de alimentos, particularmente para carne, pollo, queso, carne procesada y ahumada, puerco y cordero. Las

propiedades de contracción de la película garantizarán, de hecho, una contracción completa de la bolsa alrededor del producto, de manera que la bolsa no se arrugue, de esta manera ofreciendo un envase atractivo y también reduciendo la pérdida de goteo. La bolsa tendrá una resistencia al abuso adecuada con el fin de sobrevivir físicamente al procedimiento de ser llenada, evacuada, sellada, cerrada, termocontraíble, metida en una caja, enviada, descargada y almacenada en el supermercado del vendedor, y una rigidez suficiente para mejorar también sus procedimientos de carga.

Un cuarto objeto de la presente invención es un procedimiento de manufactura de una película de acuerdo con el primero objeto de la presente invención.

El procedimiento de manufactura de acuerdo con la presente invención proporciona la coextrusión de un sustrato que comprende las capas de barrera basadas en PVDC termolábil (c), bajo temperaturas y condiciones templadas, y el subsecuente recubrimiento del sustrato con una secuencia de capas que comprenden las capas de (co)poliésteres aromáticos de altos puntos de fusión (b), calentados a grandes temperaturas.

De esta manera, el Solicitante puede prevenir la degradación térmica de la capa de barrera PVDC c) aún sin usar los troqueles de extrusión térmicamente aislados. Ventajosamente, el nuevo procedimiento evita las interrupciones caras de los ciclos de producción y previene la generación de gases tóxicos asociados con las quemaduras PVDC.

En caso de que la presente película incluya más de una capa interna PVDC de barrera de gas (c), serán todas convenientemente colocadas dentro de la estructura del sustrato.

De esta manera, el Solicitante pudo prevenir la degradación térmica de las capas de barrera PVDC c), usando troqueles de extrusión tradicionales no aislados.

De acuerdo a esto, un procedimiento, para la manufactura de la película del primero objeto de la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a través de un troquel redondo, un sustrato tubular que comprende al menos una capa sellante a) en el interior del tubo y una capa de barrera c) que comprende PVDC;
- enfriar dicho tubo de sustrato a una temperatura entre 5 y 15 °C, preferentemente entre 8 y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con un recubrimiento que comprende al menos una capa b), de esta manera obteniendo una película tubular no orientada;
- enfriar la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 y 30 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura la cual está por arriba de T_g de todas las resina poliméricas que componen las capas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- orientar biaxialmente la película tubular en proporciones orientadas de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 5, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales;
- enfriar la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 °C y 30 °C, preferentemente entre 5 °C y 10 °C.

Se encontró que esta combinación del procedimiento y la configuración de la capa es particularmente ventajosa para preparar las películas de la presente invención las cuales comprenden resinas de barrera tales como PVDC y sus copolímeros, los cuales tienen a degradarse a altas temperaturas.

Preferentemente el procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a través de un troquel redondo, un sustrato tubular que comprende al menos una capa sellante a) en el interior del tubo, al menos una capa de barrera c) que comprende PVDC y, opcionalmente, una capa resistente al abuso d'), preferentemente entre la capa sellante a) y la capa de barrera PVDC C);
- enfriar dicho tubo de sustrato a una temperatura entre 5 y 15 °C, preferentemente entre 8 y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con un recubrimiento que comprende al menos una capa b), y opcionalmente, una capa resistente al abuso d') de esta manera obteniendo una película tubular no orientada;
- enfriar la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 y 30 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura la cual está por arriba de T_g de todas las resinas poliméricas que componen las capas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- orientar biaxialmente la película tubular en proporciones de orientación de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 5, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales; y
- enfriar la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 °C y 30 °C, preferentemente entre 5 °C y 10 °C.

Otro procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a través de un troquel plano, un sustrato plano que comprende al menos una capa sellante a) al menos una capa de barrera c) que comprende PVDC y, opcionalmente, una capa resistente al abuso d');

- enfriar dicho sustrato a una temperatura entre 5 y 15 °C, preferentemente entre 8 y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con un recubrimiento que comprende al menos una capa b), y opcionalmente, una capa resistente al abuso d'') de esta manera obteniendo una película plana no orientada;
- 5 - enfriar dicha cinta no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 y 30 °C;
- calentar la cinta a una temperatura la cual está por arriba de T_g de todas las resinas poliméricas que componen las capas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- orientar biaxialmente la cinta por medio de un bastidor tensor, secuencialmente o simultáneamente, preferentemente simultáneamente, en proporciones de orientación de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 5, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales;
- 10 - enfriar la película orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 °C y 30 °C, preferentemente entre 5 °C y 10 °C.

15 El sustrato multicapa puede ser manufacturado por coextrusión, por ejemplo, como se describe en la patente US 3.891.008, usando ya sea un troquel de película plano o circular que permite darle forma al polímero de fusión en una cinta o un tubo.

De acuerdo con el procedimiento preferido, el sustrato multicapa es coextruido a través de un troquel redondo material para obtener un tubo de material polimérico fundido el cual es enfriado inmediatamente después de la extrusión sin haber sido expandido, y opcionalmente reticulado.

20 La coextrusión del sustrato, es generalmente realizada a temperaturas no más altas de 250 °C, preferentemente de 160 a 240 °C, preferentemente de 170 a 230 °C.

La etapa de recubrimiento puede ser simultánea, coextruyendo todas las capas remanentes juntas, para adherir simultáneamente todas, una sobre la otra, al tubo enfriado obtenido en la primera etapa de coextrusión, o esta etapa de recubrimiento puede ser repetida tantas veces como las capas que serán agregadas.

25 El recubrimiento de este sustrato es generalmente efectuado por calentamiento de las resinas del recubrimiento a temperaturas hasta 280 °C, típicamente de 200 °C a 270 °C.

Durante el recubrimiento por extrusión el tubo será ligeramente inflado para mantenerlo en la forma de un tubo y evitar que colapse.

La cinta o el tubo opcionalmente reticulado es entonces orientado biaxialmente.

30 En el caso del tubo, la orientación es preferentemente realizada de acuerdo con el llamado procedimiento de atrapado de burbuja. El tubo es calentado a una temperatura la cual está por arriba de T_g de todas las resinas empleadas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, típicamente pasándola a través de un baño de agua caliente, o alternativamente pasándola a través de un horno IR o un túnel de aire caliente, y es expandido, aun a esta temperatura por presión de aire interna, para obtener la orientación transversal y por una velocidad diferencial de los rodillos de arrastre los cuales mantienen la así obtenida "burbuja atrapada", para proporcionar la orientación longitudinal. La temperatura de calentamiento del tubo o de la cinta está en los rangos de 70 a 98 °C dependiendo de diversos factores tales como la naturaleza y cantidad de cada resina dentro del tubo, el espesor del tubo, la proporción de orientación a ser alcanzada, como es conocido por una persona experta en el arte.

40 Las proporciones de orientación típicas para las películas de la presente invención pueden comprender entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 en cada una de las direcciones longitudinal y transversal, preferentemente entre 3 y 5 en cada dirección, aún más preferente entre 3,1 y 4,5 en cada dirección.

45 Después de haber sido estirada, la película es rápidamente enfriada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 y 30 °C, preferentemente entre 5 y 10 °C, mientras se relaciona sustancialmente sus dimensiones de estiramiento con de alguna manera, congelar las moléculas de la película en su estado orientado y enrolladas para un procedimiento adicional.

En una modalidad preferida, las películas de acuerdo con un primer objeto de la presente invención están manufacturadas por recubrimiento por extrusión seguido de una orientación de atrapado de burbuja.

50 Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede ser obtenida por recubrimiento por extrusión plana y estiramiento biaxial por un procedimiento de bastidor tensor simultáneo o secuencial.

En una modalidad preferida, la película de acuerdo con un primero objeto de la presente invención es manufacturada por un recubrimiento por extrusión de troquel redondo seguido de un procedimiento de orientación de atrapado de burbuja.

55 El presente procedimiento de manufactura incluye la preparación de un primer sustrato por coextrusión de algunas de las capas de estructura (al menos la capa sellante a)) y la capa de barrera PVDC c) y la subsecuente deposición en el mismo de un recubrimiento que comprende al menos la capa de (co)poliéster aromático b) y las capas

remanentes opcionales, por recubrimiento extrusión.

Preferentemente, una o más capas adicionales, seleccionadas entre las capas de resistencia al abuso d), adicional e) y de unión f), están presentes en el sustrato y/o en el recubrimiento con el propósito de mejorar el rendimiento de abuso de las películas finales, para unir las capas adyacentes y contribuir al aislamiento térmico de la capa de barrera PVDC c).

5

Estas capas están sustancialmente colocadas en el sustrato y/o en el recubrimiento, de esta manera proporcionando una pila protectora de capas interpuestas entre la capa de barrera de gas © y la capa de poliéster (b). Preferentemente, el espesor total de dichas capas interpuestas es al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% del total del espesor de la película.

10 Si se desea, la película o una porción de la misma puede ser reticulada, químicamente o, preferentemente, por irradiación, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y la orientación. Típicamente para producir reticulación, el sustrato o el sustrato recubierto es tratado con una dosis de radiación adecuada de electrones de alta energía, preferentemente usando un acelerador de electrones, con el nivel de dosis determinado por procedimientos de dosimetría estándares. Dependiendo de las características deseadas, esta dosis de irradiación puede variar de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 kGy, preferentemente aproximadamente entre 30 y aproximadamente 150 kGy.

15

Otros aceleradores tales como un generador Van der Graff o un transformador de resonancia puede ser usado.

La radiación no está limitada a electrones de un acelerador ya que cualquier radiación de ionización puede ser usada.

20 Las películas de acuerdo con un primer objeto de la presente invención son preferentemente no irradiadas. Esto es particularmente el caso cuando al menos una capa resistente al abuso d) como se describe en la presente está presente en la estructura de película.

20

En dicho caso las películas ya tienen las propiedades mecánicas adecuadas para ser fácilmente orientadas, para soportar el procedimiento de envase y el manejo de los envases así obtenidos y no necesitan ser irradiados. Ventajosamente, la película no irradiada tendrá mejores propiedades de sellado.

25

En una modalidad más preferida, ambas capas d') y d'') comprenden al menos una poliamida y el porcentaje en peso de la suma de las resinas de poliamida de las capas d') y d'') en toda la película está comprendida entre 10% y 55%, preferentemente entre 15% y 50%, más preferentemente entre 20% y 50%, aún más preferentemente entre 20% y 45% en peso.

30 La alta cantidad de poliamida es deseable para conferir una alta resistencia al abuso a estas películas termocontraíbles y se encontró que, usando el procedimiento aquí descrito con esta configuración de capa, una alta cantidad de poliamida puede ser incorporada sin afectar la estabilidad del procedimiento y las propiedades de contracción. Las películas así obtenidas fueron también fácilmente orientadas.

30

Las películas de la presente invención muestran muy buen procesamiento y pueden soportar proporciones de orientación altas.

35

Las películas de la presente invención pueden ser fácilmente impresas.

Los procedimientos para imprimir las películas de la presente invención incluyen cualquier procedimiento convencional de impresión de materiales plásticos bien conocidos en el arte.

Una película que se obtiene de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente es también un objeto de la presente invención.

40

Un quinto objeto de la presente invención es el uso de las películas de acuerdo con el primero objeto de la presente invención para envasar productos con grasa, preferentemente carne fresca o procesada como se ilustra en los siguientes experimentos.

Ejemplos

45 La presente invención puede además ser entendida con referencia a los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos y no se deberán de interpretar como una limitante del alcance de la presente invención que es definida en las reivindicaciones anexas.

En los siguientes ejemplos los polímeros indicados en la Tabla 1 abajo han sido empleados.

Tabla 1

Marca, Vendedor	Naturaleza Química	Acrónimo	Propiedades y Parámetros
AFFINITY PL 1281G1, DOW	Polietileno, Copolímero de muy baja densidad etileno/octeno – ramificado, un solo sitio	VLDPE1	Contenido de comonómero 13%, Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/02,16 kg (E)) 3,5 g/10 min, Punto de fusión 99 °C
AFFINITY PL 1845G, DOW	Polietileno, Copolímero de muy baja densidad etileno/octeno – lineal, un solo sitio	VLDPE2	Densidad 0,91 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 3,5 g/10 min
QUEO 1007 Borealis	Polietileno, Copolímero de muy baja densidad etileno/octeno – lineal, un solo sitio	VLDPE3	Densidad 0,910 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 6,6 g/10 min
AFFINITY PL 1881G, DOW	Polietileno, Copolímero de muy baja densidad etileno/octeno – ramificado, un solo sitio	VLDPE4	Densidad 0,904 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 1 g/10 min, Punto de fusión 100 °C, Punto de reblandecimiento Vicat 88 °C
AFFINITY PL 1880G, DOW	Polietileno, Copolímero de muy baja densidad etileno/octeno – ramificado, un solo sitio	VLDPE5	Densidad 0,902 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 1,1 g/10 min, Punto de fusión 99 °C, Punto de reblandecimiento Vicat 86 °C
ADMER NF 538E, Mitsui Chemical	Polietileno modificado de anhídrido maléico. Muy baja densidad	VLDPE-mod	Densidad 0,91 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 4,1 g/10 min Punto de reblandecimiento Vicat 8 °C
EXCEED 2018CA, ExxonMobil	Polietileno, Copolímero lineal de baja densidad etileno/hexano– lineal, un solo sitio	LLDPE	Densidad 0,918 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 2 g/10 min Puntos de Fusión 108 °C y 118 °C
Plexar PX3227X09, Lyondell Basell	Polietileno modificado de anhídrido maléico. Mezcla lineal de baja densidad – Caucho – Modificado	LLDPE-mod	Densidad 0,913 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 1,70 g/10 min Punto de Fusión 124 °C
ELVAX 3165, DuPont	Copolímero etileno/acetato de vinilo	EVA1	Contenido de comonómero 18% Densidad 0,94 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 0,7 g/10 min Punto de Fusión 87 °C
ELVAX 3170, DuPont	Copolímero etileno/acetato de vinilo	EVA2	Contenido de comonómero 18% Densidad 0,94 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 2,5 g/10 min Punto de Fusión 90 °C
1003 VN4, Total Petrochemicals	Copolímero etileno/acetato de vinilo	EVA3	Contenido de comonómero 13,5% Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 0,38 g/10 min Punto de Fusión 93 °C

(continuación)

Marca, Vendedor	Naturaleza Química	Acrónimo	Propiedades y Parámetros
OREVAC 18211, Arkema	Copolímero de etileno modificado de anhídrido maléico/acetato de vinilo	EVA-mod1	Contenido de comonomero 1258% Densidad 0,95 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 3,5 g/10 min Punto de Fusión 72 °C
BYNEL 3101, DuPont	Copolímero de Ácido/etileno modificado de acrilato/acetato de vinilo	EVA-mod2	Contenido de comonomero 18,4% Densidad 0,943 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 3,2 g/10 min Punto de Fusión 87 °C Punto de reblandecimiento Vicat 65 °C
BYNEL CXA 21E787 DuPont	Copolímero de etileno modificado de anhídrido maléico/metilacrilato	EMA-md	Densidad 0,930 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 1,6 g/10 min Punto de Fusión 92 °C Punto de reblandecimiento Vicat 57 °C
NUCREL 1202 HC DuPont	Copolímero de etileno/ácido metacrílico	EMAA	Contenido de comonomero 12% Densidad 0,94 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) min - 1,2 máx. 1,8 g/10 min Punto de Fusión 95 °C
IXAN PV910, Solvin	Copolímero de cloruro de vinilideno/metilacrilato – estabilizado	PVDC-MA	Densidad gruesa (aparente) min 0,78 gr/cm ³ Contenido de comonomero 8,1%, Densidad 1,71 gr/cm ³ , Viscosidad Relativa min- 1,44 – máx. 1,48, Viscosidad de la solución 1,46 mPA.sec
AFFINITY PL 1880G, DOW	Poliétileno, Copolímero homogéneo de etileno-alfa olefina, etileno/octano	EAO1	Densidad 0,902 gr/cm ³ Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 190 °C/ 02,16 kg (E)) 1,1 g/10 min Punto de Fusión 99 °C Punto de reblandecimiento Vicat 86 °C
ULTRAMID C 33L01, BASF	Poliamida – 6/66, poli(caprolactama/hexametilendiamina/ácido adípico) lubricado	PA6/66	Densidad 1,12 gr/cm ³ Punto de Fusión 196 °C
Grivory G21 Natural, EMS-Grivory	Poliamida, poli(hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico) amorfo	PA6I/6T	Densidad 1,18 gr/cm ³ , Temperatura de transición vítrea 125 °C, Velocidad de Flujo de Fusión (Cond. 275 °C/ 5 kg) 20 g/10 min
RMAPET N180, Indorama	Poliéster, copolímero de ácido tereftálico, ácido isoftálico mono etilenglicol	PET1	Densidad de perlas en estado sólido 1,4gr/cm ³ , Viscosidad Intrínseca 0,80 dl/g, Temperatura de transición vítrea 78 °C, Punto de Fusión 245 °C
Ramapet N1, Indorama	Poliéster, copolímero de ácido tereftálico, ácido isoftálico y mono etilen glicol	PET2	Densidad de perlas en estado sólido 1,39 gr/cm ³ , Viscosidad Intrínseca 0,80 dl/g, Temperatura de transición vítrea 78 °C, Punto de Fusión 247 °C

(continuación)

Marca, Vendedor	Naturaleza Química	Acónimo	Propiedades y Parámetros
Artenius Global, Artenius	Polietilen tereftalato	PET3	Densidad gruesa (Aparente) 0,84 gr/cm ³ , Densidad 1,39 gr/cm ³ , Viscosidad de la Solución 0,82 mPa.seg, rango de fusión 240 – 250 °C

Los ejemplos de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos han sido recolectados en la Tabla 2.

La película del Ejemplo Comparativo 2 ha sido manufacturada de acuerdo con el procedimiento mostrado en EP 2030784 para preparar película que tienen una capa externa de poliamida en lugar de la capa externa de (co)poliéster aromático de la presente. En particular, el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de EP 2030784 comprende un recubrimiento de extrusión de un sustrato con un recubrimiento que comprende ambos, el PVDC y la capa de poliamida externa. Aún más, la película del Ejemplo Comparativo 2 comprende una pila de capas aisladas entre la barrera y la capa externa que tienen un espesor de aproximadamente 9,7% del espesor total de la película, a saber el espesor dentro del rango usado para las capas interpuestas correspondientes de las películas similares previas descritas en EP 2030784 y WO 2005011978. Como se puede apreciar de los datos experimentales de abajo, las técnicas del arte previo no permitirán la manufactura de las presentes películas: de hecho, ni el recubrimiento por extrusión descrito en EP 203078 – en el cual el PVDC y la capa de polímero de alto punto de fusión son coextruidos de facto – ni es aceptable la coextrusión descrita en WO 2005011978, preservada la capa termolábil PVDC del daño.

Tabla 2

Ejemplos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Comparativo 1	Comparativo 2
Capas	Espesor total 60,1 µm	Espesor total 90 µm	Espesor total 74,9 µm	Espesor total 50,1 µm	Espesor total 59,9 µm
Capa 1 (termosellada, a))	80% VLDP1 20% VLDPE2 (7,8 µm)	80% VLDP1 20% VLDPE2 (13,8 µm)	80% VLDP1 20% VLDPE2 (11,9 µm)	80% VLDP1 20% VLDPE3 (9,7 µm)	80% VLDP1 20% VLDPE2 (8,1 µm)
Capa 2	80% EAO1 20% LLDPE (8,8 µm) (adicional, e)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8,7 µm) (de unión, f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (8,5 µm) (de unión, f)	60% EAO1 40% EMAA (14,9 µm) (adicional, e)	80% VLDPE5 20% LLDPE (16,1 µm) (adicional, e)
Capa 3	100% EVA2 (3,9 µm) (de unión, f)	90% PA6/66 10% PA6I/6T (17,7 µm) (resistente al abuso d')	90% PA6/66 10% PA6I/6T (11,9 µm) (resistente al abuso d')	100% EVA1 (7,5 µm) (de unión, f)	100% EVA2 (5,00 µm) (de unión, f)
Capa 4	100% PVDC-MA (5,4 µm) (de barrera, c)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5,2 µm) (de unión, f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (5,1 µm) (de unión, f)	100% PVDC-MA (4,7 µm) (de barrera, c)	100% PVDC-MA (5,5 µm) (de barrera, c)
Capa 5	100% EVA2 (3,9 µm) (de unión, f)	100% PVDC-MA (4,8 µm) (de barrera, c)	100% PVDC-MA (4,7 µm) (de barrera, c)	100% EVA1 (7,5 µm) (de unión, f)	100% EMA-md (7,1 µm) (de unión, f)
Capa 6	100% EAO1 (7,8 µm) (adicional, e)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3,5 µm) (de unión, f)	70% EVA-mod1 30% VLDPE-mod (3,4 µm) (de unión, f)	70% VLDPE4 30% EVA3 (9,3 µm) (adicional, e)	100% PET3 (18,1 µm) (capa b)
Capa 7	100% LLDPE-mod (4,9 µm) (de unión, f)	100% EVA-mod2 (4,3 µm) (de unión, f)	100% EVA-mod2 (4,3 µm) (de unión, f)		
Capa 8	100% PET2 (17,6 µm) (capa b)	90% PA6/66 10% PA6I/6T (17,7 µm) (resistente al abuso d')	90% PA6/66 10% PA6I/6T (11,9 µm) (resistente al abuso d'')		

(continuación)

Ejemplos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Comparativo 1	Comparativo 2
Capa 9		100% EVA-mod2 (4,8 µm) (de unión, f)	100% EVA- mod2 (4,7 µm) (de unión, f)		
Capa 10		100% PET1 (9,5 µm) (capa b)	100% PET1 (8,5 µm) (capa b)		

Las capas de la Tabla 2 están reportadas en su orden de extrusión, desde la capa sellante indicada como capa 1 hasta la capa más exterior (la última listada).

5 Las películas multicapa de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1 a 3) y las películas comparativas 1 y 2 han sido preparadas por recubrimiento por extrusión a través de un troquel redondo de un sustrato que consiste de:

- la capa 1 a la capa 6 para los Ejemplos 2 y 3;
- la capa 1 a la capa 5 para el Ejemplo 1;
- la capa 1 a la capa 3 para los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

10 Los sustratos tubulares multicapa extrudidos así obtenidos fueron después

- enfriados con una cascada de agua a 8 °C,
- irradiada a 64 KGys (únicamente para el Ejemplo Comparativo 1, mientras los Ejemplos 1, 2, 3 y el Ejemplo Comparativo 2 no fueron irradiados), y
- recubiertos por extrusión con: las capas de la 7 a la 10 para los Ejemplos 2 y 3, las capas 6 a la 8 para el

15 Ejemplo 1 y las capas 4 a la 6 para los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

El tubo recubierto obtenido en los Ejemplos 1 a 3 y el Comparativo 2 es después rápidamente enfriado a 25 °C en agua, el tubo obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 es enfriado a 12 °C en agua, después los tubos obtenidos para todos los Ejemplos y el Ejemplo Comparativo 2 (excepto para el Comparativo 1) fueron orientados biaxialmente haciéndolos pasar a través de un baño de agua caliente mantenido a una temperatura de 94 °C, mientras que para el Comparativo 1 la temperatura fue de 90 °C, después los tubos fueron inflados para obtener la orientación transversal y estriados por rodillos de arrastre para obtener la orientación longitudinal.

20 El tubo recubierto obtenido en los Ejemplos 1 a 3 y el Comparativo 2 es después rápidamente enfriado a 25 °C en agua, el tubo obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 es enfriado a 12 °C en agua, después los tubos obtenidos para todos los Ejemplos y el Ejemplo Comparativo 2 (excepto para el Comparativo 1) fueron orientados biaxialmente haciéndolos pasar a través de un baño de agua caliente mantenido a una temperatura de 94 °C, mientras que para el Comparativo 1 la temperatura fue de 90 °C, después los tubos fueron inflados para obtener la orientación transversal y estriados por rodillos de arrastre para obtener la orientación longitudinal.

Las proporciones de orientación fueron:

- aproximadamente 3,4:1 en la dirección longitudinal y 3,4:1 en la dirección transversal para el Ejemplo 1;
- aproximadamente 3,7:1 en la dirección longitudinal y 4:1 en la dirección transversal para el Comparativo 1;
- aproximadamente 3,4:1 en la dirección longitudinal y 3,3:1 en la dirección transversal para el Comparativo 2. Finalmente, los tubos obtenidos fueron enfriados en aire frío a 7 °C.

25 Finalmente, los tubos obtenidos fueron enfriados en aire frío a 7 °C.

Durante la manufactura de las películas de la presente invención (Ejemplos 1 a 3), una estabilidad de procedimiento muy buen, en particular en el recubrimiento por extrusión en términos de calidad del tubo, y en la orientación de no rompimiento de burbuja, velocidad de línea incrementada y altas proporciones de arrastre, aún si las películas no fueron reticuladas, y sin el efecto negativo de las propiedades ópticas, se observó con respecto a los ejemplos comparativo.

30 Durante la manufactura de las películas de la presente invención (Ejemplos 1 a 3), una estabilidad de procedimiento muy buen, en particular en el recubrimiento por extrusión en términos de calidad del tubo, y en la orientación de no rompimiento de burbuja, velocidad de línea incrementada y altas proporciones de arrastre, aún si las películas no fueron reticuladas, y sin el efecto negativo de las propiedades ópticas, se observó con respecto a los ejemplos comparativo.

Adicionalmente, no se observó degradación de la capa PVDC, debido al sobrecalentamiento durante la extrusión o el contacto con tras capas calientes presentes en la estructura.

35 Por el contrario, durante la manufactura del tubo de la película comparativa 2, en particular durante el recubrimiento del sustrato, la degradación de PVDC fue observada. De hecho, las burbujas fueron formadas en la fusión y el color de la cinta resultante fue café. Después de 20 minutos de recubrimiento por extrusión, la situación fue aún peor, con la formación de lengüetas de troquel debido a una degradación extensiva y por lo tanto la recolección del tubo se detuvo.

A pesar de la apariencia inaceptable de la cinta, café por la degradación térmica de PVDC y no transparente debido a la presencia de burbujas atrapadas, fue orientado biaxialmente como se describió anteriormente. La película resultante (Ejemplo Comparativo 2) no era adecuada para su uso ya que estaba opaca, debido a la presencia de las mismas pero más grandes burbujas, y ligeramente amarilla para el ojo. La muy mala apariencia y óptica – ver la foto del tubo de la Figura 2 – fueron suficientes per se para descartar la película.

45 Los procedimientos de prueba usados para las evaluaciones de las propiedades se resumen en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Propiedad	Procedimiento de Prueba
Libertad de contracción 85 °C	ASTM D2732
Tensiones de contracción máximas y residuales	Procedimiento interno ver descripción abajo
Prueba de pérdida de goteo	Procedimiento interno ver descripción abajo
Punción a 23 °C	Procedimiento interno ver descripción abajo
Resistencia a la tensión y Alargamiento a la rotura a 23 °C	ASTM D882
Módulo Elástico a 23 °C	ASTM D882
Turbidez	ASTM D1003
Brillo 60 °	ASTM D2457

Libertad de contracción: es el cambio porcentual dimensional en un espécimen de película de 10 cm x 10 cm cuando se somete a un calentamiento seleccionado; ha sido medido siguiendo el Procedimiento de Prueba Estándar ASTM D2732, sumergiendo al espécimen por 5 segundos en un baño de agua calentado a 85 °C. Los resultados de esta prueba están reportados en la Tabla 4.

Tensión de contracción máxima (kg/cm²) y tensión de contracción fría residual (a 5 °C) (kg/cm²) fueron medidas a través de un procedimiento interno.

La tensión de contracción máxima es el valor máximo de la tensión desarrollada por los materiales durante el procedimiento de calentamiento/contracción. Los especímenes de las película (2,54 cm x 14,0 cm, de los cuales 10 cm están libres de prueba) son cortados en las direcciones longitudinales (LD) y transversales (TD) de la película y sujetos entre dos sujetadores, uno de los cuales está conectado a una celda de carga. Los dos sujetadores mantienen al espécimen en el centro de un canal en el cual una propela sopla aire caliente o frío y dos termopares miden la temperatura. Los termopares están posicionados tan cerca como sea posible (menos de 3 mm) al espécimen y en el centro del mismo. Las señales proporcionadas por el termopar (el cual es la temperatura de prueba) y por la celda de carga (la cual es la fuerza) son enviadas a una computadora en el que el software graba estas señales. La propela comienza a soplar aire caliente y la fuerza liberada por la muestra es medida en gramos. La temperatura es aumentada de 23 °C a 90 °C a una velocidad de aproximadamente 3,2 °C/segundo por medio del soplado de aire caliente y después decrece de 90 °C a 5 °C a una velocidad de 0,9 °C/segundo por medio del soplado de aire frío. La tensión de contracción máxima es calculada dividiendo el valor de fuerza máxima en kg (fuerza en el pico) por el área del espécimen (expresado en cm) y por el espesor promedio del espécimen (expresado en cm) y es expresado como kg/cm². La tensión de contracción residual fría es calculada dividiendo la fuerza (en kg) ejercida por el espécimen a 5 °C y el ancho del espécimen (en cm) y el espesor promedio del espécimen (en cm) y es expresado como kg/cm². Se midieron tres especímenes para cada película en cada dirección. Los resultados de esta prueba fueron reportados en la Tabla 4.

Pérdida de goteo fue medida a través de un procedimiento interno. La carne fue mantenida en una carcasa 24 horas a 2 °C después se deshuesó, recortó y cortó antes del empaquetado al vacío.

32 lomos (de un peso de 1,7 a 3,4 kg cada uno, 4 piezas cortadas de 8 novillos) fueron empaquetados con cada una de las bolsas probadas (Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1) en una máquina Cryovac VS30 con los siguientes parámetros:

- nivel de vacío: 5 mbar
- tiempo de sellado: 1,5 seg
- tiempo de enfriamiento: 2 seg
- ultrasellado, establecimiento de sellado: 350 T
- contracción de los envases a 85 °C, por inmersión en un tanque de inmersión de agua caliente por 3 segundos.

Los envases fueron almacenados 19 días bajo vacío a 2 ± 2 °C. 32 paquetes fueron evaluados por el Ejemplo 1 y 32 envases fueron evaluados por el Ejemplo Comparativo 1. La pérdida de goteo fue calculada (en porcentaje de peso de la carne) sustrayendo, del peso total de cada paquete, el peso del paquete seco y la carne seca, la diferencia es el peso del líquido el cual exudó durante el almacenamiento. Los resultados promedio de esta prueba se reportan en la Tabla 4. La diferencia de 0,3% en los valores totales de pérdida de goteo, entre los trozos empaquetados usando el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1, es significativo en el nivel de 95% de confianza cuando se somete a la prueba Student.

Punción a 23 °C: la resistencia a la punción es la fuerza de resistencia que surge cuando se empuja la perforadora contra una superficie de película flexible. Una muestra de la película es fijada en un sujetador de espécimen conectado a una celda de compresión montada en un dinamómetro (un Probador de tensión Instron); cuando el dinamómetro es iniciado, una perforadora (una espera de perforación, 5 mm en diámetro, soldada en un émbolo) es traída contra la película de muestra a una velocidad constante (30 cm/min) y la fuerza necesaria para perforar la

muestra es grabada gráficamente. La prueba es representativa de la resistencia al abuso de las películas de envase. Los resultados de esta prueba se reportan en la Tabla 5.

Resistencia a la tensión y Alargamiento a la rotura (ASTM 882).

5 La resistencia a la tensión representa la carga de tensión máxima por unidad de área de la sección transversal original del espécimen de prueba requerida para romperla, expresada en kg/cm².

10 El alargamiento a la rotura representa el incremento en la longitud del espécimen, medido en el momento de la ruptura expresado como porcentaje de la longitud original. Las mediciones se realizaron con un probador de tensión Instron equipado con una celda de carga de tipo CM (1 a 50 kg), en una cámara ambiental establecida a 23 °C, en especímenes previamente almacenados a 23 °C y 50% RH por un mínimo de 24 horas. Las mediciones de tensión y alargamiento fueron grabadas simultáneamente y los resultados reportados son los valores promedio. Los resultados de esta prueba son reportados en la Tabla 5.

Módulo Elástico a 23 °C: se ha evaluado siguiendo el ASTM D882. Los resultados de esta prueba son reportados en la Tabla 5.

Turbidez: se ha evaluado siguiendo el ASTM D1003. Los resultados de esta prueba son reportados en la Tabla 5.

15 Brillo: se ha evaluado siguiendo el ASTM D2457. El valor promedio de las mediciones realizadas en la dirección longitudinal y transversal fue reportado. Los resultados de esta prueba son reportados en la Tabla 5.

20 Como se muestra en la figura 2, la cual es una foto de una muestra (A) tomada del tubo del Ejemplo comparativo 2 y de una muestra (B) tomada del tubo del Ejemplo 3, la presencia simultánea en el recubrimiento de la capa PVDC y la capa PET, de acuerdo con el procedimiento de manufactura sugerido en EP 2030784, resultó en un daño y una cinta café. De hecho es evidente de la foto la presencia de varias burbujas.

25 Como se muestra en la Tabla 4, las películas de la presente invención mostraron valores de contracción libre altos y valores de tensión de contracción alta máximos. Adicionalmente, estas películas resultaron hábiles para desarrollar valores de tensión de contracción residual altos en condiciones frías, garantizando de esta manera una muy buena apariencia del envase durante el almacenamiento de los envases y una reducción en la pérdida de goteo de la carne.

Aún más, las películas tienen muy buenas propiedades mecánicas y ópticas, como se demostró por los datos de la Tabla 5.

30 En conclusión, las películas de la presente invención permiten obtener una excelente apariencia del envase y una reducción en la pérdida de goteo de la carne, manteniendo aun su muy buen procesamiento en la extrusión y nivel de conversión y garantizando la alta resistencia al abuso.

Tabla 4

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo Comparativo 1	
	LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
CONTRACCIÓN LIBRE (%) a 85 °C	40	46	24	35	25	35	40	46
CONTRACCIÓN LIBRE TOTAL (kg/cm ²)	86		59		60		86	
TENSIÓN DE CONTRACCIÓN MÁXIMA (kg/cm ²)	33	43	27	36	26	38	31	22
Tensión de contracción residual a 5 °C (kg/cm ²)	31	40	29	38	29	38	9	6
Pérdida de goteo total (%)	0,79						1,08	

Tabla 5

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3		Ejemplo Comparativo 1	
	LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
Fuerza de tensión (kg/cm ²)	1050	1100	1160	1210	1100	1320	800	800
Elongación (%)	150	130	130	130	190	120	120	140
Módulo (kg/cm ²)	10800	13300	8450	8230	8120	8070	2600	2600
Punción a 23 °C (g)	10350		24000		17700		9050	
Turbidez (%)			12		9		7	
Brillo 60° (g.u.)			134		148		110	

Aunque la presente invención ha sido descrita con referencia a las modalidades preferidas, se deberá de entender que las modificaciones y variaciones de la invención existen sin apartarse de los principios y el alcance de la invención, como aquellos expertos en el arte podrán fácilmente entender. De acuerdo a esto, dichas modificaciones son de acuerdo con las reivindicaciones establecidas más abajo.

5

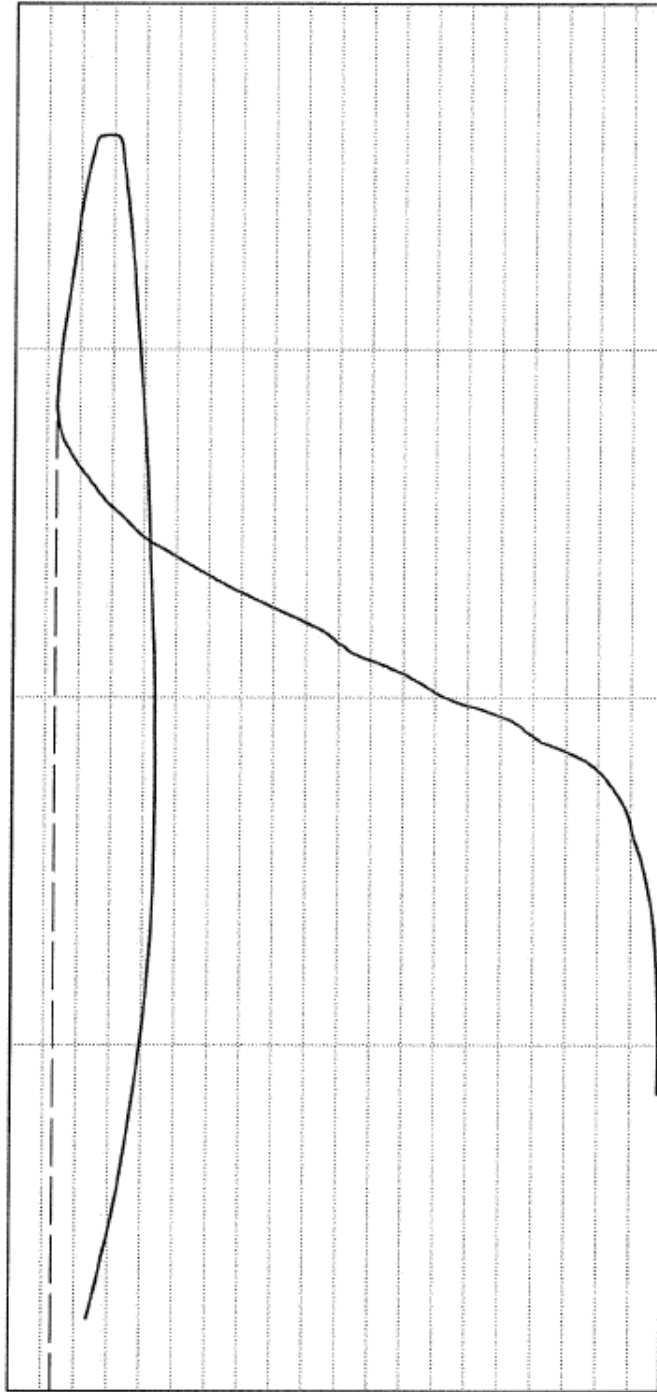
REIVINDICACIONES

1. Una película de envasado termocontraíble de barrera de multicapa coextruída orientada biaxialmente que comprende al menos:
 una capa externa termosellable (a),
 5 una capa (b) la cual no está directamente adherida a la capa termosellable (a),
 en la que dicha capa (b) comprende uno o más (co)poliésteres aromáticos, en la que, preferentemente, dichos uno o más (co)poliésteres aromáticos se **caracterizan por** un punto de fusión mayor de 225 °C, mayor de 230 °C, mayor de 235 °C
 al menos una capa interna de barrera de gas (c) que comprende cloruro de polivinilideno,
 10 dicha película está **caracterizada por**
- A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 45%, y
 - B) una tensión máxima de contracción en cada una de las dirección longitudinales y transversales de al menos 20 kg/cm², y
 - C) una tensión de contracción residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al
 15 menos 25 kg/cm²
- en la que la contracción total libre es medida de acuerdo a ASTM D2732, la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción residual son medidas de acuerdo con el procedimiento de la presente descripción.
2. La película de conformidad con la reivindicación 1 en la que la capa (b) es la segunda capa externa.
3. La película de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2 en la que la capa (b) es la única capa que comprende
 20 (co)poliésteres aromáticos.
4. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el porcentaje en peso del (co)poliéster o (co)poliésteres aromáticos en la película total es al menos 3%, al menos 5%, al menos 10%, al menos 12%, al menos 15%, al menos 20%, al menos 25% o está en el rango de 3 a 60%, de 5 a 50%, de 10 a 40%, de 15 a 40%, de 20 a 40%.
5. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los (co)poliésteres aromáticos son polietileno tereftalatos (PETs) que tienen puntos de fusión mayores a 225 °C, mayores a 230 °C, mayores a 235 °C.
6. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la al menos una capa de barrera de gas interna (c) comprende al menos 70%, al menos 80%, al menos 90%, al menos 95% de cloruro de polivinilideno, preferentemente consiste en cloruro de polivinilideno y/o en la que el polímero para la capa termosellable (a) es seleccionado de entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros lineales de etileno alfa olefinas homogéneos o heterogéneos, copolímeros de polipropileno (PP), copolímeros de estileno-propileno (EPC), ionómeros, y sus mezclas
7. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende al menos una capa interna resistente al abuso (d), preferentemente al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d''), preferentemente las capas (d') y (d'') tienen la misma composición.
8. La película de conformidad con la reivindicación 7 en la que las capas (d') y (d'') están respectivamente posicionadas entre la capa termosellable externa (a) y la capa interna de barrera de gas (c), y entre la capa interna de barrera de gas (c) y la capa externa (b).
9. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 en la que al menos una capa interna resistente al abuso (d) o las al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d''), comprenden una resina seleccionada del grupo que consiste de poliamidas, poliésteres, y polímeros basados en estireno, preferentemente que comprende poliamida o poliamidas, más preferentemente poliamida o poliamidas en una cantidad de al menos 70%, 80%, 90%, en peso basado en el peso de dichas una o más capas, más preferentemente dichas una o más
 45 capas consisten de poliamida o poliamidas.
10. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en la que la al menos una capa interna resistente de abuso (d) o las al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d''), comprenden una mezcla de poliamidas alifáticas y aromáticas, preferentemente consisten de dicha mezcla, más preferentemente en dicha mezcla, el contenido de poliamida o poliamidas alifáticas está entre 70% y 97%, y el contenido de poliamida o poliamidas aromáticas está entre 3% y 30%.
11. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 en la que la cantidad total de poliamida o poliamidas en la película total está entre 10% y 55%, preferentemente entre 15% y 50%, más preferentemente entre 20% y 50%, aún más preferentemente entre 20% y 45% en peso y/o en la que la suma del porcentaje en peso de poliamida o poliamidas y del poliéster o poliésteres en la película completa está entre 30% y
 55 80%, preferentemente entre 40% y 70%, más preferentemente entre 45% y 65%.

12. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende uno o más capas adicionales (e) que comprenden resina basada en acrilato, etileno-acetato de vinilo (EVA) y/o poliolefinas.
13. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende una o más capas de unión f) adicionales, dichas una o más capas preferentemente comprenden:
- 5 - al menos un polímero basado en estireno, o
 - una mezcla de polímero que comprende de 50% a 85% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno-alfa olefina; y de 50% a 15% en peso de al menos un copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo que tiene un porcentaje en peso de acetato de vinilo entre 6% y 15%.
- 10 14. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende al menos dos capas internas resistentes al abuso (d') y (d''), al menos dos capas internas adicionales (e), y opcionalmente al menos una capa interna de unión (f) adicional.
- 15 15. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que una o más capas adicionales seleccionadas de entre capas de resistencia al abuso d), adicionales e) y de unión f), están interpuestas entre la al menos una capa interna de barrera de gas (c) y la capa de (co)poliéster aromático (b), el espesor total de dichas capas interpuestas es de al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% del espesor total de la película.
- 20 16. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizada por**
 -A) una contracción libre total a 85 °C de al menos 55%, más preferentemente a al menos 60%,
 -B) una tensión máxima de contracción en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 25 kg/cm², más preferentemente de 25 kg/cm² en cada una de las direcciones longitudinales y transversales y mayores a 30 kg/cm² en la otra de las dos direcciones, y
 -C) una tensión de contracción residual a 5 °C en cada una de las direcciones longitudinales y transversales de al menos 27 kg/cm², y más preferentemente al menos de 30 kg/cm².
- 25 17. La película de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizada por** valores de turbidez menores a 20%, preferentemente menores a 15%, más preferentemente menores a 12% medidos de acuerdo con la ASTM D1003, y/o valores de brillo mayores a 110 g.u., preferentemente mayores a 120 g.u., aún más preferentemente mayores a 130 g.u., medidos de acuerdo a la ASTM D2457.
- 30 18. Un artículo para envasado en la forma de un tubo sin costuras, en la que la capa termosellable a) es la capa más interna del tubo, o en la forma de un contenedor flexible, y comprende una película de conformidad con las reivindicaciones 1 a 17.
- 35 19. Un envase que comprende el artículo de conformidad con la reivindicación 18 y un producto envasado en dicho artículo.
- 40 20. Un procedimiento para manufacturar una película de conformidad con las reivindicaciones 1 a 17 que comprende las etapas de:
 - coextruir, a través de un troquel redondo, un sustrato tubular que comprende al menos una capa sellante a) en el interior del tubo y una capa de barrera c) que comprende PVDC;
 - enfriar dicho tubo de sustrato a una temperatura entre 5 y 15 °C, preferentemente entre 8 y 10 °C, después de la extrusión;
 - recubrir por extrusión el sustrato con un recubrimiento que comprende al menos una capa de (co)poliésteres aromáticos b), de esta manera obteniendo una película tubular no orientada;
 - enfriar la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 y 30 °C;
 - calentar la película tubular a una temperatura la cual está por encima de T_g de todas las resinas poliméricas que componen las capas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
 - orientar biaxialmente la película tubular en proporciones de orientación de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 5, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales;
 - enfriar la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 °C y 30 °C, preferentemente entre 5 °C y 10 °C.
- 45 21. Un procedimiento para manufacturar una película de conformidad con las reivindicaciones 1 a 17 que comprende las etapas de
 - coextruir, a través de un troquel plano, un sustrato plano que comprende al menos una capa sellante a) al menos una capa de barrera c) que comprende PVDC,
 - enfriar dicho sustrato plano a una temperatura entre 5 y 15 °C, preferentemente entre 8 y 10 °C, después de la extrusión;
 - recubrir por extrusión el sustrato plano con un recubrimiento que comprende al menos una capa de uno o
- 50
- 55

- más (co)poliésteres aromáticos b), de esta manera obteniendo una película plana no orientada;
- enfriar dicha cinta no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, preferentemente entre 20 y 30 °C;
 - calentar la cinta a una temperatura la cual está por encima de Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- 5 - orientar biaxialmente la cinta por medio de un bastidor tensor, secuencial o simultáneamente, preferentemente simultáneamente, en proporciones de orientación de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente entre 3 y 5, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales;
- enfriar la película orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura entre 4 °C y 30 °C,
- 10 preferentemente entre 5 °C y 10 °C.
22. El procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 20 o 21 en el que
- el sustrato además comprende una capa resistente al abuso d'), y/o
 - el recubrimiento además comprende una capa resistente al abuso d'')
- 15 23. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22 en el que una o más capas adicionales, seleccionadas de entre capas resistentes al abuso d), adicionales e) y de unión f), están presentes en el sustrato y/o en el recubrimiento, de esta manera proporcionando una película que comprende una pila de dichas capas interpuestas entre la capa o capas de barrera de gas (c) y la capa de (co)poliésteres aromáticos (b), el espesor total de dicha capa o capas interpuestas es al menos 10%, al menos 20%, al menos 25%, al menos 30% del espesor total de la película.
- 20 24. El procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23 en el que:
- la coextrusión del sustrato, es realizada a temperaturas no más altas de 250 °C, preferentemente de 160 a 240 °C, preferentemente de 170 a 230 °C, y/o
 - el recubrimiento del sustrato es efectuado a temperaturas hasta 280 °C, típicamente de 200 °C a 270 °C,
- 25 - la temperatura de calentamiento del tubo o de la cinta está en el rango de 70 a 98 °C, y/o
- las proporciones de orientación están comprendidas entre aproximadamente 2 a aproximadamente 6 en cada dirección, preferentemente entre 3 y 5 en cada dirección, aún más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada dirección; y/o
 - el enfriamiento de la película es efectuado a una temperatura entre 4 y 30 °C, preferentemente entre 5 y 10 °C.
- 30 25. Una película de conformidad con las reivindicaciones 1 a 17 que se puede obtener de conformidad con el procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 20 a 24.
26. Uso de una película de conformidad con las reivindicaciones 1 a 17 o 25 para el envasado de productos con grasa, preferentemente carne fresca o procesada.

Fuerza (g) vs. Temperatura (°C)



Temperatura (°C)

FIG.1

Fuerza (g)

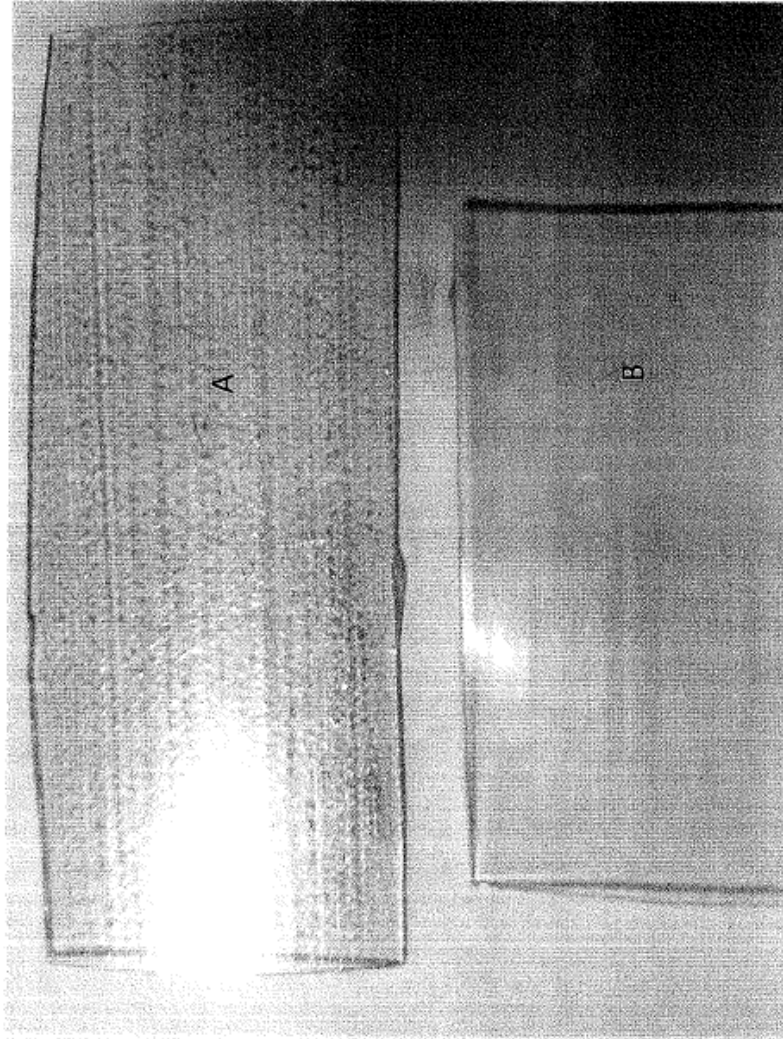


FIG.2