(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 667 372**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B65D 75/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2011 PCT/EP2011/071780**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076481**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2011 E 11802314 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2648907**

(54) Título: **Película multicapa termoencogible y recipientes fabricados de la misma**

(30) Prioridad:

09.12.2010 EP 10194429

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

PALEARI, MARIO;
SCAPOLI, TIZIANO;
SPIGAROLI, ROMANO;
ZANABONI, GIULIANO y
FUSARPOLI, FLAVIO

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 667 372 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película multicapa termoencogible y recipientes fabricados de la misma

Campo técnico

La presente invención se refiere a películas termoencogibles de barrera multicapa y a estructuras de recipiente flexibles fabricadas de tales películas, tales como sacos, bolsas y similares, útiles para artículos de embalaje, en particular ítems alimenticios, preferiblemente carne.

Técnica anterior

Durante varias décadas, los artículos de embalaje termoencogibles se han utilizado para el embalaje de una variedad de productos. Los alimentos, especialmente la carne, se envasaron al vacío en dichos artículos de embalaje. A través de los años, estos artículos de envases termoencogibles han desarrollado una mayor fortaleza al impacto y una mayor fortaleza de sellado, a la vez que son más fáciles de sellar, tienen mejores propiedades de barrera contra el oxígeno y la humedad y tienen un encogimiento libre total más alto a temperaturas más bajas. La alta fortaleza de sellado, la alta fortaleza al impacto y la alta resistencia a la perforación son particularmente importantes para el embalaje de productos cárnicos frescos, ya que los envases con fugas son menos deseables tanto para los consumidores como para los minoristas. Además, los embalajes con fugas reducen la vida útil permitiendo que el oxígeno atmosférico y los microbios ingresen al embalaje. Como resultado, los artículos de embalaje utilizados para el embalaje de alimentos, particularmente el embalaje de carne, han evolucionado hasta ser bastante resistentes y, por lo tanto, difíciles de abrir. Por consiguiente, las películas a medida y/o los iniciadores de propagación se han desarrollado para facilitar la apertura de estos embalajes.

El documento US2009116768 divulga películas termoencogibles de barrera multicapa que, después de formarse como sacos o bolsas, pueden abrirse manualmente sin el uso de un cuchillo o tijera o cualquier otro utensilio. De acuerdo con esta solicitud de patente, estas películas son fáciles de rasgar debido a la presencia de al menos una capa que contiene al menos una mezcla de polímero incompatible seleccionada del grupo que consiste en:

(A) una mezcla de 90 a 30 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina con 10 a 70 por ciento en peso de copolímero de etileno/éster insaturado que tiene un contenido de éster insaturado de al menos 10 por ciento en peso;

(B) una mezcla de resina de ionómero con copolímero de etileno/éster insaturado, y/o polibutileno, y/o homopolímero de propileno y/o copolímero de propileno

(C) una mezcla de copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneo con mezcla de polímeros reciclados que comprende homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno, copolímero de propileno, poliamida, copolímero de etileno/alcohol vinílico, resina de ionómero, copolímero de etileno/alfa-olefina modificado con anhídrido, y agente antibloqueo;

(D) una mezcla de copolímero de etileno/éster insaturado con polipropileno y/o copolímero de propileno/etileno, y/o polibutileno, y/o copolímero de etileno/alfa-olefina modificado, y/o homopolímero de estireno, y/o copolímero de estireno/butadieno;

(E) una mezcla de copolímero de etileno/norborneno con copolímero de etileno/éster insaturado y/o polipropileno y/o polibutileno;

(F) una mezcla de copolímero de etileno/alfa-olefina con polipropileno y/o polibutileno y/o etileno/norborneno;

(G) una mezcla de homopolímero de propileno homogéneo y/o copolímero de propileno homogéneo con copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina y/o copolímero de etileno/éster insaturado;

(H) una mezcla de homopolímero de propileno y/o copolímero propileno/etileno y/o polibutileno con copolímero de etileno/acrilato de metilo y/o copolímero de etileno/ácido acrílico y/o copolímero de etileno/acrilato de butilo;

(I) una mezcla de poliamida con poliestireno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina y/o copolímero de etileno/acetato de vinilo y/o copolímero de estireno/butadieno; y

(J) una mezcla de poliamida 6 y poliamida 616T.

La presente solicitud de patente, entre cientos de mezclas teóricamente posibles comprendidas dentro de la definición muy amplia anterior, se centra en mezclas de copolímeros de etileno - alfa olefina y copolímero de etileno - acetato de vinilo (VLDPE o LLDPE y EVA). Estas mezclas se describen profusamente, se ejemplifican y también se

reivindican específicamente (reivindicación 13) mientras que otras mezclas, tales como las de homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina con copolímero de etileno/éster insaturado, se ignoran por completo.

Además de las propiedades mencionadas anteriormente las películas de embalaje de barrera, termoencogibles para bolsas deben tener ópticas óptimas, recorte de alambre caliente y corte con cuchilla, es decir, la capacidad de ser cortado sin problemas en la máquina de fabricación de bolsas sin deformarse ni rasgarse, y maquinabilidad. En particular, se dice que una película tiene una buena “maquinabilidad” si se puede usar con una máquina de embalaje sin plegar, doblar, sellar pliegues, arrugar los bordes o atascar indebidamente. Todos estos defectos de maquinabilidad son aún más evidentes con películas de menor espesor y/o en el caso de sellos diagonales como los presentes en bolsas de forma triangular o en V, comúnmente utilizadas para el embalaje de piezas de quesos duros tales como grana y parmesano.

El solicitante ha encontrado que las películas que comprenden mezclas de acuerdo con las enseñanzas del documento US2009116768, es decir, mezclas de copolímeros de etileno - alfa olefina y el copolímero de etileno y acetato de vinilo no se pueden mecanizar fácilmente, especialmente en la máquina de conversión para artículos en forma de V: los defectos recurrentes durante la conversión son arrancados, concretamente sellos rizadas en particular sellos angulados, una eliminación difícil del material de desecho interpuesto entre dos sacos triangulares posteriores y, después del corte, una formación incorrecta de la cadena del saco (es decir, sacos rizados no se alinean ordenadamente y no están espaciados uniformemente).

El documento US2004/118735 se refiere al embalaje de productos en sacos de parches fabricados de películas termoencogibles, flexibles, resistente a los pinchazos

El documento WO99/03670 se refiere a un procedimiento para el sellado y corte de películas de embalaje flexibles que resuelve el problema de “desgarro de borde” y “sello de borde”.

El documento EP0913338 se refiere al embalaje de productos en sacos de parche fabricados a partir de una película flexible resistente a los pinchazos.

El documento EP0447988 se refiere a películas termosellables multicapa para embalaje, así como a envases y embalajes fabricados de éstos, particularmente adecuado para el embalaje de alimentos. Estas películas muestran una combinación peculiar de propiedades de sellado.

El documento WO2011/062828 se refiere a películas para la producción de bolsas y, en particular, a películas sellables por radiodiofrecuencia que pueden usarse en la producción de embalajes médicos.

Ninguno de los documentos mencionados anteriormente (documentos US2004/118735, WO99/03670, EP0913338, EP0447988 o WO2011/062828) describe o enseña una película que comprende una capa b) y una capa d) como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Un atributo de una película que puede contribuir a una buena maquinabilidad es un mayor nivel de rigidez de la película. Sin embargo, un aumento en el módulo (es decir, rigidez) de una película puede dar como resultado unas características de contracción y apariencia libres indeseablemente reducidas (por ejemplo, brillo, turbidez y transmisión total) de la película.

Sorprendentemente, los inventores han encontrado que al insertar al menos una capa de copolímeros de etileno/éster insaturado o sus mezclas con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina en películas de embalaje contraíbles de barrera convencionales inesperadamente resultan propiedades equilibradas. En particular estas películas se caracterizan por buenas ópticas, alta contracción, rasgado lineal liso, alta resistencia al abuso y buena mecánica, fácil recorte y maquinabilidad, especialmente ventajosa en la fabricación de artículos triangulares o en forma de V.

Divulgación de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una película termoencogible multicapa con un número de capas de 4 a 9 que comprende:

a) una capa externa termosellable que comprende al menos una poliolefina o un copolímero de EA/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de etileno - alfa olefina con 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de etileno - acetato de vinilo,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases

d) al menos una capa interna que comprende una resina a base de ácido acrílico, mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos en el que la resina acrílica va de 80 a 20 por ciento en peso.

Un segundo objeto de la presente invención es un recipiente termoencogible flexible obtenido autosellando la película de acuerdo con el primer objeto anterior.

Un tercer objeto de la presente invención es un embalaje que comprende un producto embalado en un recipiente flexible según el segundo objeto anterior.

Un cuarto objeto de la presente invención es un procedimiento para fabricar un recipiente flexible de acuerdo con el segundo objeto que comprende la etapa de autosellar una película de acuerdo con el primer objeto anterior.

Un quinto objeto de la presente invención es un procedimiento para hacer que el embalaje del tercer objeto anterior comprenda los pasos de: (A) insertar un producto en un recipiente plano de acuerdo con el segundo objeto anterior, teniendo dicho recipiente al menos un lado no sellado (B) sellar dicho al menos un lado no sellado con al menos un sello con calor, formando así un embalaje cerrado y (C) calentar la película termoencogible para encoger el embalaje alrededor del producto.

Definiciones

Como se usa en el presente documento, el término “película” incluye un velo de plástico, independientemente de si es una película o una lámina.

Como se usa en el presente documento, el término “poliolefina” se refiere a homopolímeros, copolímeros, que incluyen, por ejemplo, bipolímeros, terpolímeros, etc., que tienen un enlace metileno entre unidades monoméricas que se pueden formar mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Ejemplos de poliolefinas incluyen polietileno (PE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de ultra alta densidad (UHDPE), copolímeros de etileno/propileno, polipropileno (PP), copolímero de propileno/etileno, poliisopreno, polibutileno, polibuteno, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, ionómeros, polietilenos que comprenden etileno/-olefina que son copolímeros de etileno con uno o más -olefinas (alfaolefinas) tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, o similares como un comonómero, y similares.

Como se usa en el presente documento, el término “etileno/-olefina” (E/AO) se refiere a un copolímero modificado o no modificado producido por la copolimerización de etileno y una cualquiera o más -olefina. La -olefina en la presente invención puede tener entre 3-20 átomos de carbono colgantes. La copolimerización de etileno y una -olefina puede producirse por catálisis heterogénea, es decir, reacciones de copolimerización con sistemas de catálisis de Ziegler-Natta, por ejemplo, haluros metálicos activados por un catalizador organometálico, esto es, cloruro de titanio, que contiene opcionalmente cloruro de magnesio, complejado con trialquil aluminio y se puede encontrar en patentes tales como la patente de los Estados Unidos No. 4,302,565 de Goeke et al., y la Patente de Estados Unidos No. 4,302,566 de Karol, et al., ambos de los cuales se incorporan en este documento, por referencia al mismo, en su totalidad. Los copolímeros catalizados heterogéneos de etileno y una-olefina pueden incluir polietileno de baja densidad lineal, polietileno de muy baja densidad y polietileno de ultra baja densidad. Estos copolímeros de este tipo están disponibles en, por ejemplo, The Dow Chemical Company, de Midland, Michigan, EE. UU., y se venden bajo las marcas registradas de resinas DOWLEX. Además, la copolimerización de etileno y una -olefina también puede producirse por catálisis homogénea, por ejemplo, reacciones de copolimerización con sistemas de catálisis de metaloceno que incluyen catalizadores de geometría restringida, es decir, complejos de metal de transición monociclopentadienilo enseñados en la patente de EE. UU. 5,026,798 de Canich, cuyas enseñanzas se incorporan aquí como referencia. Los copolímeros de etileno/olefina homogéneos catalizados (E/AO) pueden incluir copolímeros de etileno/olefina modificados o no modificados que tienen un comonómero de olefina ramificada de cadena larga (8-20 átomos de carbono colgantes) disponible en The Dow Chemical Company, conocido 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 ramificada (3-6 átomos de carbono colgantes) conocido como resinas EXACT que se obtienen de ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas, EE. UU.

Como se usa en el presente documento, la frase “resina basada en ácido acrílico” se refiere a homopolímeros y copolímeros que tienen un ácido acrílico y/o un enlace de ácido metacrílico entre la unidad monomérica. Estas unidades monoméricas tienen la fórmula general: [H2C=C](R)(CO2H) donde R=H, grupo alquilo. Las resinas basadas en ácido acrílico se pueden formar mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica y pueden incluir la polimerización de ácido acrílico o ácido metacrílico en presencia de luz, calor o catalizadores tales como peróxidos de benzoilo o los ésteres de estos ácidos, seguido de saponificación. Los ejemplos de resinas basadas en ácido acrílico incluyen, pero sin limitación, copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (E/MAA) y mezclas de los mismos.

Como se usa en el presente documento, la frase “resina basada en acrilato” se refiere a homopolímeros y copolímeros que tienen un éster de enlace de ácido acrílico entre la unidad monomérica. La unidad de monómero de ácido acrílico puede representarse por la fórmula general: [H2C=C](R)(CO2R') donde R=H, grupo alquilo y R'= grupo alquilo igual o diferente que R. Las resinas basadas en acrilato pueden ser formadas por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, tal como, por ejemplo, polimerización del monómero de acrilato por los mismos procedimientos que los descritos para las resinas basadas en ácido acrílico. Los ejemplos de resina basada en acrilato incluyen, pero no se limitan a, copolímero de metilo/metacrilato (MMA), copolímero de etileno/acrilato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/metacrilato (EMA), copolímero de etileno/acrilato de n-butilo (EnBA), y mezclas de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término “adhesivo” se refiere a un material polimérico que sirve para un propósito principal o función de adherir dos superficies entre sí. En la presente invención, el adhesivo puede adherir una capa a otra capa. El adhesivo puede comprender cualquier polímero, copolímero o mezcla de polímeros que incluye polímeros modificados y no modificados, por ejemplo, copolímeros injertados, que proporcionan suficiente adhesión entre capas a capas adyacentes que comprenden, por lo demás, polímeros no adherentes.

Como se usa en el presente documento, el término “EVA” se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo. La unidad monomérica de acetato de vinilo puede representarse por la fórmula general: [CH3COOCH=CH2].

Como se usa en este documento, el término “polímero” se refiere al producto de una reacción de polimerización, e incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. En general, las capas de una película o sustrato de película pueden consistir esencialmente en un único polímero, o pueden tener todavía polímeros adicionales junto con el mismo, esto es, mezclado con el mismo.

Como se usa en este documento, el término “copolímero” se refiere a polímeros formados por la polimerización de reacción de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término “copolímero” incluye el producto de reacción de copolimerización de etileno y una -olefina, tal como 1-hexeno. El término “copolímero” también incluye, por ejemplo, la copolimerización de una mezcla de etileno, propileno, 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Como se usa en este documento, un copolímero identificado en términos de una pluralidad de monómeros, por ejemplo, “copolímero de propileno/etileno”, se refiere a un copolímero en el que un monómero puede copolimerizarse en un peso mayor o en un porcentaje molar que el otro monómero o monómeros. Sin embargo, el primer monómero listado preferiblemente polimeriza en un porcentaje en peso mayor que el segundo monómero listado.

Como se usa en el presente documento, la frase “recipiente flexible” incluye sacos de sellado en el extremo, sacos de sellado lateral, sacos con sello en L, sacos con sello en U (también denominadas (“bolsas”), sacos con fuelles, tubos con costuras posteriores y envolturas sin costuras.

Como se usa en el presente documento, el término “embalaje” incluye embalajes fabricados de tales recipientes colocando un producto en el recipiente y sellando el recipiente de modo que el producto esté sustancialmente rodeado por la película multicapa termoencogible a partir de la cual se fabrica el envase.

Como se usa en el presente documento, la frase “dirección de la máquina” se refiere a la dirección en la que la película emerge del troquel. Por supuesto, esta dirección se corresponde con la dirección en que se envía el producto extruido durante el proceso de producción de la película. La frase “dirección de la máquina” se corresponde con la “dirección longitudinal”. La dirección de la máquina y la dirección longitudinal se abrevian como “MD” y “LD” respetuosamente.

Como se usa en este documento, la frase “dirección transversal” se refiere a una dirección perpendicular a la dirección de la máquina. La dirección transversal se abrevia como “TD”.

Como se usa en el presente documento, el término “saco” se refiere a un recipiente de embalaje que tiene una parte superior abierta, bordes laterales y un borde inferior. El término “saco” abarca sacos planos, bolsas, cubiertas (cubiertas sin costuras y cubiertas cosidas posteriormente, incluidas cubiertas selladas por solapamiento, cubiertas selladas con aletas, y cubiertas selladas a tope que tienen cinta adhesiva de fondo sobre ellas). Varias configuraciones de cubiertas se describen en US6764729 y varias configuraciones de sacos, que incluyen sacos con sellado en L, sacos cosidos posteriormente y sacos con sello en U (también denominadas bolsas), se divulgan en el documento US6790468.

Como se usa en el presente documento, el término “laminación extrusión” o “revestimiento por extrusión” se refiere a procesos mediante los cuales se extruye una película de polímero fundido sobre un sustrato sólido (por ejemplo, un material no tejido), para unir el sustrato con la película. “Unido” se refiere a configuraciones mediante las cuales un elemento se asegura directamente a otro elemento fijando el elemento directamente al otro elemento y a configuraciones mediante las cuales un elemento se sujeta indirectamente a otro elemento fijando el elemento al miembro o miembros intermedios que a su vez son fijados al otro elemento. Los materiales se pueden unir mediante

uno o más procesos de unión que incluyen unión adhesiva, soldadura térmica, soldadura con disolvente, unión ultrasónica, unión por extrusión y combinaciones de los mismos.

Como se usa en el presente documento, el término “orientado” se refiere a un velo termoplástico que forma una estructura de película en la que el velo se ha alargado en una dirección (“uniaxial”) o en dos direcciones (“biaxial”) a temperaturas elevadas seguidas al ser “fraguadas” en la configuración alargada enfriando el material mientras se retienen sustancialmente las dimensiones alargadas. Esta combinación de elongación a temperaturas elevadas seguida de enfriamiento provoca un alineamiento de las cadenas de polímero a una configuración más paralela, mejorando de este modo las propiedades mecánicas del velo de polímero. Después del calentamiento subsecuente de ciertas láminas no restringidas, no recocidas, orientadas de polímero a su temperatura de orientación, se produce el termoencogido.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una película multicapa termoencogible con un número de capas de 4 a 9 que comprende:

a) una capa externa termosellable que comprende al menos una poliolefina y un copolímero de EA/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o Copolímeros E/AO con 20 a 50 por ciento en peso de copolímero EVA,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases

d) al menos una capa interna que comprende una resina a base de ácido acrílico, mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos en los cuales la resina acrílica va de 80 a 20 por ciento en peso.

En la película termoencogible multicapa, el primer objeto de la presente invención:

a) la capa termosellable externa es una capa de contacto con alimentos que comprende una mezcla de copolímeros de E/AO homogéneos o una mezcla de copolímeros de E/AO homogéneos y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), o mezclas de copolímero de E/AO homogéneo con copolímeros de bloques EVA, EMA, PO;

(b) la al menos una capa comprende de 75 a 65 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros E/AO desde 25 a 35 por ciento de EVA. Preferiblemente los copolímeros de EVA tienen un contenido de vinil acetato de 4 por ciento a 28 %, más preferiblemente de 9 a 18 por ciento;

(c) la capa interna de barrera a los gases comprende un polímero seleccionado entre copolímeros de alcohol polivinílico (PV/A), copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), cloruros de polivinilo (PVC), copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), cloruro de polivinilideno/copolímeros de cloruro de vinilo (PVDC-VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA), mezclas de copolímeros de cloruro de polivinilideno/vinilcloruro (PVDC/VC) y copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA), mezclas de PVdC y policaprolactona (como los descritos en la patente EP2064056 B1, ejemplos 1 a 7, y resultan particularmente útiles para productos alimentarios que respiran como algunos quesos), homopolímeros y copolímeros de poliéster, homopolímeros y copolímeros de poliamida, preferiblemente copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/de cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA);

Preferiblemente, la resina basada en ácido acrílico puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en copolímero de etileno/ácido acrílico (E/AA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (E/MAA) y mezclas de los mismos, siendo E/MAA particularmente preferido.

El material adhesivo puede comprender cualquier polímero, copolímero o mezcla de polímeros que incluye polímeros modificados y no modificados, por ejemplo, copolímeros injertados, que proporcionan suficiente adhesión. Ejemplos no limitantes de materiales adhesivos son EVA, o poliolefina (EVA, LLDPE, EMA) injertados con anhídrido maleico.

Son más preferidas las mezclas de resinas acrílicas con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos, en la que la resina acrílica va de 70 a 30 por ciento en peso, incluso más preferiblemente de 50 a 35 por ciento en peso. Se prefieren las mezclas de resinas acrílicas con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa olefina (E/AO)

La capa d) es preferiblemente una capa interna, más preferiblemente esta entre la capa termosellable externa a) y la capa interna c) de barrera a los gases.

El primer objeto de la presente invención de película termoencogible multicapa puede comprender, además:

e) al menos una capa interna que comprende un material adhesivo y/o EVA. En el caso de que al menos una capa interna e) comprenda EVA, se prefieren los copolímeros de etileno/acetato de vinilo con un contenido de acetato de vinilo (VA) de 4 a 28 por ciento en peso, siendo más preferidos de 9 a 18 por ciento en peso.

f) una capa exterior de piel que comprende al menos una poliolefina o un E/AO copolímero y sus mezclas, preferiblemente una mezcla de copolímero E/AO homogéneo y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). La capa externa f), si está presente, puede tener la misma composición o una diferente con respecto a la capa termosellable externa a), preferiblemente la misma composición.

El primer objeto de la presente invención de película multicapa termoencogible se ha orientado en estado sólido, preferiblemente se ha orientado biaxialmente y puede tener una contracción libre en dirección L y/o T, medida tal como se ha descrito en la parte experimental de al menos 20 % en al menos uno de dirección longitudinal o transversal, preferiblemente de al menos 25 %, más preferiblemente de al menos 30 % a 80 ºC.

La película termoencogible multicapa primer objeto de la presente invención comprende al menos una capa de barrera a los gases, y puede exhibir una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) inferior a 50, preferiblemente inferior a 30, más preferiblemente inferior a 20 cc/m^2 día atm a 23 ºC y 0 % de humedad relativa.

Alternativamente, el primer objeto de película multicapa termoencogible de la presente invención comprende al menos una capa de barrera a los gases, y puede presentar una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) que varía de 50 a 500, preferiblemente de 120 a 450, más preferiblemente de 180 a 450 cc/m^2 día atm a 23°C y 0 % de humedad relativa.

El primer objeto de la película multicapa termoencogible de la presente invención comprende tanto secuencias simétricas como asimétricas, con un número de capas de 4 a 9, preferiblemente de 5 a 7, más preferiblemente de 6.

La película termoencogible multicapa, primer objeto de la presente invención, preferiblemente tiene un espesor total de 20 µm a 110 µm, más preferiblemente de 30 µm a 90 µm, incluso más preferiblemente de 35 µm a 50 µm.

En una realización, la película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende:

a) una capa externa termosellable, que comprende al menos una poliolefina y un copolímero E/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de desde 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de E/AO con de 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de EVA,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases que comprende copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA)

d) al menos una capa interna que comprende una resina a base de ácido acrílico mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos en los que la resina acrílica es de 80 a 20 por ciento en peso.

En otra realización, la película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende:

a) una capa externa termosellable, que comprende al menos una poliolefina y un copolímero de E/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de desde 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de E/AO con de 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de EVA,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases que comprende copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA)

d) al menos una capa interna que comprende una resina basada en ácido acrílico, y mezclas de las mismas con homopolímero de etileno y/o etileno/alfa-olefina (E/AO).

En otra realización, la película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende:

a) una mezcla de copolímeros homogéneos E/AO o una mezcla de copolímero E/AO homogéneo y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE),

b) al menos una capa que comprende una mezcla de desde 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de E/AO con de 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de EVA,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases que comprende copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA);

d) al menos una capa interna que comprende una resina basada en ácido acrílico, mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos en los que la resina acrílica va de 80 a 20 por ciento en peso.

En otra realización, la película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende:

a) una capa externa termosellable, que comprende al menos una poliolefina y un copolímero de E/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de desde 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de E/AO con de 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de EVA,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases

d) al menos una capa interna que comprende una resina basada en ácido acrílico, mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos en los que la resina acrílica va de 80 a 20 por ciento en peso y

e) al menos una capa interna que comprende EVA

En una realización preferida, la película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende:

a) una capa termosellable externa que comprende una mezcla de copolímeros E/AO homogéneos o una mezcla de copolímero E/AO homogéneo y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);

b) al menos una capa que comprende una mezcla de 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímero E/AO con 20 a 50 por ciento en peso de EVA, preferiblemente de 75 a 65 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímero de E/AO con desde 25 a 35 por ciento en peso de EVA;

c) al menos una capa interna de barrera a los gases que comprende copolímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA);

d) al menos una capa interna colocada entre la capa termosellable externa a) y la capa interna de barrera a los gases c) que comprende un material seleccionado del grupo que consiste en resina a base de acrilato y resina a base de ácido acrílico, y sus mezclas con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO), y

e) al menos una capa interna que comprende EVA.

En la realización más preferida, la película multicapa termoencogible de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende

a) una capa externa termosellable que comprende una mezcla de copolímeros E/AO homogéneos;

b) una capa que comprende una mezcla de 75 a 65 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímero E/AO con desde 25 a 35 por ciento en peso de EVA;

c) una capa interna de barrera a los gases que comprende polímeros de cloruro de polivinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA);

d) una capa interna colocada entre la capa termosellable externa a) y la capa interna c) de barrera a los gases que comprende una resina basada en ácido acrílico, y sus mezclas con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO), y

e) dos capas internas que comprenden EVA.

La película termoencogible multicapa de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se puede fabricar por coextrusión o recubrimiento de extrusión, usando un troquel de película plana o circular que permite moldear el polímero fundido en una película o tubo delgado.

El paso de orientación puede realizarse mediante el llamado proceso de burbujas atrapadas, que es un proceso ampliamente conocido que se utiliza típicamente para la fabricación de películas termoencogibles.

De acuerdo con dicho proceso, la película multicapa se coextruye a través de un troquel redondo para obtener un tubo de polímero fundido que se apaga inmediatamente después de la extrusión sin expandirse, opcionalmente reticulado, luego calentado a una temperatura que está por encima de la Tg de todas las resinas empleadas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, típicamente haciéndola pasar a través de un baño de agua caliente o calentándolo con un horno IR o con aire caliente, y expandido, aún a esta temperatura por presión de aire interna para obtener la orientación transversal y por una velocidad diferencial de los rodillos de arrastre que sostienen la “burbuja atrapada” así obtenida para proporcionar la orientación longitudinal.

La película se enfría rápidamente para congelar de algún modo las moléculas de la película en su estado orientado y enrollado.

Además, en algunos casos, puede ser deseable someter la estructura orientada a un tratamiento de calentamiento/enfriamiento controlado (denominado recocido) que está destinado a tener un mejor control sobre la estabilidad dimensional a baja temperatura de la película termoencogible.

Si bien la orientación se lleva a cabo típicamente en ambas direcciones, se pueden obtener películas mono-orientadas o películas orientadas preferentemente evitando o controlando la orientación transversal o longitudinal.

Alternativamente, la película orientada también puede prepararse mediante coextrusión plana seguida de orientación en una o ambas direcciones mediante bastidor tensor y opcionalmente recocido. La orientación puede llevarse a cabo en tal caso ya sea secuencial o simultáneamente.

Dependiendo de la cantidad de capas en la estructura final, puede ser aconsejable o necesario dividir la etapa de coextrusión: en tal caso, primero se forma un tubo o una lámina de un número limitado de capas; este tubo o lámina se apaga rápidamente y antes de enviarlo a la etapa de orientación se recubre por extrusión con las capas restantes.

La etapa de revestimiento puede ser simultánea, mediante la coextrusión total de todas las capas restantes, para adherirlas todas simultáneamente, una encima de la otra, al tubo u hoja templada obtenida en la primera etapa de extrusión, o este paso de recubrimiento se puede repetir tantas veces como las capas que se agregarán.

Si se desea, la película se puede reticular, ya sea químicamente o, preferiblemente, por irradiación. Típicamente para producir reticulación, un extruido se trata con una dosificación de radiación adecuada de electrones de alta energía, preferiblemente usando un acelerador de electrones, determinándose el nivel de dosificación mediante procedimientos de dosimetría estándar. Una dosificación de radiación adecuada de electrones de alta energía está en el intervalo de hasta aproximadamente 120 kGy, más preferiblemente aproximadamente 16-80 kGy, y aún más preferiblemente aproximadamente 34-64 kGy. Se pueden usar otros aceleradores, como un generador Van der Graff o un transformador resonante.

La radiación no se limita a los electrones de un acelerador ya que se puede usar cualquier radiación ionizante.

La irradiación se realiza preferiblemente antes de la orientación, y se lleva a cabo ya sea en la cinta global coextruida o revestida por extrusión, o preferiblemente, en la cinta extruida primaria antes del revestimiento por extrusión. La irradiación, sin embargo, podría realizarse también después de la orientación.

Un segundo objeto de la presente invención es un recipiente flexible termoencogible obtenido al autosellar la película según el primer objeto anterior.

El autosellado de la película según la presente invención puede ser realizado en un modo de sellado de aleta y/o sellado de solape, preferiblemente haciendo que la capa termosellable externa a) se selle por calor a sí misma, es decir, en un modo de sellado de aleta.

El recipiente flexible termoencogible puede ser un saco con cierre en el extremo (ES), un saco con cierre lateral (o TS transversal) o una bolsa.

En una realización, el recipiente flexible es un saco de sellado de extremo plano, fabricado de una tubería continua, el saco de sellado de extremo tiene una parte superior abierta, primer y segundo bordes laterales plegados, y un sello de extremo a través de una parte inferior del saco.

En una realización, el recipiente flexible es un saco de sellado lateral, plano fabricado de tubería continua, teniendo el saco de sellado lateral una parte superior abierta, un borde inferior plegado, y un primer y segundo sellado lateral.

En una realización, el recipiente flexible es un saco de sellado lateral plano, en forma de V, fabricado de una tubería continua, teniendo el saco de sellado lateral una parte superior abierta, un borde inferior plegado, y un primer y segundo sellos laterales. Dichos primer y segundo sellos laterales pueden estar completamente en ángulo con respecto a la parte superior abierta, proporcionando así un saco triangular o casi triangular (fig. 1) o, preferiblemente, pueden ser parcialmente rectos (es decir, perpendiculares a la parte superior abierta) y parcialmente en ángulo, confiriendo una forma más similar a un trapecio (fig. 2). En el caso de sacos con forma de trapecio, los sellos laterales están preferiblemente en ángulo de 10-25°, más preferiblemente de 15-20°, incluso más preferiblemente de aproximadamente 17°. Preferiblemente, el sello recto y los sellos en ángulo son de una longitud comparable.

En una realización, el recipiente flexible es una bolsa plana que se prepara sellando térmicamente dos películas planas entre sí, teniendo la bolsa una parte superior abierta, un primer sello lateral, un segundo sello lateral y un sello inferior.

El recipiente flexible comprende opcionalmente al menos un iniciador de rasgadura.

En el caso de bolsas con forma de trapecio, el iniciador de rasgadura es preferiblemente un lengüeta o pestaña triangular como se ilustra en la Fig. 3. Dicha aleta puede ser ventajosamente fabricada utilizando la película de desecho entre dos bolsas triangulares o en forma de V subsecuentes, como se representa en la figura 4, con modificaciones menores de las barras de sellado. Esta aleta, incluso después del paso de termoencogido, garantiza un agarre fácil y una buena iniciación de rasgado.

Un tercer objeto de la presente invención es un embalaje que comprende un producto embalado en un recipiente flexible según el segundo objeto anterior.

Un cuarto objeto de la presente invención es un procedimiento para fabricar un recipiente flexible de acuerdo con el segundo objeto que comprende la etapa de autosellar una película de acuerdo con el primer objeto anterior.

El recipiente flexible según el segundo objeto de la presente invención puede ser un saco ES (saco de sellado final), obtenible a partir de un tubo aplanado de material termoplástico sellando y cortando transversalmente el extremo inferior del saco, o un saco TS (saco de sellado transversal), típicamente obtenido plegando longitudinalmente una película plana y sellar y cortarlo transversalmente. En los sacos ES y TS actualmente disponibles en el mercado, los sellos son sellos de aleta, esto es, sellos donde una superficie de la película de empaque está siempre sellada a sí misma.

Otro procedimiento de embalaje de productos alimenticios y no alimenticios es mediante bolsas fabricadas en máquinas de llenado y sellado, tales como una máquina de llenado y sellado horizontal (HFFS) o una máquina de llenado y sellado vertical (VFFS).

Una máquina FFS, ya sea Horizontal o Vertical, típicamente incluye una formadora para formar una velo plana de película en una configuración tubular, un sellador longitudinal para sellar los bordes longitudinales superpuestos de la película en la configuración tubular, un transportador para alimentar los productos en la película tubular una después de otra en una configuración adecuadamente espaciada, o un tubo de alimentación en el caso de una máquina VFFS, y un sellador transversal para sellar la película tubular en una dirección transversal para separar los productos en embalajes discretos.

El sellador transversal se puede operar para sellar simultáneamente la parte inferior de la bolsa delantera y la parte delantera de la siguiente bolsa y cortar los dos sellos, así como también el embalaje principal del tubo sellado delantero.

Alternativamente, en el proceso HFFS, el sello transversal se puede accionar para cortar el embalaje delantero de la siguiente porción tubular y sellar la parte frontal de dicha porción tubular, creando así la parte inferior sellada de la siguiente bolsa delantera. De esta forma, la bolsa delantera que contiene el producto a envasar tiene un sello longitudinal y solo un sello transversal. Luego se puede generar vacío antes de que un segundo sello transversal lo cierre herméticamente. También en este caso, la película termoplástica termoencogible orientada de la presente invención se emplea como el material de embalaje y el embalaje al vacío se encoge para lograr la presentación/apariencia deseada.

En los procesos FFS, mientras que los sellos transversales son siempre sellos de aleta, el sello longitudinal puede ser un sello de aleta o un sello de solapa, esto es, un sello donde la capa más interna de la película está sellada a la capa más externa de la misma película.

También en este caso, como en la fabricación de bolsas ES o TS, las resinas utilizadas para el material de embalaje termoplástico y en particular para las capas de sellado externas se seleccionan de tal manera que proporcionen altas fortalezas de sellado. De hecho, esto garantiza que el recipiente flexible final protegerá adecuadamente el producto embalado del entorno exterior, sin aberturas o fugas accidentales.

Un quinto objeto de la presente invención es un proceso para hacer que el embalaje del tercer objeto anterior comprenda los pasos de: (A) insertar un producto en un recipiente plano de acuerdo con el segundo objeto anterior, teniendo dicho recipiente al menos un lado no sellado; (B) opcionalmente generar vacío y/o hacer fluir gas al recipiente cargado; (C) sellar dicho al menos un lado no sellado con al menos un sellado térmico, formando así un embalaje cerrado y (D) calentar la película termoencogible para encoger el embalaje alrededor del producto.

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

Se usan las siguientes abreviaturas:

VLD: Densidad muy baja

VA: acetato de vinilo

VLDPE 1: copolímero VLD Et/Oct ramificado, sitio único, densidad (23 ºC) 0,900 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°, 6,0 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión (010°C/Min) 99°C (AFFINITY PL 1281 G1 de Dow)

VLDPE 2: Copolímero VLD Et/Oct lineal, sitio único, Densidad 0,910 g/cm^3; velocidad de flujo en fundido 190 ºC, 6,6 g/10 min (medida por ASTM D1238-Condición E); (EXACT 1007 por plastómeros DEX)

VLDPE 3: copolímero de VLD Et/Oct ramificado, sitio único, densidad 0,904 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°C, 1 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión 100°C; reblandecimiento Vicat a 88°C; (AFFINITY PL 1881G de Dow);

LLDPE1: copolímero de LLD Et/Oct ramificado, sitio único, densidad (líquido) 0,902 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°C, 1,1 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); punto de fusión 99°C; Punto de reblandecimiento Vicat 86°C; (AFFINITY PL 1880G de Dow)

EVA1: copolímero de etileno/acetato de vinilo, comonómero de VA al 18 %, densidad 0,9400 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190 ºC, 0,70 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión (010°C/Min) 87°C; (ELVAX 3165 de Du Pont);

EVA2: copolímero de etileno/acetato de vinilo, 13,5 % de comonómero VA; Densidad 0,935 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°, 0,38 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión 93°C; (1003 VN 4 por Total Petroquímicos);

EVA3: copolímero de etileno/acetato de vinilo 9,4 % en peso de comonómero VA; Densidad 0,9280 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°C, 9 g/10 min medido por ASTM D1238-Condición E); (ESCORENE ULTRA FL00909 de Exxon)

EVA4: Copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico, 18 % comonómero VA, Densidad 0,945 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190 ºC, 7 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión 85°C (OREVAC 9318 por Arkema);

EMAA1: Copolímero de etileno/ácido metacrílico, 12 % de comonómero, densidad 0,94 g/cm^3; Índice de flujo en fundido 190°C 1,2-1,8 g/10 min (medido por ASTM D1238-Condición E); Punto de fusión 95°C; (NUCREL 1202 de Du Pont);

VdC/MA: copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, contenido de comonómero de acrilato de metilo 8,1 %; Densidad 1,71 g/cm^3; (IXAN PV910 de SolVin);

VdC/MA/VC: mezcla de copolímero de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo y cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, densidad 1,71 g/cm^3; (IXAN PVS815 de SolVin);

Ejemplo 1

Se preparó una película de seis capas por recubrimiento de extrusión a través de un troquel redondo.

Un sustrato formado por las siguientes capas (a)/(d)/(e) donde la capa de sellado por calor (a) es la capa más interna del tubo, ha sido coextruida, rápidamente templada con una cascada de agua, irradiada a un nivel de dosificación de 64 kGy y recubierto con la secuencia de tres capas, (c)/(e)/(b), en donde la capa (b) es la capa más externa del tubo global. La cinta revestida por extrusión se enfrió rápidamente, se volvió a calentar haciéndola pasar a través de un baño de agua a aproximadamente 95-98 ºC, y se orientó a esta temperatura (con relaciones de orientación de aproximadamente 3,7:1 en la dirección longitudinal y aproximadamente 4,0:1. en la dirección transversal) por el proceso de burbujas atrapadas.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se informa a continuación, es la siguiente:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,1)/

(d) 70 % LLDPE1 + 30 % EMAA1 (13)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,2)/

(e) EVA1 (3,8)/

(b) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (8,7)

Grosor total 46 µm

Ejemplo 2

Se ha preparado una película de seis capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(d)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de tres capas, (c)/(e)/(b), en donde la capa (b) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se informa a continuación, es la siguiente:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,0)/

d) 60 % LLDPE1 + 40 % EMAA1 (12,8)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,6)/

(e) EVA1 (3,8)/

(b) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (8,2)

Grosor total 45,2 µm

Ejemplo 3

Se ha preparado una película de seis capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(d)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de tres capas, (c)/(e)/(b), en donde la capa (b) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se reporta a continuación, es como sigue:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,0)/

(d) 60 % LLDPE1 + 40 % EMAA1 (12,8)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA/VC (4,6)/

(e) EVA1 (3,8)/

(b) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (8,2)

Grosor total 45,2 µm

Ejemplo 4

Se ha preparado una película de seis capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(b1)/(e), en donde la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y una capa de tres capas, (c)/(d)/(b), en donde la capa (b) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se reporta a continuación, es como sigue:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,1)/

(b1) 70 % LLDPE1 + 30 % EVA2 (13)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,2)/

(d) 70 % EMAA1 + 30 % EVA4 (3,8)

(b) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (8,7)

Grosor total 46 µm

Ejemplo 5

Se ha preparado una película de siete capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(b)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de cuatro capas, (c)/(b1)/(d)/(b1), en donde la capa (b1) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b1), donde las resinas utilizadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se informa a continuación, es como sigue:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,1)/

(b) 70 % LLDPE1 + 30 % EVA1 (13)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,2)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA1 (3,8)/

(d) EMAA1 (3,8)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA1 (4,9)

Grosor total 46 µm

Ejemplo 6

Se ha preparado una película de siete capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(b)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de cuatro capas, (c)/(b1)/(d)/(b1), en donde la capa (b1) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b1), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se reporta a continuación, es como sigue:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,1)/

(b) 70 % LLDPE1 + 30 % EVA2 (13)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,2)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (3,8)/

(d) EMAA1 (3,8)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (4,9)

Grosor total 46 µm

Ejemplo 7

Esta película es idéntica a la película del ejemplo 4, pero la reticulación se efectúa a un nivel de dosificación de 85 en lugar de 64 kGy.

Ejemplo 8

Se ha preparado una película de siete capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(b)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de cuatro capas, (c)/(b1)/(d)/(b1), en donde la capa (b1) es la capa más externa del tubo global.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b1), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se informa a continuación, es como sigue:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9,1)/

(b) 70 % LLDPE1 + 30 % EVA2 (13)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,2)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA3 (3,8)/

(d) EMAA1 (3,8)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA3 (4,9)

Grosor total 46 µm

Ejemplo comparativo 9

Se ha preparado una película de seis capas sustancialmente de acuerdo con el ejemplo 1 con la secuencia de sustrato (a)/(b)/(e), en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo, y un recubrimiento de tres capas, (c)/(e)/(b1), en donde la capa (b1) es la capa más externa del tubo global. La capa (d) que caracteriza las películas presentes está ausente.

La secuencia de capas (desde la capa de sellado térmico más interna (a) hasta la capa más externa (b), donde las resinas usadas para las diferentes capas y, entre paréntesis, el grosor en micrómetros de cada capa se informa a continuación, es la siguiente:

(a) 80 % VLDPE1 + 20 % VLDPE2 (9)/

(b) 70 % LLDPE1 + 30 % EVA2 (12,8)/

(e) EVA1 (6,8)/

(c) VdC/MA (4,1)/ (e) EVA1 (3,8)/

(e) EVA1 (3,8)/

(b1) 70 % VLDPE3 + 30 % EVA2 (8,6)

Grosor total 45,1 µm

Las películas de la presente invención (ej. 1-8) y la película comparativa según la técnica anterior (ej. 9) se han evaluado de acuerdo con los siguientes procedimientos de prueba:

Brillo (ASTM D2457), encogimiento libre (80°C, ASTM D2732),

Turbidez después de encogimiento: se utilizó un procedimiento interno para esta prueba. La preparación de la muestra siguió a ASTM D2732, luego se siguió ASTM D1003 para la medición de turbidez. Al menos 3 muestras de prueba para cada material se recortaron a un tamaño de 15 cm x 15 cm, se colocaron en un par de pinzas de metal y se sometieron a un proceso de contracción en agua caliente a 85°C durante 5 segundos y luego se enfriaron en un baño de agua fría por 5 segundos. La muestra se dejó secar, se montó en el portamuestras y se midió la neblina siguiendo la norma ASTM D1003.

Rasgabilidad: procedimiento de prueba interna para la linealidad del rasgado. Se corta una muestra de la tubería (ancho completo por 20,32cm de largo). Usando un marcador permanente negro, se dibuja una línea de aproximadamente 2,54 cm desde el extremo abierto transversalmente a lo largo del ancho de la muestra. Se dibuja otra línea a lo largo del espécimen perpendicular a la línea anterior. Una rendija larga de 2,54 cm en la dirección longitudinal se hace con tijeras. La muestra se encoge sumergiéndola durante 3-4 segundos en un tanque de agua caliente. Luego se retira la muestra, las muestras se sujetan manualmente a cada lado de la ranura. Un lado de la tubería con ranura es halado hacia el cuerpo mientras mantiene el otro lado estacionario. La rasgadura es lineal si se propaga a lo largo de la línea negra.

La resistencia al abuso en línea se midió de acuerdo con un procedimiento de prueba interno. La “resistencia al abuso en línea” es la capacidad de una estructura para soportar sin romper las operaciones de embalaje, esto es, cargar, generar vacío, sellar, encogiendo y recolectando los productos a través de un transportador de rodillo loco. Esta es una evaluación de la resistencia de un material al abuso mecánico durante una operación de embalaje en una línea de embalaje bien definida. La línea de embalaje está estandarizada (tanto los componentes como el diseño) para que se puedan comparar los resultados obtenidos en diferentes muestras. El objetivo de esta prueba es proporcionar un procedimiento para discriminar y clasificar bolsas de diferente estructura a nivel de laboratorio en cuanto a sus propiedades mecánicas. El procedimiento para probar esta propiedad se concibe, por lo tanto, para simular tanto como sea posible las condiciones más drásticas que realmente podrían ocurrir en las líneas de embalaje. Para realizar esta prueba, las bolsas que se examinarán se rellenan con bloques de metal de peso constante (630 g), se someten a vacío (vacío residual por debajo de 10 mbar), se sellan en las condiciones que los expertos en la materia puedan establecer para el material específico bajo prueba y encogido a 85°C en agua caliente en un tanque de inmersión. Los embalajes así obtenidos se verifican luego en busca de fugas (debido a la abrasión mecánica y la perforación de la película) y la resistencia al abuso en línea se evalúa por el porcentaje de rechazos. Esta prueba tiene un significado relativo y su objetivo es indicar si se espera que una estructura dada tenga, en la planta del cliente, más o menos resistencia al abuso que un saco estándar utilizado para la comparación.

Resistencia a la preforación a 23°C: se utilizó un procedimiento de prueba interno. La resistencia a la perforación es la fuerza de resistencia que surge cuando se empuja un punzón contra una superficie de película flexible. Se fija una muestra de película en un portamuestras conectado a una celda de compresión montada en un dinamómetro (un medidor de tracción Instron); cuando se inicia la prueba, se introduce un punzón (una esfera de perforación, de 5 mm de diámetro, soldada en un émbolo) contra la muestra de película a una velocidad constante (30 cm/min) y la fuerza necesaria para pinchar la muestra se registra gráficamente.

Recorte de alambre caliente: se utilizó un procedimiento de prueba interno. El procedimiento de prueba de recorte de “cable caliente” se ha desarrollado para medir la capacidad de un saco encogido para cortarse por medio de un cable eléctrico sujeto a ajustes eléctricos de voltaje bien definidos (10 V) y amperaje (23 A) para calentar el cable. La prueba se lleva a cabo colocando el saco transversalmente a través de una barra de sellado equipada con alambre caliente (una barra de sellado estándar), manteniendo fija la intensidad de la corriente y cambiando la longitud (segundos) de la corriente eléctrica del impulso. En cada momento de impulso, se verifica el recorte del saco: el saco puede resultar completamente cortado o no cortado o parcialmente cortado. Cuanto menor es la longitud del tiempo de impulso (segundos) en que el saco está completamente cortado, mejor es la capacidad del material para recortarse en las condiciones descritas.

Conversión de TS/WS: las películas multicapas anteriores se han convertido en sacos rectangulares TS o en forma de V (proceso WS) según los procesos convencionales y se ha evaluado la maquinabilidad.

Los resultados se recopilan en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ej, n	Turbidez después de encogimiento %	Brillo (g,u),	Encogido 80°C LD/TD (%)	Agarre & Rasgado	Convertir WS	Convertir TS	Res, al abuso en línea	Perforación a 23°C (g)	Recorte de alambre caliente (seg)
1	14	120,4	31/39	sí	sí	sí	57 %	8575	1,5
2	18	126	31/39	sí	sí	sí	46 %	9350	1,2
3	18		31/37	sí	sí	sí			
4	16	120	31/38	sí	sí	sí	70 %	7780	1,5
5	20	108,1	32/41	sí	sí	sí	80 %		1,5
6	15	121	32/38	sí	sí	sí	74 %	8425	1,5
7	20	122	30/40	sí	sí	sí	70 %	7600	1,7
8	14	117,5	30/40	sí	sí	sí	74 %		1,5
9	15	122,7	32/40	sí	no	sí/no		8254	

Finalmente, el material de acuerdo con la presente invención que incluye mezclas EMAA y EMAA (Ej. 1-8) fue probado por un panel de consumidores intermedios y se juzgó más crujiente y firme si se compara con las fórmulas de la técnica anterior (Ejemplo 9) que no incluye EMAA.

A partir de los resultados anteriores, es evidente que las películas de la presente invención divulgan una mezcla bien equilibrada de propiedades y, sorprendentemente, se pueden usar con una máquina de embalaje sin arrugas, pliegues, pliegues de sellado, rizos de borde o atascos innecesarios.

Esta muy buena maquinabilidad es mucho más apreciada con películas de menor espesor y/o en el caso de sellos diagonales, como los presentes en bolsas de forma triangular o en V, comúnmente utilizadas para el embalaje de piezas de quesos duros tales como grana y parmesano.

Las películas presentes no incurren en defectos durante la conversión, como el arrancado, a saber, los sellos rizados en particular a lo largo de los sellos en ángulo: eliminación difícil del material de desecho interpuesto entre dos sacos triangulares subsecuentes y, después del corte, la formación incorrecta de la cadena del saco (es decir, los sacos rizados no se alinean ordenadamente y no están espaciados uniformemente). Otra ventaja de la máquina de fabricación de sacos es un corte de recorte muy bueno, es decir, un corte limpio operado por cuchillos.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa termoencogible, con un número de capas de 4 a 9, que comprende:

a) una capa externa termosellable, que comprende al menos una poliolefina o un copolímero EA/AO y sus mezclas

b) al menos una capa que comprende una mezcla de 80 a 50 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímeros de etileno-alfa olefina con un 20 a 50 por ciento en peso de copolímero de etileno y acetato de vinilo,

c) al menos una capa interna de barrera a los gases, y

d) al menos una capa interna que comprende una resina basada en ácido acrílico mezclada con homopolímero de etileno y/o copolímero de etileno/alfa-olefina (E/AO) y/o materiales adhesivos, en los que la resina acrílica es de 80 a 20 por ciento en peso

2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha capa externa termosellable a) comprende una mezcla de copolímeros E/AO homogéneos o una mezcla de copolímero E/AO homogéneo y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) o mezclas de copolímero E/AO homogéneo con copolímeros de bloque EVA, EMA, PO.

3. La película de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dicha al menos una capa b) comprende una mezcla de 75 a 65 por ciento en peso de homopolímero de etileno y/o copolímero E/AO con de 25 a 35 por ciento en peso de EVA.

4. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha al menos una capa interna de barrera a los gases c) comprende copolímeros de cloruro de polivinilideno. (PVDC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/cloruro de vinilo (PVDC/VC), copolímeros de cloruro de polivinilideno/acrilato de metilo (PVDC/MA).

5. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicha al menos una capa d) comprende mezclas en las que la resina acrílica es de 70 a 30 por ciento en peso, más preferiblemente de 50 a 35 por ciento en peso.

6. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha al menos una capa d) se encuentra entre la capa termosellable externa a) y la capa interna de barrera a los gases c).

7. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además al menos una capa interna e) que comprende un material adhesivo y/o EVA.

8. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una capa exterior de piel f) que comprende al menos una poliolefina o un copolímero E/AO y sus mezclas, preferiblemente una mezcla de copolímero E/AO homogéneo y un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE).

9. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 que comprende un número de capas de 5 a 7, más preferiblemente de 6.

10. Un recipiente flexible termoencogible obtenido por autosellado de la película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.

11. El recipiente de la reivindicación 10 en forma de un saco de sellado final (ES), un saco de sellado lateral (o transversal TS) o una bolsa, preferiblemente en forma de un saco de sellado lateral en forma de V.

12. El recipiente de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende al menos un iniciador de rasgado.

13. Un embalaje que comprende un producto embalado en un recipiente flexible de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 12.

14. Un procedimiento de fabricación de un recipiente flexible de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 12 que comprende el paso de autosellar una película de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 9.

Fig. 1

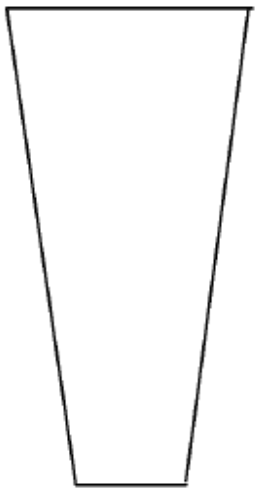

Fig. 2

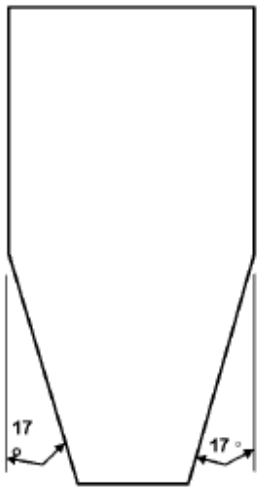

Fig. 3

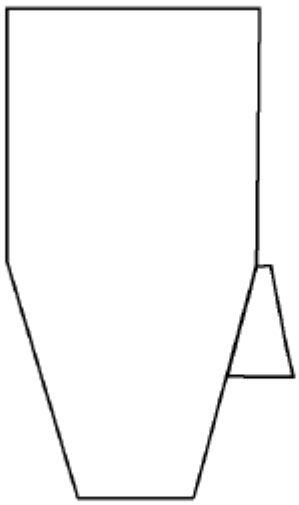
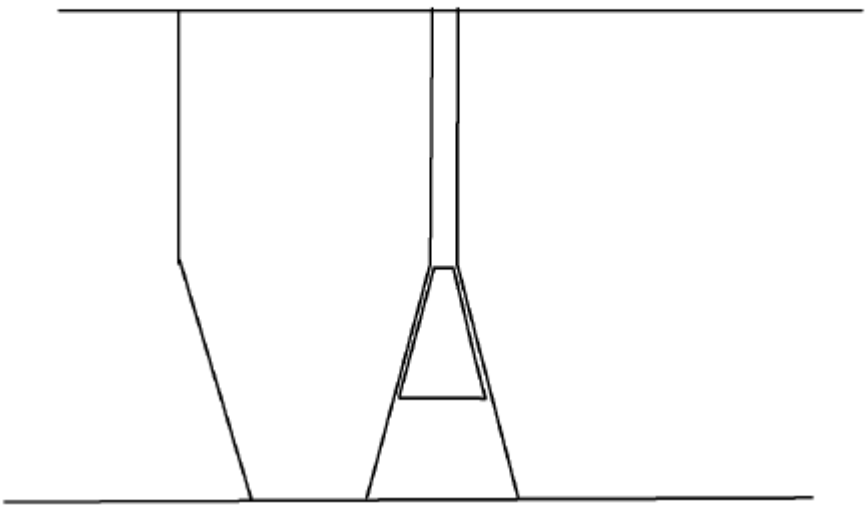
Fig. 4