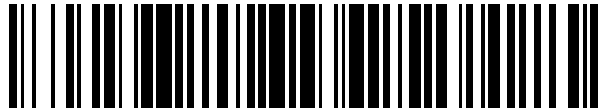


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 984**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 7/06 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/US2015/065702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16100277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15821205 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3233486**

54 Título: **Estructuras de película en multicapa que comprenden capa de deslaminación**

30 Prioridad:

19.12.2014 US 201462094145 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2018

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
Chestnut Run Plaza 974 Centre Road P.O. Box
2915
Wilmington, DE 19805, US**

72 Inventor/es:

**HAUSMANN, KARLHEINZ;
TROUILHET, YVES M. y
SCHIFFMANN, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 984 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

Estructuras de película en multicapa que comprenden capa de deslaminación

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una estructura de película en multicapa coextruida que puede obtenerse en un proceso de triple burbuja que comprende una capa externa, una capa de poliamida, una capa de deslaminación y una capa selladora, que puede utilizarse en aplicaciones de envasado, en particular en aplicaciones de envasado de alimentos.

Antecedentes de la invención

10 Las estructuras de película en multicapa son ensamblajes complejos que requieren combinación cuidadosa de capas funcionales múltiples a fin de conseguir un producto final deseado que tiene las propiedades requeridas.

Por ejemplo, en soluciones para envasado diseñadas para envasar productos secos tales como artículos comestibles tales como patatas fritas, galletas, dulces, copos de maíz y otros cereales para el desayuno, legumbres secas, arroz, granos de café o café molido, nueces o leche en polvo, es deseable que dichas soluciones de envasado, p. ej. bolsas, presenten un funcionamiento de apertura denominado "despegado por arranque".

15 Un paquete que presenta despegado por arranque es un paquete que se abre desde el interior por un mecanismo de fallo de cohesión en la capa de sellado, tal como en el límite entre dos partes de película que se sellan entre sí, cuando se aplica al cierre una fuerza de apertura inicial. En la capa selladora, un desgarro inicial resultante se propaga entonces a través de la selladora hasta que encuentra la interfase entre la capa selladora y una capa adyacente. En este punto, el desgarro se propagará entonces a lo largo de la interfase entre ambas capas y continuará como una deslaminación hasta que se abra el paquete.

20 Composiciones que presentan fallo de cohesión del cierre se describen en las patentes de EE.UU. nº 5.516.583; nº 5.626.929; nº 5.830.547 y nº 5.965.254. Las composiciones que presentan fallo del cierre de la interfase se describen en la patente de EE.UU. nº 8.541.073.

25 Al mismo tiempo, cuando se eligen las diferentes capas para una película en multicapa destinada a ser utilizada en una solución de envasado de despegado por arranque, es importante elegir las de manera que la adherencia interfacial entre la capa selladora y la capa adyacente no sea demasiado fuerte. Si la adherencia entre las dos capas es demasiado fuerte, será demasiado difícil de abrir el paquete, o en el peor de los casos, las otras capas de la película en multicapa se rasgarán a la vez y dará lugar a una apertura incontrolada.

30 De ello se desprende que, en vista de las consideraciones anteriores, el número de combinaciones de capa selladora y capa adyacente que se pueden utilizar en aplicaciones de embalaje de despegado por arranque está limitado a aquellas en las que la capa selladora y la capa adyacente tienen suficientemente poca adherencia entre sí.

35 Para la mayoría de las aplicaciones de despegado por arranque, generalmente es deseable incluir una capa de poliéster que sirva como capa de soporte mecánico, p. ej. una capa de tereftalato de polietileno. Sin embargo, las películas de poliéster sólo ofrecen suficiente soporte mecánico cuando están orientadas biaxialmente en cierta medida. Debido a dicha orientación biaxial no puede conseguirse en las líneas actuales de películas por extrusión-soplado, un poliéster orientado biaxialmente, previamente fabricado, se lamina en películas en multicapa selladoras obtenidas en líneas de película extrusión-soplado para formar la película en multicapa acabada que puede utilizarse para aplicaciones de envasado con despegado por arranque. Sin embargo, esta etapa de laminación complica el proceso de fabricación de películas en multicapa para aplicaciones de envasado con despegado por arranque y también representa una carga económica.

40 Por tanto, es muy deseable proporcionar un procedimiento de fabricación de películas en multicapa adecuado para ser utilizado en aplicaciones de envasado con despegado por arranque y cuyo procedimiento no se limite a combinaciones existentes de capa adyacente-capas selladora. Además, es deseable que dicho procedimiento dé como resultado una película en multicapa que no tenga que ser laminada a una capa de soporte mecánico previamente fabricada.

45 El documento US2006172131 describe una película en multicapa para envasado de alimentos que comprende al menos una primera capa polimérica sellable, una segunda capa polimérica y una tercera capa, una adherencia desprendible y liberable que se forma entre la primera y segunda capas.

Compendio de la invención

50 Esta invención se refiere a una película de envasado de alimentos coextruida orientada biaxialmente que comprende la siguiente estructura de capas situada en orden de fuera a dentro:

una capa de la superficie exterior que comprende o que consiste esencialmente en poliéster, poliamida, poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), copolímero de olefinas cíclicas, polipropileno, polietileno de alta densidad, o una de sus combinaciones, preferiblemente de poliéster tal como tereftalato de polietileno;

una capa de poliamida en contacto directo con la capa de deslaminación;

- 5 una capa de deslaminación en contacto directo con la capa de poliamida que comprende un polímero modificado con anhídrido que comprende un polímero de base que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, homopolímero o copolímero de polipropileno, o un copolímero de etileno que comprende unidades copolimerizadas derivadas de etileno y al menos un comonomero polar adicional, preferiblemente copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, en donde el polímero de base está injertado con hasta 1% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico; o un copolímero de ácido o ionómero del mismo; en donde la adherencia entre la capa de poliamida y la capa de deslaminación está comprendida entre 0,1 y 10 N/15 mm, preferiblemente entre 2 y 8 N/15 mm; y

- 10 una capa selladora en la superficie interna que comprende o que consiste esencialmente en un polímero poliolefínico que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, o un copolímero ácido de etileno y (met)acrilato de alquilo o uno de sus ionómeros, o una de sus mezclas.

- 15 Preferiblemente, la película en multicapa coextruida se prepara mediante un proceso de triple burbuja, como se describe a continuación.

- 20 En un aspecto adicional, esta invención proporciona un procedimiento de triple burbuja (3B) para la fabricación de una estructura de película en multicapa coextruida, que comprende las etapas de coextrusión de una estructura de película tubular en multicapa como se describió anteriormente, enfriamiento de la estructura de película tubular en multicapa coextruida en una primera burbuja, orientando mono- o bi-axialmente la estructura de película tubular en multicapa coextruida con calentamiento en una segunda burbuja, y termofijación de la estructura de película tubular en multicapa coextruida orientada biaxialmente con calentamiento en una tercera burbuja.

- 25 Las bolsas hechas con estas estructuras pueden caracterizarse por diferentes valores de encogimiento cuando se exponen a agua caliente a 90°C durante 10 segundos, oscilando del 2 al 70% de encogimiento. Además pueden presentar sellado secundario de manera que superficies de películas adyacentes sellan entre si bajo la influencia de la presión atmosférica o del agua.

- 30 Se encontró sorprendentemente que las bolsas hechas con estas características estructurales presentaban funcionamiento de despegado por arranque, caracterizado por una gran fuerza de iniciación, seguida de una fuerza de propagación menor. La invención proporciona también una bolsa o recipiente flexible preparada a partir de la película descrita anteriormente, que contiene opcionalmente un sello de fuelle o de aleta, en donde una parte del perímetro de la bolsa se sella con calor (tres o más lados sellados) con una fuerza de exfoliación de iniciación mayor que 15 N/15 mm, dejando una parte del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura en el interior de la bolsa.

- 35 La invención proporciona además la bolsa descrita anteriormente, que contiene un producto en el interior de la bolsa, en donde la abertura se sella con calor, con una fuerza de sellado que se caracteriza por una fuerza de exfoliación de iniciación inferior a aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación de la exfoliación inferior a aproximadamente el 60% de la fuerza de iniciación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una vista esquemática del proceso de triple burbuja (3B) según la presente invención.

40 Descripción detallada

Todas las referencias descritas en la presente memoria se incorporan por referencia.

- 45 Como se emplea en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "incluido", "tiene", "que tiene" o cualquier otra de sus variaciones, se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitada a solo aquellos elementos sino que puede incluir otros elementos no listados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a una o inclusiva y no a una o exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente) y tanto A como B son verdaderos (o presentes). Como se emplea en la presente memoria, los términos "un" y "una" incluyen los conceptos de "al menos uno" y "uno o más de uno". La(s) palabra(s) que siguen al verbo "es" o "está" o "son" o "están" puede(n) ser una definición del asunto.

- 50 La expresión "consistente esencialmente en" en relación con los materiales de la capa de la película sirve para indicar que sustancialmente (mayores que 95% en peso o mayor que 99% en peso) el o los únicos polímeros presentes en una capa de componente es el polímero(s) citados. Por lo tanto, esta expresión no excluye la presencia de aditivos,

p. ej. aditivos convencionales de película; es decir, cada capa puede contener independientemente aditivos convencionales de película tales como los descritos a continuación. Además, dichos aditivos posiblemente pueden añadirse a través de un concentrado de color que puede incluir otros polímeros como portadores, de modo que cantidades menores (menos de 5 menos de 1% en peso) de polímeros distintos de los indicados pueden estar presentes, en donde estas cantidades menores no cambian las características básicas y nuevas de la invención.

Cuando se emplea el término “aproximadamente” en la descripción de un valor o un punto final de un intervalo, la descripción debe entenderse que incluye el valor específico o de punto final a que se refiere.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., son en peso. Además, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da ya sea como intervalo, intervalo preferido o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, esto debe entenderse que describen específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite o valor preferido del intervalo superior y cualquier límite o valor preferido del intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando un intervalo de valores numéricos se cita en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el intervalo se pretende que incluya los puntos finales del mismo, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos enumerados cuando se define un intervalo. Cuando un componente está indicado como presente en un intervalo a partir de 0 dicho componente es un componente opcional (es decir, puede o no estar presente). Cuando está presente un componente opcional puede ser al menos 0,1% en peso de la composición o polímero.

Cuando se describen materiales, métodos, o maquinaria en la presente memoria con la terminología “conocido por los expertos en la técnica”, “convencional” o una palabra o frase sinónima, la terminología significa que los materiales, métodos y maquinaria que son convencionales en el momento de la presentación de la presente solicitud están abarcados por esta descripción. También se incluyen los materiales, métodos y maquinaria que actualmente no son convencionales, pero que pueden haber llegado a ser reconocidos en la técnica como adecuados para un propósito similar.

Tal como se emplea en la presente memoria, el término “copolímero” se refiere a polímeros que comprenden unidades copolimerizadas resultantes de la copolimerización de dos o más comonómeros y pueden describirse con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes tales como, por ejemplo “un copolímero que comprende etileno y 15% en peso de ácido acrílico”. Una descripción de un copolímero con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes significa que el copolímero contiene unidades copolimerizadas (en las cantidades especificadas cuando se especifican) de los comonómeros especificados. Los polímeros que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también están incluidos dentro del término “copolímero”, como se emplea en la presente memoria. Un dipolímero se compone de dos comonómeros copolimerizados y un terpolímero se compone de tres comonómeros copolimerizados.

“Ácido (met)acrílico” incluye ácido metacrílico y/o ácido acrílico y “(met)acrilato” incluye metacrilato y/o acrilato. (Met)acrilato de alquilo se refiere a acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo.

La expresión “cuando se expone (o calienta) a una temperatura de” se refiere a la temperatura del entorno alrededor de la película tal como la temperatura de una estufa en el que se coloca la película o la temperatura de un baño de aceite o agua en la que se coloca la película. Se apreciará que si la película está presente en una estufa durante un corto período de tiempo, la propia película no se puede calentar a la temperatura de la estufa. Para facilitar la medición sin embargo, “cuando se expone a una temperatura” se refiere a la temperatura del entorno en lugar de la temperatura real de la película.

El término “exterior”, como se emplea en la presente memoria se refiere al lado de la película de envasado que está por fuera frente al contenido de un envase hecho de la película o en el caso de una película tubular, el lado de la película tubular que está frente por el exterior de la película tubular. Cuando se emplea para definir la posición de una capa en relación con otra capa en la película en multicapa para envasado, “exterior” se refiere a la(s) capa(s) más apartada del contenido del envase que otra capa o a una capa más lejos de la parte interior de la película tubular, incluso si tampoco la capa es una capa superficial. Asimismo, el término “interior” se refiere al lado de la película de envasado que mira hacia el contenido de un envase hecho de la película o el lado de una película tubular que se mira al interior del tubo. Cuando se emplea para definir la posición de una capa en relación con otra capa en la película de envasado en multicapa, “dentro” se refiere a la(s) capa(s) más cerca del contenido del paquete o a una capa más cerca de la parte interior de la película tubular que otra capa, incluso si tampoco la capa es una capa superficial. Una capa superficial tiene sólo una cara de la capa en contacto con otra capa. La expresión “capa de la superficie exterior” se refiere a la capa superficial más alejada lejos del contenido de un envase hecho de la película o al interior de una película tubular y la expresión “capa de la superficie interior” se refiere a la capa de superficie más próxima al contenido de un envase hecho de la película o al interior de una película tubular.

Los cierres térmicos desprendibles normalmente pueden diseñarse para que tengan tres modos de fallo diferentes cuando se desprende el sello del sello o el sello del sustrato diferenciado. El fallo puede ser interfacial, adhesivo o deslaminación cuando se desprende uno del otro bajo esfuerzo en varios ángulos de despegado y velocidades. Los cierres interfaciales están diseñados para fallar en la interfase de sellado térmico de la superficie de sellado

seleccionada (es decir, la capa selladora se desprende limpiamente lejos de la capa de sustrato). En la mayoría de los casos la resistencia del sello se determina por la temperatura, presión y tiempo de permanencia. El fallo del sello adhesivo por diseño falla dentro de la propia capa selladora real. Al desprender el sello con esfuerzo y velocidad, la capa de cierre se divide en sí misma y transfiere una parte del material sellador al sustrato sellador. La resistencia interna del material sellador es el factor determinante de la resistencia real del sello térmico.

Los sellos térmicos de deslaminación están diseñados para fallar en una interfase interna de una estructura de película en multicapa. Esta interfase diseñada para el fallo para está en una capa elegida algo detrás de la capa de termosellado real en la estructura de película. En este caso toda la capa selladora, la capa de deslaminación y algunas capas intervinientes se retiran de la película restante a medida que se desprende. El espesor y la adherencia a la interfase de la capa interna elegida determinarán la fuerza del sello durante el despegado. De forma deseable, la adherencia de la capa de deslaminación a la capa selladora, o a la capa intermedia cuando está presente, es superior a la adherencia a la capa de la película restante que entre en contacto con ella.

La invención proporciona una envoltura o película para alimentos bidimensional o tubular en multicapa que, en particular, es producida por un proceso de extrusión con boquilla circular y biaxialmente orientada por el proceso de triple burbuja, para el envasado de alimentos tales como, p. ej., películas retráctiles, películas sellables, películas de cubierta, películas de embalaje o similares, caracterizada por la siguiente estructura, incluida (desde el exterior hacia el interior) al menos una capa protectora externa, una capa de poliamida, una capa de deslaminación y una capa selladora. Dependiendo de las composiciones de las diferentes capas funcionales, las capas opcionales adicionales incluyen una capa de barrera a gases y/o otras capas adhesivas que proporcionan una buena adherencia entre las diversas capas. Por ejemplo, capas adhesivas pueden estar colocadas entre la capa externa y la capa de barrera a gases y/o la capa de poliamida.

La película coextruida orientada biaxialmente preparada por un proceso de triple burbuja permite la preparación de la película en multicapa muy funcional en una sola operación sin necesidad de preparar por separado una capa de soporte mecánico orientada biaxialmente y laminarla a una segunda película en multicapa para obtener la estructura final. Esto simplifica enormemente el proceso de fabricación para dichas películas.

Capa externa

La capa de la superficie exterior, o capa externa, de la envoltura de alimentos o película para alimentos proporciona la capa exterior de un envase y es la capa más alejada del contenido envasado. Cuando se prepara como una película tubular soplada, la capa superficial exterior es la capa más externa de la película en multicapa.

La capa exterior puede comprender poliéster, poliamida (PA), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímero de olefina cíclica (COC), polipropileno (PP), polietileno (PE) o una de sus combinaciones, que brinda la posibilidad de soldar o sellar las películas a temperaturas sumamente altas sin que la película esté unida al terminal de sellado. Como resultado, se pueden conseguir un número de ciclos mayor en las máquinas de sellado. Además, la película es sustancialmente menos sensible a la lesión externa y posee excelentes propiedades ópticas tales como brillo y transparencia, por lo que es útil para el soporte mecánico y la protección de las demás capas de la película. Además, la película está particularmente bien adaptada para la inscripción o la impresión.

Preferiblemente, la capa externa comprende o consiste esencialmente en poliésteres tales como tereftalato de polietileno (PET). Los poliésteres proporcionan excelentes propiedades ópticas, tales como brillo y transparencia, y proporcionan una alta velocidad de procesamiento adicional (número de ciclos) debido a la alta resistencia a la temperatura.

Alternativamente, la capa externa comprende poliamida. Cuando la capa externa comprende poliamida, también puede funcionar como una de las capas de poliamida que intercalan una capa de barrera de oxígeno EVOH, como se describe más en detalle a continuación. También puede servir como la "capa de poliamida" que está en contacto directo con la capa de deslaminación, como se describe más en detalle a continuación, en cuyo caso la capa externa y la capa de poliamida están englobadas en una sola capa.

Alternativamente, la capa externa comprende polipropileno o polietileno, polietileno de densidad preferiblemente alta (HDPE). Cuando la capa externa comprende PP o PE, puede proporcionar una buena barrera a la humedad que penetra desde el exterior del envase.

Las combinaciones de dos o más capas que tienen composiciones tales como las descritas anteriormente se pueden utilizar para proporcionar las funciones mecánica y/o de protección de la capa externa.

Capa de barrera a gases

La película, opcionalmente, también puede comprender una capa de barrera a gases. El término "capa de barrera a gases", como se emplea en la presente memoria significa una capa de película que permite la transmisión a través de la película de menos de 1.000 cc de gas, tal como oxígeno, por metro cuadrado de película por periodo de 24 horas a 1 atmósfera y a una temperatura de 73°F (23°C) a 50% de humedad relativa. Preferiblemente, la capa de barrera

- proporciona la transmisión de oxígeno por debajo de 500, por debajo de 100, por debajo de 50, por debajo de 30 o por debajo de 15 cc/m².día para las películas en multicapa. Cuando se factoriza el espesor de las películas tienen preferiblemente niveles de penetración de oxígeno de menos de 40 o menos de 30 cc.mil/m².día. Otros polímeros pueden estar presentes como componentes adicionales en la capa de barrera con tal de que no eleven la permeabilidad de la capa de barrera por encima del límite definido anteriormente.
- Las capas de barrera adecuadas pueden seleccionarse de entre las capas que comprenden copolímero de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de olefinas cíclicas, acetato de polivinilo, o una de sus mezclas con polietileno, alcohol polivinílico o poliamida.
- La capa de barrera a gases de las películas en multicapa comprende preferiblemente polímeros de etileno y alcohol de vinilo y una de sus mezclas. Salvo que se especifique, el término "EVOH" debe entenderse tanto como polímeros de etileno y alcohol vinílico como mezclas de polímeros de etileno y alcohol vinílico con otros polímeros.
- Los polímeros de EVOH generalmente tienen un contenido de etileno de entre aproximadamente 15% en moles a aproximadamente 60% en moles, más preferiblemente entre aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en moles. La densidad de EVOH disponible en el mercado varía generalmente de entre aproximadamente 1,12 g/cm³ a aproximadamente 1,20 gm/cm³, los polímeros que tienen una temperatura de fusión que oscila entre aproximadamente 142°C y 191°C. Los polímeros de EVOH se pueden preparar por técnicas bien conocidas o pueden adquirirse en proveedores comerciales. Los copolímeros de EVOH pueden prepararse por saponificación o hidrólisis de copolímeros de etileno y acetato de vinilo. Por lo tanto EVOH también puede ser conocido como copolímero hidrolizado de etileno y acetato de vinilo (HEVA). El grado de hidrólisis es preferiblemente de aproximadamente 50 a 100% en moles, más preferiblemente de aproximadamente 85 a 100% en moles. Además, el peso molecular promedio en peso, Mw, del componente de EVOH útil en los laminados de la invención, calculado a partir del grado de polimerización y el peso molecular de la unidad repetitiva, puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 5.000 Daltons a aproximadamente 300.000 Daltons siendo alrededor de 60.000 Daltons el más preferido.
- Los polímeros de EVOH adecuados pueden adquirirse en Eval Company of America o Kuraray Company de Japón bajo la marca registrada Eval®. EVOH también está disponible bajo la marca registrada Soarnol™ de Nippon Goshei. Ejemplos de dichas resinas EVOH incluyen EVAL® calidades F101, E105, J102, y Soarnol™ calidades DT2903, DT2904, DC3203 y ET3803. Preferiblemente, la EVOH usado en la invención es orientable desde aproximadamente el tramo 3x3 a aproximadamente 10x10 sin pérdida en las propiedades de barrera de la formación de picaduras, de restricción del tubo o roturas en la capa de EVOH.
- De especial interés son las resinas de EVOH comercializadas bajo la marca registrada Eval® SP obtenida de Eval Company de América o Kuraray Company de Japón que pueden ser útiles como componentes en las películas de la invención. Eval® SP es un tipo de EVOH que presenta mejor plasticidad y que es adecuada para uso en aplicaciones de envasado, incluida la película retráctil, botellas de barrera de tipo tereftalato de polietileno (PET) y tazas y bandejas de embutición profunda. Ejemplos de dichas resinas de EVOH incluyen Eval® calidades SP 521, 292 y 482. Las calidades de Eval SP de EVOH son más fáciles de orientar que las resinas EVAL convencionales. Estos polímeros de EVOH son una clase preferida para usar en las composiciones de película en multicapa descritas en la presente memoria. Sin estar ligado a la teoría, se cree que la capacidad de orientación mejorada de estas resinas procede de su estructura química, en particular el nivel de grupos hidroxilo adyacentes cabeza con cabeza en la cadena de polímero EVOH. Por grupos hidroxilo adyacentes cabeza con cabeza se entiende unidades estructurales de 1,2-glicol.
- Se ha descubierto que los polímeros de EVOH que tiene un nivel relativamente alto de unidades de 1,2-glicol en la cadena de polímero EVOH son particularmente adecuados para uso en películas en multicapa. Por ejemplo aproximadamente 2 a aproximadamente 8% en moles de unidades estructurales de 1,2-glicol, preferiblemente de aproximadamente 2,8 a aproximadamente 5,2% en moles de unidades de 1,2-glicol pueden estar presentes en la cadena de polímero EVOH.
- Dichos polímeros pueden producirse aumentando la cantidad de unidades copolimerizadas adyacentes de acetato de vinilo producido durante la polimerización de etileno y acetato de vinilo por encima del nivel generalmente utilizado. Cuando dichos polímeros se hidrolizan para formar EVOH, resulta una mayor cantidad de proximidad de alcohol vinílico cabeza con cabeza, es decir, una cantidad aumentada de la estructura de 1,2-glicol. Se ha publicado en el caso del alcohol polivinílico que la presencia de la estructura de 1,2-glicol en el alcohol polivinílico puede influir en el grado de cristalinidad obtenido en estos alcoholes y de este modo en la resistencia a la tracción. Véase, por ejemplo F.L. Marten y C.W. Zvanut, capítulo 2 Manufacture of Polyvinyl Acetate for Polyvinyl Alcohol, Polyvinyl Alcohol Developments (C. A. Finch ed.) John Wiley, Nueva York 1992.
- Las calidades más orientables de EVOH generalmente tendrán menor límite elástico, menor resistencia a la tracción y menores tasas de resistencia al endurecimiento que otros polímeros de EVOH de contenido de etileno equivalente, medidos por % mol de etileno.
- La composición de EVOH puede estar opcionalmente modificada por la inclusión de materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo que consiste en poliamidas, incluidas poliamidas amorfas tales como MXD6, acetato de

polivinilo (PVA), ionómeros, y polímeros de etileno y una de sus mezclas. Estos polímeros modificadores pueden estar presentes en cantidades de hasta 30% en peso de la composición de EVOH.

5 Sin embargo, la eficacia de la barrera de oxígeno de EVOH puede reducirse por la presencia de humedad. Por lo tanto, es deseable proteger la capa de EVOH de la humedad a partir del producto contenido dentro del envase o de fuera del envase. Como las propiedades de barrera de EVOH pueden estar influidas negativamente por la humedad, es deseable que una capa de barrera contra la humedad estar colocada entre la capa de EVOH y el contenido de humedad del envase. Por ejemplo, una capa de poliolefina puede estar colocada entre la capa selladora y la capa de deslaminación para proporcionar una barrera contra la humedad entre el interior del envase y la capa de barrera para gases de EVOH.

10 En una realización preferida, la estructura en multicapa coextruida puede comprender una capa de EVOH intercalada entre dos capas de poliamida, una a cada lado de la capa de EVOH. Esto conduce a un máximo posible de barrera de oxígeno y al mismo tiempo asegura una excelente incorporación y estabilización de la capa de EVOH entre las dos capas de poliamida como capas de soporte.

La capa de poliamida

15 La estructura en multicapa comprende una capa de poliamida en contacto directo con la capa de deslaminación.

20 Las poliamidas (p. ej. nailon) adecuadas para su uso se preparan generalmente por polimerización de lactamas o aminoácidos (p. ej., nailon 6 o nailon 11), o por condensación de diaminas tales como hexametildiamina con ácidos dibásicos tales como ácido succínico, adípico, o sebácico. Las poliamidas también pueden incluir unidades copolimerizadas de comonómeros adicionales para formar terpolímeros o polímeros de orden superior. La poliamida puede incluir nailon 6, nailon 9, nailon 10, nailon 11, nailon 12, nailon 6,6, nailon 6,10, nailon 6,12, nailon 6I, nailon 6T, nailon 6,9, nailon 12,12, uno de sus copolímeros y mezclas de poliamidas amorfas y semicristalinas. Tal como se emplea en la presente memoria, el término poliamida incluye también nanocompuestos de poliamida tales como los disponibles en el mercado bajo la marca registrada Aegis® polyamides de Honeywell Internacional Inc. o imperm® polyamide (nailon MXD6) de Mitsubishi Gas Chemical Company.

25 Las poliamidas preferidas incluyen poliepsiloncaprolactama (nailon 6); polihexametilenadipamida (nailon 6,6); nailon 11; nailon 12, nailon 12,12 y copolímeros y terpolímeros tales como nailon 6/66; nailon 6,10; nailon 6,12; nailon 6,6/12; nailon 6/6, y nailon 6/6T, o mezclas de los mismos. Las poliamidas más preferidas son poliepsiloncaprolactama (nailon 6), la polihexametilenadipamida (nailon 6,6) y nailon 6/66; la más preferida es nailon 6. Aunque estas poliamidas son las poliamidas preferidas, otras poliamidas, tales como las poliamidas amorfas, son también adecuadas para su uso.

30 Las poliamidas amorfas incluyen nailon amorfo 6I, 6T disponible en E. I. du Pont de Nemours and Company bajo la marca registrada SELAR® PA. Otras poliamidas amorfas incluyen las descritas en las patentes US 5.053.259; 5.344.679 y 5.480.945. Poliamidas útiles adicionales incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. n° 5.408.000; n° 4.174.358; n° 3.393.210; n° 2.512.606; n° 2.312.966 y n° 2.241.322.

35 Alternativamente, las capas de poliamida pueden comprender mezclas de PA y EVOH, o PA y PVA o PA y MXD6, respectivamente.

La capa de deslaminación

40 La capa de deslaminación está en contacto directo con la capa de poliamida y su función es proporcionar la deslaminación entre la parte selladora de la película y el soporte de mecánico y partes de la barrera opcionales de la película. La adherencia entre la capa de poliamida y la capa de deslaminación se debe seleccionar de manera que proporcione suficiente adherencia para evitar la deslaminación entre las capas de película durante el tratamiento, la formación del envase (tal como una bolsa) y el llenado de envases, pero lo suficientemente bajo para proporcionar un fácil propagación del despegado cuando el consumidor abre el envase para tener acceso a los contenidos del envase.

45 Es aconsejable que la adherencia entre la capa de poliamida y la capa de deslaminación de la película sea de 0,1 a 10 N/15 mm, preferiblemente de 2 a 8 N/15 mm, antes del termosellado para preparar y/o sellar el envase. En algunos casos, la adherencia entre la capa de poliamida y la capa de deslaminación puede aumentar cuando se aplica calor a la película, tal como durante el termosellado. El aumento en la adherencia puede depender de la temperatura, llevando mayores temperaturas de sellado a una mayor adherencia. Por ejemplo, el termosellado por debajo de 160°C puede proporcionar una adherencia inferior a 8 N/15 mm. Estas propiedades proporcionan un sello robusto durante el transporte y el almacenamiento, mientras que también proporciona una abertura del sello que se propaga fácilmente.

50 A temperaturas superiores a 160°C de sellado, la adherencia puede ser de hasta 15 N/15 mm. Esto permite preparar sellos fuertes en las partes del envase que no se desea que estén abiertas, mientras que se proporciona fácil abertura de las partes del envase que se desea que estén abiertas.

55 La capa de deslaminación puede comprender o consistir esencialmente en un polímero modificado con anhídrido que comprende un polímero de base que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, homopolímero o copolímero de polipropileno, o un copolímero de etileno que comprende unidades copolimerizadas procedentes de etileno y al menos un comonómero polar adicional, preferiblemente copolímero de etileno y de acetato de vinilo, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, en el que el polímero de base es injertado con hasta 1% en peso de

un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico; o un copolímero de ácido o uno de sus ionómeros.

Los polímeros modificados para su uso en la capa de deslaminación pueden modificarse con grupos funcionales de anhídrido. Los ejemplos de los anhídridos utilizados para modificar polímeros, que pueden ser ácidos mono-, di- o policarboxílicos son anhídrido itacónico, anhídrido maleico y anhídrido maleico sustituido, p. ej. anhídrido dimetilmaleico o anhídrido citrotónico, anhídrido náutico, anhídrido metilnáutico y anhídrido tetrahidroftálico, o combinaciones de dos o más de los mismos, siendo preferido el anhídrido maleico.

Cuando se utiliza polímero modificado con anhídrido, puede contener de 0,03 a 1% en peso, de un anhídrido, basándose el porcentaje en peso en el peso total del polímero modificado. Estos incluyen los polímeros que se han injertados con 0,1 a 1% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico. Generalmente, se injertarán polímeros de olefina, por ejemplo polietileno injertado, copolímeros de EVA injertados, copolímeros de etileno y acrilato de alquilo injertados y copolímeros de etileno y metacrilato de alquilo injertados, cada uno injertado con 0,1 a 1% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado. Ejemplos específicos de polímeros modificados con anhídrido adecuados se describen en la publicación de la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0172614.

Un segundo componente de una composición de deslaminación preferida puede ser al menos un polímero o copolímero de etileno de composición distinta del primer componente polimérico modificado con anhídrido. "Químicamente distinto" significa que a) el copolímero de etileno del segundo componente de la composición comprende al menos una especie de monómero copolimerizado que no está presente como comonómero en el componente polimérico funcionalizado o b) el componente polimérico funcionalizado comprende al menos una especie de monómero copolimerizado o resto injertado que no está presente en el copolímero de etileno del segundo componente. Por lo tanto, el primer y segundo polímeros son diferentes en estructura química y son especies poliméricas distintas.

Los polímeros o copolímeros de etileno usados como el segundo componente de la composición de deslaminación pueden ser homopolímeros de polietileno, copolímeros de etileno y alfa-olefinas, incluidos los copolímeros con propileno y otras alfa-olefinas. Los polímeros o copolímeros de etileno adecuados para su uso como segundo componente incluyen polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, polietilenos de muy baja densidad (VLDPE), polietilenos lineales de baja densidad y copolímeros de etileno y monómeros de alfa-olefina preparados en presencia de catalizadores de metaloceno, catalizadores de un solo sitio activo y catalizadores con geometría restringida (en lo sucesivo denominados polietilenos de metaloceno, o MPE). Los copolímeros de etileno y los métodos para su preparación adecuados se describen en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0172614. El copolímero de etileno utilizado como segundo componente de la composición adhesiva puede comprender también unidades de etileno y un comonómero polar, tal como acetato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y una de sus mezclas. Los grupos alquilo tendrán de 1 a 10 átomos de carbono pueden incorporados más comonómeros como unidades copolimerizadas en el copolímero de etileno. Los monómeros copolimerizables adecuados incluyen monóxido de carbono, ácido metacrílico y ácido acrílico. Los terpolímeros de etileno, acrilato de alquilo y monóxido de carbono son ejemplos de tales composiciones, incluidos terpolímeros de etileno, acrilato de n-butilo y monóxido de carbono.

El copolímero de etileno del segundo componente también puede ser un acrilato de alquilo y etileno o copolímero de metacrilato de alquilo y etileno. Los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo pueden tener grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo grupos metilo, etilo o butilo. La cantidad relativa de unidades de comonómero de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo en los copolímeros pueden variar ampliamente de unos pocos % en peso hasta como máximo 45% en peso, referido en el peso del copolímero. También se pueden utilizar mezclas de copolímeros de acrilato de alquilo y etileno y/o metacrilato de alquilo.

También se contemplan mezclas de copolímero de anhídrido modificado con al menos un polímero o copolímero de etileno y al menos un copolímero de etileno copolimerizados con al menos un comonómero polar como se describió anteriormente.

La capa de deslaminación puede comprender también, o consistir esencialmente en, o consistir en, uno de sus copolímeros o ionómeros de ácido.

El copolímero de etileno y ácido comprende uno o más terpolímeros E/X/Y donde E representa unidades copolimerizadas de etileno, X representa unidades copolimerizadas de al menos un ácido carboxílico C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturado, Y representa unidades copolimerizadas de un comonómero de ablandamiento (ablandamiento significa que el polímero se hace menos cristalino). Cabe señalar que son copolímeros E/X/Y en donde Y es de 0% en peso del copolímero; es decir, dipolímeros E/X.

Los ejemplos de X incluyen ácido acrílico o ácido metacrílico y X puede ser de aproximadamente 3 a 35, 4 a 25, o 5 a 20% en peso del copolímero E/X/Y. Los ejemplos de Y incluyen acrilato de alquilo, metacrilato de alquilo, o una de sus combinaciones en donde los grupos alquilo tienen de 1 a 8, o de 1 a 4, átomos de carbono. Son notables los

copolímeros E/X/Y en donde Y está presente en al menos 1% en peso, o aproximadamente 2 a aproximadamente 35% en peso del copolímero E/X/Y. El etileno puede constituir el resto del terpolímero E/X/Y.

5 Los terpolímeros específicos incluyen etileno/ácido acrílico/acrilato de n-butilo, etileno/ácido metacrílico/metacrilato de n-butilo, etileno/ácido acrílico/acrilato de isobutilo, etileno/ácido metacrílico/metacrilato de isobutilo, etileno/ácido acrílico/acrilato de metilo, etileno/ácido metacrílico/metacrilato de metilo, etileno/ácido acrílico/acrilato de etilo y terpolímeros de etileno/ácido metacrílico/metacrilato de etilo, o combinaciones de dos o más de los mismos.

10 Los copolímeros de ácido usados en la presente memoria son preferiblemente copolímeros de ácido "directos" o "aleatorios". Los copolímeros directos o aleatorios son polímeros polimerizados al añadir de todos los monómeros simultáneamente, a diferencia de un copolímero de injerto, donde otro monómero se injerta en un polímero existente, a menudo por una reacción de radicales libres posterior. Los copolímeros de ácido de etileno pueden producirse por cualquiera de los métodos conocidos para un experto en la técnica tales como el uso de "tecnología de codisolvente" descrita en la patente de EE.UU. nº 5.028.674.

15 Los ionómeros son copolímeros iónicos de una olefina tal como etileno (E) con una sal metálica de un ácido carboxílico insaturado, tal como el ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AMA), y/u otros ácidos y, opcionalmente, comonómeros de ablandamiento tales como acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo. Al menos un metal alcalino, metal de transición, o catión de metal alcalinotérreo, tales como litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o cinc, o una combinación de dichos cationes, se utiliza para neutralizar alguna parte de los grupos ácidos en el copolímero lo que da como resultado una resina termoplástica que presenta propiedades mejoradas. Los ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados preferidos incluyen el ácido acrílico y el ácido metacrílico, presentes en el copolímero en aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 25% en peso. Los dipolímeros incluyen preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 20% en peso de ácido monocarboxílico α, β -etilénicamente insaturado. Por ejemplo, un dipolímero de etileno y ácido metacrílico, puede ser entonces al menos parcialmente neutralizado a sales que comprenden uno o más metales alcalinos, metales de transición, o cationes de metales alcalinotérreos para formar un ionómero.

25 Como se indicó anteriormente, los comonómeros tales como (met)acrilatos de alquilo pueden incluirse en el copolímero de ácido y etileno para formar un terpolímero que puede neutralizarse para proporcionar sales de carboxilato con cationes de metal alcalino, metal alcalinotérreo o metales de transición. Se prefieren los comonómeros seleccionados de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo en donde los grupos alquilo tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y son más preferidos los comonómeros seleccionados entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo (AiB), y acrilato de n-butilo (AnB). Se incluyen opcionalmente (met)acrilatos de alquilo en cantidades de 0 a aproximadamente 30% en peso de (met)acrilato de alquilo, tal como desde aproximadamente 1 a aproximadamente 30% peso y preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso del copolímero cuando está presente.

35 Los ionómeros se obtienen por neutralización de un copolímero de ácido. La neutralización del copolímero de etileno y ácido puede efectuarse al preparar en primer lugar el copolímero de etileno y ácido y tratar el copolímero con base(s) inorgánica(s) con metal alcalino, metal alcalinotérreo o catión o cationes de metal de transición. El copolímero puede estar neutralizado de aproximadamente 1 a aproximadamente 99% para formar sales con al menos un ion metálico seleccionado de entre litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, bario, plomo, estaño, cinc, aluminio; o combinaciones de dichos cationes. La neutralización puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 70%. Preferiblemente, el copolímero tiene de aproximadamente 20%, alternativamente de aproximadamente 35%, a aproximadamente el 70% de los grupos ácido carboxílico disponibles ionizados por neutralización con al menos un ion metálico seleccionado de sodio, cinc, litio, magnesio, y calcio; y más preferiblemente cinc o sodio. Es especialmente notable un ionómero que comprende iones cinc.

45 La cantidad de compuesto metálico básico capaz de neutralizar grupos ácidos puede proporcionarse añadiendo la cantidad estequiométrica del compuesto básico calculada para neutralizar una cantidad objetivo de restos de ácido en el copolímero de ácido (en adelante denominada "% de neutralización nominal" o "nominalmente neutralizada"). Por lo tanto, se pone a disposición suficiente compuesto básico en la mezcla de modo que, en conjunto, podría lograrse el nivel indicado de neutralización nominal.

50 Los compuestos metálicos a destacar incluyen formiatos, acetatos, nitratos, carbonatos, bicarbonatos, óxidos, hidróxidos o alcóxidos de los iones de metales alcalinos, especialmente sodio y potasio, y los formiatos, acetatos, nitratos, óxidos, hidróxidos o alcóxidos de los iones de metales alcalinotérreos y metales de transición. Son de destacar hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio.

55 Los ionómeros no modificados se preparan a partir de los copolímeros de ácido tales como los descritos en la patente de EE.UU. nº 3.264.272. "No modificado" se refiere a los ionómeros que no se mezclan con cualquier material que tiene un efecto sobre las propiedades del ionómero sin mezclar, excepto los aditivos descritos más adelante. Especialmente, los ionómeros utilizados en las películas de la invención comprenden menos de un % en peso de ácidos monocarboxílicos C_6-C_{36} o una de sus sales.

En el mercado están disponibles copolímeros de ácido y etileno bajo la marca registrada NUCREL® y ionómeros bajo la marca registrada SURLYN®, ambos de DuPont.

5 Un único ionómero puede estar presente en la composición ionomérica, o la composición ionomérica puede incluir dos o más ionómeros diferentes, tales como, por ejemplo, ionómeros con diferentes cationes, o ionómeros con estructuras poliméricas diferentes, tales como una mezcla de un ionómero dipolimérico y un ionómero terpolimérico.

10 La composición o composiciones ionomérica(s) puede consistir esencialmente en los ionómeros descritos anteriormente. Alternativamente, el ionómero en la(s) capa(s) que contiene(n) ionómero puede(n) mezclarse con menos de 50% en peso, tal como aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de una poliolefina o un segundo copolímero de etileno que no sea un ionómero como se describe más adelante. Preferiblemente, cuando el ionómero se mezcla con una poliolefina, el copolímero utilizado en el ionómero contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 15% en peso de unidades copolimerizadas de comonómeros de ácido carboxílico.

15 Cuando está presente más de una capa que contiene ionómero, las composiciones de cada capa que contiene ionómero pueden ser las mismas que, o diferentes de, otra(s) capa(s) que contiene(n) ionómero. Por ejemplo, dos composiciones de ionómero diferentes pueden usarse cuando al menos dos capas que contienen ionómeros están presentes en la estructura en multicapa, incluidos dos ionómeros diferentes, o un ionómero y un ionómero mezclado con una poliolefina.

Cuando se utiliza un ionómero como capa de deslaminación, puede ser igual o diferente que un ionómero usado en la capa selladora se describe a continuación. En algunos casos, una composición de ionómero puede servir tanto de capa de deslaminación como de capa selladora.

20 La capa selladora

25 La capa de la superficie interior, o capa de sellado, es la capa que proporciona la capa interior de un envase preparado a partir de la película y está más próximo a los contenidos envasados. También proporciona un medio para sellar o cerrar el envase alrededor del producto envasado, tal como por termosellado de las dos partes de la capa selladora juntas o a la superficie de otra parte del envase, tal como el sellado de una película de la cubierta a un componente de envasado termoformado. La composición para la capa selladora se selecciona para influir en la capacidad de sellado de la capa de superficie interior, es decir, de manera que pueda conseguirse una gran fuerza de unión de sellado a la temperatura de sellado más baja posible.

30 La capa selladora puede comprender uno o más polímeros capaces de unión por fusión sobre otra capa por medios convencionales de termosellado. La capa selladora puede comprender uno o más polímeros poliolefinicos que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, o uno de sus copolímeros o ionómeros de etileno y ácido alquil(met)acrílico o de sus mezclas.

Preferiblemente, uno o más homopolímeros y/o copolímeros de olefinas se seleccionan de entre polietileno, y/o copolímeros, copolímeros de etileno tales como por ejemplo copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico y sus ionómeros correspondientes y/o una de sus mezclas.

35 La capa selladora puede incluir al menos una poliolefina, de preferencia homopolímeros de polietileno (PE) o copolímeros de etileno y otras α -olefinas. Otras α -olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno, acetato de vinilo, (met)acrilato de alquilo o en combinaciones de dos o más. Se debe apreciar que la lista de comonómeros anterior es meramente ejemplar, y no pretende ser restrictiva. Se conocen varios tipos de polietilenos en la técnica. Homopolímeros y copolímeros de PE pueden prepararse por una variedad de métodos, por ejemplo, la muy conocida polimerización con catalizador Ziegler-Natta (p. ej., las patentes de EE.UU. 4.076.698 y 3.645.992), la polimerización catalizada por metaloceno, la polimerización catalizada por Versipol® y la polimerización por radicales libres. La polimerización puede llevarse a cabo como procesos en fase solución, procesos en fase gas y similares. Ejemplos de polímeros de PE pueden incluir PE de alta densidad (HDPE), PE lineal de baja densidad (LLDPE), PE de baja densidad (LDPE), los PE de muy baja o ultrabaja densidad (VLDPE o ULDPE), PE de baja densidad hecho con metaloceno que tiene una alta flexibilidad y baja cristalinidad (mPE).

45 La densidad del PE puede variar de aproximadamente 0,865 g/cc a aproximadamente 0,970 g/cc. El PE lineal puede incorporar comonómeros de α -olefina, tal como buteno, hexeno u octeno para disminuir la densidad dentro del intervalo de densidad así descrito. Por ejemplo, un copolímero puede comprender una mayor parte (en peso) de etileno que se copolimeriza con otra α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y hasta aproximadamente 20% en peso del copolímero.

55 El polietileno de baja densidad ("LDPE") puede prepararse a alta presión usando iniciadores de radicales libres y generalmente tiene una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,940 g/cm³, preferiblemente 0,924 a 0,940 g/cm³. LDPE también se conoce como polietileno "ramificado" o "heterogéneamente ramificado" debido al número relativamente grande de ramificaciones de cadena larga que se extienden a partir del eje principal del polímero. También se conoce el polietileno en el mismo intervalo de densidad, 0,916 a 0,940 g/cm³, que es lineal y no contiene grandes cantidades de ramificación de cadena larga; este "polietileno lineal de baja densidad" ("LLDPE") puede producirse con

catalizadores de Ziegler-Natta convencionales o con catalizadores de un solo sitio activo tales como los catalizadores de metaloceno. LDPE o LLDPE de relativamente más alta densidad, generalmente en el intervalo de 0,928 a 0,940 g/cm³ se hace referencia a veces como polietileno de densidad media ("MDPE") o polietileno lineal de densidad media (LMDPE). Los polietilenos que tienen densidad aún mayor son los polietilenos de alta densidad ("HDPE"), es decir, polietilenos que tienen densidades mayores de 0,940 g/cm³, y se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o incluso catalizadores de un solo sitio activo tales como los catalizadores de metaloceno. También se conoce el polietileno de muy baja densidad ("VLDPE"). Los VLDPE pueden producirse por un número de diferentes procesos que producen polímeros con distintas propiedades, pero pueden describirse generalmente como polietilenos que tienen una densidad menor que 0,916 g/cm³, tales como desde 0,890 hasta 0,915 g/cm³ o 0,900 a 0,915 g/cm³.

Un "polietileno de metaloceno" (mPE) como se emplea en la presente memoria significa un polietileno producido por un catalizador de metaloceno, definido por ser al menos un componente del catalizador de metaloceno que contiene uno o más restos de ciclopentadienilo (Cp) sustituidos o no sustituidos en combinación con un de metal de transición (M) del Grupo 4, 5, o 6. Los precursores de catalizadores de metaloceno requieren en general activación con un cocatalizador adecuado, o activador, con el fin de producir un "catalizador activo de metaloceno", es decir, un complejo organometálico con un sitio de coordinación vacante que puede coordinar, insertar y polimerizar olefinas. Ejemplos no restrictivos de catalizadores de metaloceno y sistemas catalíticos útiles en la preparación de polietilenos de metaloceno incluyen los documentos WO96/11961; WO96/11960 y WO01/98409; patentes de EE.UU. 4.808.561; 5.017.714; 5.055.438; 5.064.802; 5.124.418; 5.153.157; 5.240.894; 5.272.236; 5.264.405; 5.278.272; 5.324.800; 5.507.475, 6.380.122; y 6.376.410; y las referencias citadas en la presente memoria. Son de importancia los polietilenos de metaloceno que comprenden copolímeros de etileno/octeno o copolímeros de etileno/hexeno.

El copolímero de PE también puede ser un elastómero de etileno y propileno que contiene una pequeña cantidad de compuestos insaturados que tienen un doble enlace. Los copolímeros de etileno que tienen pequeñas cantidades de un componente diolefínico, tales como butadieno, norbornadieno, hexadieno e isopreno también son generalmente adecuados. Los terpolímeros tales como etileno/propileno/monómero de dieno (EPDM) son también adecuados.

Las mezclas de dos o más de cualquiera de los de polietileno también se contemplan para su uso en esta invención. Por ejemplo, mezclas de LLDPE y LDPE o mezclas de LDPE y HDPE o mezclas de LDPE y mPE se pueden utilizar en al menos una capa de la película en multicapa, tal como la capa selladora.

Tal como se emplea en la presente memoria, los términos "polietileno" y "PE" se emplean genéricamente para referirse a cualquiera o todos de los polímeros no ionoméricos que comprenden etileno descrito anteriormente, incluyendo cualquiera de los materiales y mezclas descritos anteriormente.

La capa selladora también puede comprender copolímeros de etileno (met)acrilato como se describió anteriormente.

La capa selladora también puede comprender una mezcla de al menos uno de entre un polímero de polietileno, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, uno de sus copolímeros o ionómeros de etileno y (met)acrilato y al menos un polímero de polibutileno.

Por ejemplo, la composición de la capa selladora comprende de 90 a 98% en peso de al menos un polímero un etileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, uno de sus copolímeros o ionómeros de etileno y (met)acrilato y de 2 a 10% en peso de el al menos un polímero de polibutileno, estando el porcentaje en peso referido al peso total de la composición de la capa selladora.

La inclusión de polibutileno en la capa selladora puede facilitar el fallo adhesivo de la capa selladora cuando se separa para abrir el envase. Son útiles en estas realizaciones los sistemas de despegado descritos en la patente de EE.UU. n° 4.189.519 (mezcla de EVA o EMA o EEA con polibutileno isotáctico cristalino, y, opcionalmente, con anhídrido injertado EVA); patente de EE.UU. n° 4.252.846 (mezcla de EVA y HDPE, opcionalmente con IO o polibutileno (PBU)); patente de EE.UU. n° 4.550.141 (mezcla de IO y copolímero de polipropileno/etileno (EPC)); patente de EE.UU. n° 4.666.778 (mezcla de tres componentes de PE, que puede ser LLDPE, LDPE, MDPE o HDPE, o EVA o EMA, con PBU, y PP o EPC); patente de EE.UU. n° 4.882.229 (polímero o copolímero de buteno-1 mezclado con LDPE modificado o sin modificar); patente de EE.UU. 4.916.190 (mezcla de polímero o copolímero de butileno, con polímero o copolímero de PE (LLDPE, LDPE, MDPE, EVA, EMA, EEA, EBA, o HDPE), con polímero o copolímero de propileno); patente de EE.UU. n° 4.937.139 (polímero o copolímero de propileno mezclado con HDPE); patente de EE.UU. n° 5.547.752 (mezcla de PBU y IO); y patente de EE.UU. n° 5.997.968 (mezcla de un copolímero de etileno y propileno o etileno y butileno o propileno y butileno o etileno y otra olefina que tiene 5 a 10 átomos de carbono o propileno y otra olefina que tienen 5 a 10 átomos de carbono o un terpolímero de etileno y propileno y butileno o etileno y propileno y otra olefina que tiene 5 a 10 átomos de carbono y HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE o VLDPE).

En algunas realizaciones, la capa de deslaminación puede comprender un ionómero y la capa selladora puede comprender polietileno. En dichas realizaciones, puede ser necesaria una capa adherente entre la capa de deslaminación y la capa selladora para proporcionar suficiente adherencia entre capas.

Alternativamente, la capa selladora comprende al menos uno de sus copolímeros o ionómeros de ácido y etileno, tal como se describió anteriormente. Cuando tanto la capa selladora como la capa de deslaminación son ionómeros, no

hay necesidad de una capa adhesiva entre la capa de la deslaminación y la capa selladora. Cabe destacar que, en algunas estructuras, una sola capa de ionómero puede servir tanto de capa de deslaminación como de capa selladora.

Capas adhesivas

5 Además, la estructura en multicapa coextruida puede comprender una o más capas adicionales que sirven como capas adhesivas entre capas funcionales para mejorar la adherencia entre capas y evitar la deslaminación de las capas. Por ejemplo, dichas capas adhesivas coextruidas pueden estar situadas entre la composición de la capa externa (PET) y la composición de la capa de barrera a gases, y/o entre capas que contienen ionómero y capas de poliolefina. Por ejemplo, las composiciones adhesivas descritas en las patentes de EE.UU. nº 6.545.091, nº 5.217.812, nº 5.053.457, nº 6.166.142, nº 6.210.765 y solicitud de patente de EE.UU. 2007/0172614 son útiles en esta invención.

10 Una composición adhesiva preferida útil en la película en multicapa es una composición de múltiples componentes que comprende 1) un polímero funcionalizado, 2) un polímero o copolímero de etileno y, opcionalmente, 3) un agente adhesivo.

15 Los polímeros funcionalizados útiles como componente 1) de la composición preferida adhesiva multicomponente comprenden polímeros o copolímeros modificados por anhídrido o epóxido que comprenden unidades copolimerizadas de etileno y un anhídrido cíclico o monoéster de ácidos C₄-C₈ insaturados que tienen al menos dos grupos de ácido carboxílico o un resto que contiene epóxido. Los polímeros o copolímeros de etileno útiles como componente 2) de la composición adhesiva comprenden al menos un polímero o copolímero de etileno, químicamente distinto del polímero funcionalizado; que es la composición polimérica del componente 1). "Químicamente distinto" significa que a) el copolímero de etileno del segundo componente de la adherencia comprende al menos una especie de monómero copolimerizado que no está presente como comonómero en el componente del polímero funcionalizado o b) el componente del polímero funcionalizado de la adherencia comprende al menos una especie de monómero copolimerizado o resto injertado que no está presente en el copolímero de etileno del segundo componente de la adherencia. Por lo tanto, el primer y segundo polímeros tienen estructura química diferente y son distintas especies poliméricas.

25 El polímero funcionalizado puede ser un copolímero modificado, lo que significa que el copolímero está injertado y/o copolimerizado con grupos funcionales orgánicos como con grupos funcionales de anhídrido y/o epóxido. Ejemplos de anhídridos utilizados para modificar polímeros son el ácido maleico, éster monoetilico del ácido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido maleico y anhídrido maleico sustituido, siendo preferido el anhídrido maleico.

30 Cuando se utiliza polímero modificado con anhídrido, que puede contener de 0,03 a 10% peso, 0,05 a 5% en peso, o de 0,05 a 3% de un anhídrido, el porcentaje en peso está referido al peso total del polímero modificado. Estos incluyen los polímeros que han sido injertados con 0,1 a 10% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico. Generalmente, se injertarán polímeros olefínicos, por ejemplo polietileno injertado, copolímeros de EVA injertados, copolímeros de etileno y acrilato de alquilo injertados y copolímeros de etileno y metacrilato de alquilo injertados, injertado cada uno con 0,1 a 10% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado. Ejemplos específicos de polímeros modificados con anhídrido adecuados se describen en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0172614.

40 El polímero funcionalizado también puede ser un copolímero de etileno que comprende unidades copolimerizadas de etileno y un comonómero seleccionado del grupo que consiste en anhídridos C₄-C₈ insaturados, monoésteres de ácidos C₄-C₈ insaturados que tienen al menos dos grupos de ácido carboxílico, diésteres de ácidos C₄-C₈ insaturados que tienen al menos dos grupos de ácido carboxílico y mezclas de dichos copolímeros. El copolímero de etileno puede comprender desde aproximadamente 3 a aproximadamente 25% en peso de unidades copolimerizadas de comonómero. El copolímero puede ser un dipolímero o un copolímero de orden superior, tal como un terpolímero o tetrapolímero. Los copolímeros son preferiblemente copolímeros aleatorios. Ejemplos de comonómeros adecuados del copolímero de etileno incluyen anhídridos insaturados tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico; o monoésteres de alquilo C₁-C₂₀ de ácidos butenodioicos (p. ej., ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico), incluidos maleato ácido de metilo, maleato ácido de etilo o fumarato ácido de propilo. Estos componentes poliméricos funcionalizados de la composición adhesiva son copolímeros etilénicos obtenidos por un proceso de copolimerización aleatoria por radicales libres a alta presión, en lugar de copolímeros de injerto. Las unidades monoméricas se incorporan en el eje principal o de la cadena de polímero y no se incorporan en una medida apreciable como grupos colgantes en una cadena principal de polímero previamente formada.

55 Ejemplos de epóxidos utilizados para modificar polímeros son epóxidos insaturados que comprenden de cuatro a once átomos de carbono, tales como (met)acrilato de glicidilo, éter alil glicidílico, éter vinil glicidílico e itaconato de glicidilo, siendo particularmente preferidos los (met)acrilatos de glicidilo. Los copolímeros de etileno modificados con epóxido contienen preferiblemente de 0,03 a 15% peso, 0,03 a 10% peso, 0,05 a 5% en peso o de 0,05 a 3% de un epóxido, estando referido el porcentaje en peso al peso total del copolímero de etileno modificado. Preferiblemente, los epóxidos usados para modificar los copolímeros de etileno son (met)acrilatos de glicidilo. El copolímero de etileno/(met)acrilato de glicidilo puede contener además unidades copolimerizadas de un (met)acrilato de alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono. Los (met)acrilatos de alquilo representativos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo o combinaciones de

dos o más de los mismos. Cabe destacar el acrilato de etilo y el acrilato de butilo. Preferiblemente, los copolímeros de etileno modificados comprendidos en la capa de unión se modifican con grupos funcionales de ácido, anhídrido y/o (met)acrilato de glicidilo.

5 El segundo componente de la composición adhesiva preferida es al menos un polímero o copolímero de etileno de composición distinta a la del primer componente polimérico funcionalizado, incluidas las poliolefinas o los copolímeros de etileno con comonómeros polares descritos anteriormente.

10 La composición adhesiva puede también incluir un agente adhesivo. El agente adhesivo puede ser cualquier agente adhesivo adecuado conocido generalmente en la técnica. Por ejemplo, el agente adhesivo puede incluir tipos enumerados en la patente de EE.UU. nº 3.484.405. Los agentes adhesivos adecuados incluyen una variedad de resinas naturales y sintéticas y materiales de colofonia. Las resinas adhesivas que se pueden emplear son líquidas, semisólidas a sólidas, materiales amorfos complejos generalmente en forma de mezclas de compuestos orgánicos que no tienen ningún punto de fusión definido y ninguna tendencia a cristalizar.

Las composiciones que comprenden polímeros de olefina y los polímeros modificados de los mismos están disponibles en el mercado bajo las marcas registradas Appeel®, BYNEL®, ELVALOY® AC, y ELVAX® de DuPont.

15 El espesor de cada capa adhesiva de la estructura en multicapa puede estar comprendido independientemente entre 1 y 100 µm, 5 y 50 µm, o de 5 a 30 µm.

20 Las diversas composiciones de las capas de la estructura de película en multicapa coextruida pueden comprender además modificadores y otros aditivos, incluidos sin limitación, plastificantes, modificadores de impacto, estabilizadores incluidos estabilizadores de viscosidad y estabilizadores hidrolíticos, lubricantes, antioxidantes, estabilizadores de luz UV, agentes antiniebla, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos u otros agentes colorantes, cargas, agentes ignífugos, agentes de refuerzo, agentes espumantes y coadyuvantes de tratamiento conocidos en la técnica de composición del polímero como, por ejemplo, agentes antibloqueantes y agentes desmoldeantes.

25 Estos aditivos pueden estar presentes en cada composición de capa independientemente en cantidades de hasta 20% en peso, preferiblemente de 0,01 a 7% en peso, y más preferiblemente de 0,01 a 5% en peso, estando referido el porcentaje en peso al peso total de la composición.

30 Los ejemplos representativos de películas en multicapa incluyen los descritos a continuación. En las estructuras de película en multicapa el símbolo “/” representa un límite entre capas. En estas estructuras, las capas exterior a interior de la estructura en multicapa como está previsto que se utilice en un envase se enumeran en orden de izquierda a derecha. “PET” representa tereftalato de polietileno, “PA” representa una poliamida y “Del” representa una capa de deslaminación como se describe en la presente memoria. Cuando una capa adhesiva está presente, esa capa se denomina “ligadura”. Las composiciones de la capa de ligadura en una estructura puede ser iguales o diferentes, dependiendo de las composiciones de las capas adyacentes. Para cada una de las capas adyacentes que contienen ionómeros, las composiciones son diferentes entre sí. Las estructuras a continuación no quiere decir que sean una lista exhaustiva de las estructuras de la invención y son a título de ejemplo. Los expertos en la técnica reconocerán que otras estructuras de película caerán dentro del alcance de la invención. Dichas estructuras pueden incluir una o más capas adhesivas, que comprende cualquier composición adhesiva, incluidas las composiciones adhesivas preferidas descritas anteriormente. Cada realización tendrá ventajas concretas en función de cada aplicación de envasado.

PET/Tie/PP/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE	PET/Tie/PE/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE
PET/Tie/EVA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE	PET/Tie/EMA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE
PET/Tie/PP/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE	PET/Tie/PE/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE
PET/Tie/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE	PET/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE
PET/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE	PA/Tie/PP/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE
PA/Tie/PE/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE	PA/Tie/EVA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE
PA/Tie/EMA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PE	PA/Tie/PP/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE
PA/Tie/PE/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE	PA/Tie/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE
PA/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE	PA/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/PE
PET/Tie/PP/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/ionomer	PET/Tie/PE/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/ionomer
PET/Tie/EVA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/ionomer	PET/Tie/EMA/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/ionomer

PET/Tie/PP/PA/EVOH/PA/Del/ionomer	PET/Tie/PE/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer
PET/Tie/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer	PET/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer
PET/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer	PA/Tie/PP/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/ionomer
PA/Tie/PE/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer	PA/Tie/ionomer/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer
PA/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer	PA/Tie/PP/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Del/PO/ionomer

La estructura de la película en multicapa coextruida de la invención puede fabricarse en un proceso de triple burbuja (3B), que comprende las etapas de coextrusión de una estructura de película tubular en multicapa que comprende al menos una capa de composición selladora, al menos una capa de barrera (poliamida y/o EVOH) y una capa estructural (poliéster) y capas adhesivas, enfriamiento de la estructura de película tubular en multicapa coextruida en una primera burbuja, orientación mono- o biaxialmente de la estructura de película tubular en multicapa coextruida con calentamiento en una segunda burbuja, y termofijación de la estructura de película tubular en multicapa coextruida orientada mono- o biaxialmente con calentamiento en una tercera burbuja. Una descripción ejemplar de un proceso de triple burbuja (3B) se proporciona, por ejemplo, en el documento WO2007/099214.

Se han preparado estructuras despegado ráfaga laminados anteriores laminando una película estructural orientado bi-axialmente a una segunda película que contiene la capa de deslaminación y la capa selladora utilizando adhesivos no extruibles. El proceso de triple burbuja permite la formación y orientación de la película de la estructura de película en multicapa en una sola operación continua, resultando en un proceso de fabricación más económica.

La etapa de coextrusión de una estructura de película tubular en multicapa como se describe en la presente memoria puede llevarse a cabo conectando múltiples extrusoras que tratan por separado los materiales de la capa correspondientes, generalmente en forma de granulados o píldoras, a una matriz circular o anular para formar una estructura de película tubular en multicapa.

Haciendo referencia a la Figura 1, las composiciones poliméricas que componen cada una de las diferentes capas en la estructura de película tubular en multicapa de esta invención pueden alimentarse a un conjunto extrusor E por métodos conocidos en la técnica tales como para formar las capas correspondientes en la estructura de película tubular en multicapa tras pasar a través del troquel circular D. El conjunto extrusor puede comprender múltiples extrusoras, una para cada composición en la estructura en multicapa y bloques de alimentación para proporcionar el flujo de polímero apropiado para cada una de las capas.

La primera burbuja B1 del proceso de triple burbuja la forma en un extremo la película tubular en multicapa que tiene un diámetro de D1 al salir de la matriz, y en el otro extremo por el conjunto de rodillos R1 que forman el extremo herméticamente cerrado de la primera burbuja B1.

En la primera burbuja B1, la estructura de película tubular en multicapa que sale del troquel y que tiene un diámetro inicial D1 se enfría rápidamente (se inactiva) de tal manera que se obtiene una cantidad mínima de cristalización en la estructura.

Dicho enfriamiento rápido se obtiene preferiblemente inactivando la estructura de película tubular en multicapa coextruida que sale en un primer baño de agua W1 que tiene una temperatura de 0,1°C a 50°C, más preferiblemente de 0,1°C a 25°C y una longitud de desde 0,4 a 5 m, preferiblemente de 1 a 3 m. El baño de agua W1 es preferiblemente un baño de agua circular en el que se extruye la burbuja y enfriamiento rápido también puede implicar la pulverización de agua sobre la superficie de la burbuja. El tiempo de residencia en el baño de agua W1 puede ajustarse para variar de 1 a 20 segundos.

Después de pasar a través del conjunto de rodillos R1, la estructura tubular en multicapa coextruida se pasa posteriormente a través de un conjunto de rodillos de presión R2 que forman el extremo corriente arriba (hacia la extrusora) de una segunda burbuja B2. En el extremo aguas arriba de la segunda burbuja B2 se aplica calentamiento, y la burbuja se infla, o se abre, para formar la segunda burbuja B2 en la que la estructura de película tubular en multicapa coextruida se orienta mono- o bi-axialmente.

El calentamiento se aplica haciendo pasar la película a través de un baño de agua caliente W2 y/o una fuente de calor H1, colocada en el extremo aguas arriba de la segunda burbuja B2 donde la multicapa tubular coextruida previamente aplanada sale del conjunto de rodillos de presión R2 y donde la estructura multi capa tubular coextruida se infla para formar la segunda burbuja B2 utilizando la presión P1.

La fuente de calor H1 puede ser cualquier tipo de fuente de calor adecuada y se elige preferiblemente entre fuentes de calor infrarrojas, vapor de agua, fuentes de calor por aire caliente o una cualquiera de sus combinaciones. Debido a que el vapor puede dejar humedad residual en la superficie de la segunda burbuja y la fuente de calor por aire podría perturbar la burbuja por su corriente de aire, la fuente de calor es preferiblemente una fuente de calor infrarrojo.

El baño de agua y/o la fuente de calor H1 se ajusta tal como para calentar la estructura de película tubular en multicapa coextruida a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea de la capa con estructura de película en multicapa que tiene la temperatura de transición vítrea más alta, más preferiblemente a una temperatura entre 60°C a 95°C.

- 5 En la segunda burbuja B2, el inflado permite que la estructura de película tubular en multicapa se extraiga, u oriente, tanto en dirección máquina/axial (MD) como en dirección transversal/ radial (TD) al mismo tiempo para producir una película tubular en multicapa orientada biaxialmente.

10 El dibujo en la dirección de la máquina/axial (MD) puede conseguirse ajustando la velocidad V2 de un segundo conjunto de rodillos de presión R2 que forman el extremo corriente arriba (hacia la extrusora) de la segunda burbuja y la velocidad V3 de un tercer conjunto de rodillos de presión R3 que forman el extremo corriente abajo (lejos de la extrusora) de la segunda burbuja. Generalmente, V3 es mayor que V2, preferiblemente de 2 a 4 veces mayor que V2. Dicho de forma alternativa, la relación dada por $V3/V2$ es equivalente a la relación de extracción MD y es preferiblemente de 2 a 4.

15 La extracción en la dirección transversal/radial (TD) puede conseguirse ajustando la presión P1 dentro de la segunda burbuja B2. Para ajustar la presión P1, puede ajustarse la distancia L1 entre un primer conjunto de rodillos de presión R2 que forman el extremo herméticamente cerrado aguas arriba (hacia la extrusora) de la segunda burbuja B2, y un segundo conjunto de rodillos de presión R3 que forman el extremo herméticamente cerrado aguas abajo (lejos de la extrusora) de la segunda burbuja B2. Reduciendo la distancia L1 entre los dos conjuntos de rodillos de presión (R2, R3) se incrementará la presión P1, mientras que aumentando la distancia L1 bajará la presión P1 dentro de la segunda burbuja. Después de la extracción en la dirección transversal/radial (TD), el diámetro inicial D1 de la película tubular en multicapa ablandada se puede aumentar a un diámetro D2, en donde la relación de extracción TD dada por $D2/D1$ es de 2 a 5, preferiblemente de 2,5 a 3,5.

25 La estructura de película tubular en multicapa coextruida orientada biaxialmente se enfría con aire que rodea la burbuja antes de pasar por el tercer conjunto de rodillos de presión R3, donde la estructura de película tubular en multicapa coextruida se aplana para ser transportada más fácilmente. Después de pasar a través del conjunto de rodillos R3, la estructura de película tubular en multicapa coextruida se pasa a través de un cuarto conjunto de rodillos de presión R4 que forman el extremo herméticamente cerrado aguas arriba (hacia la extrusora) de la tercera burbuja B3, y un quinto conjunto de rodillos de presión R5 que forman el extremo herméticamente cerrado aguas abajo (lejos de la extrusora) de la tercera burbuja B3.

30 El cuarto y quinto conjunto de rodillos de presión (R4, R5) están separados por una distancia L2 que puede ajustarse para aumentar o disminuir la presión P2 dentro de la tercera burbuja B3 con el fin de permitir que la estructura de película tubular en multicapa coextruida previamente extraída se relaje en dirección transversal/ radial (TD).

35 Generalmente, esto se puede conseguir ajustando la presión P2 en la tercera burbuja B3 de tal manera que la presión P2 sea menor que la presión P1. La presión se ajusta modificando la distancia L2 entre el cuarto y el quinto conjunto de rodillos de presión (R4, R5) de la tercera burbuja B3. La presión P2 menor permitirá a la película tubular en multicapa relajarse hasta un diámetro D3. La relación de relajación viene dada por la relación de $D3/D2$, en donde D3 es por lo general menor que D2 y por consiguiente la relación de $D3/D2$ es menor que 1. Normalmente, la relación de $D3/D2$ puede estar entre 0,8 y 0,95, más preferiblemente de 0,85 a 0,9.

40 La velocidad V4 del cuarto conjunto de rodillos de presión R4 y la velocidad V5 del quinto conjunto de rodillos de presión se puede ajustar con el fin de permitir que la estructura de película tubular en multicapa coextruida previamente extraída se relaje en la dirección de la máquina/axial (MD).

45 Generalmente, esto se puede conseguir ajustando la velocidad V5 del quinto conjunto de rodillos de presión R5 de modo que V5 sea menor que V4. La relación de relajación viene dada por $V5/V4$, mientras que V5 es por lo general menor que V4 y al mismo tiempo la relación de $V5/V4$ es menor que 1. Generalmente, la relación de $V5/V4$ puede ser de 0,8 a 0,95, más preferiblemente de 0,85 a 0,9.

50 La temperatura de la estructura de película tubular en multicapa en la tercera burbuja puede ajustarse mediante un dispositivo de calentamiento H2, tal como por ejemplo un calentador de IR o el calentador de aire caliente, agua caliente o vapor, y puede seleccionarse dependiendo de los materiales presentes en la estructura de película tubular en multicapa coextruida. El dispositivo de calentamiento está colocado preferiblemente ya sea en el extremo aguas arriba de la tercera burbuja B3 o a lo largo de la longitud de la misma.

55 Generalmente, la temperatura de la estructura de película tubular en multicapa en la tercera burbuja B3 puede ser desde el punto de transición vítrea de la capa que tiene el punto de transición vítrea más bajo en la estructura de película tubular en multicapa hasta el punto de fusión del material de punto de fusión más alto de la estructura de película tubular en multicapa siempre que la temperatura de la estructura de película tubular en multicapa en la tercera burbuja sea mayor que la de la estructura de película tubular en multicapa en la segunda burbuja. Una temperatura típica en la tercera burbuja es de alrededor de 60 a 100°C si se deben obtener películas que se contraen, y hasta 120-190°C si se ha de eliminar la encogimiento.

5 La temperatura de la estructura tubular de la película en multicapa en la tercera burbuja, la presión P2 y la relación de V5/V4 puede ajustarse de forma individual o en paralelo para conseguir una estructura de película tubular en multicapa coextruida que presenta un rendimiento del encogimiento de menos de 10 por ciento o de desde 1 a 10 por ciento, más preferiblemente de menos de 5 por ciento o de 1 a 5 por ciento, cuando se mide después de la exposición a una temperatura de 120°C durante 10 segundos en aire caliente seco, utilizando una muestra de 10 x 10 cm, en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o dirección transversal/radial (TD). Un rendimiento de encogimiento de 10% en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o dirección transversal/ radial (TD) significa que la muestra se ha reducido a 90% de sus dimensiones originales en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o dirección transversal/radial (TD).

10 Alternativamente, la temperatura de la estructura de película tubular en multicapa en la tercera burbuja, la presión P2 y la relación de V5/V4 se puede ajustar de forma individual o en paralelo para conseguir una estructura de película tubular en multicapa coextruida que presenta un rendimiento de encogimiento de más de 30 por ciento o de 30 a 60 por ciento, más preferiblemente de 30 a 50 por ciento, cuando se mide después de la exposición a una temperatura de 90°C durante 10 segundos en un baño de agua caliente, utilizando una muestra de 10 x 10 cm, en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o en la dirección transversal/ radial (TD). Un rendimiento de encogimiento de 50% en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o en la dirección transversal/radial (TD) significa que la muestra se ha reducido a 50% de sus dimensiones originales en la dirección de la máquina/axial (MD) y/o en la dirección transversal/radial (TD).

20 Inmediatamente antes de ser aplanado al pasar a través del quinto conjunto de rodillos de presión R5, la película tubular en multicapa en la tercera burbuja puede enfriarse opcionalmente con aire soplado, y pueden almacenarse posteriormente en un rodillo S.

Opcionalmente, la película tubular en multicapa coextruida que sale del quinto conjunto de rodillos de presión R5 se puede cortar en un lado con una cuchilla de corte K para producir una estructura de película plana en multicapa coextruida que puede almacenarse en un rodillo S.

25 La película para envoltura de alimentos o para alimentos descrita en la presente memoria puede utilizarse como envase de alimentos que tiene la forma de una bolsa retráctil, película sellable, película de cubierta, película de envoltura o similares.

30 Las bolsas se preparan a partir de la película de la estructura de película tubular o de la película de corte. En general, las bolsas pueden prepararse a partir de la película mediante una combinación de plegado, superposición, corte y sellado de la película en el diseño de la bolsa correspondiente. Por ejemplo, se prepara una bolsa a partir de la película superponiendo una parte de la película a una segunda parte de la película de modo que las capas selladoras están en contacto, calentando una parte de las capas de la película superpuesta con calor, presión y tiempo suficientes para proporcionar un sello perimetral con una fuerza de despegado al inicio mayor que 15 N/15 mm, y cortar la película para proporcionar una bolsa con una parte del perímetro sellado y dejando una parte del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura en el interior de la bolsa.

35 La bolsa puede comprender opcionalmente una junta de fuelle o aleta, especialmente cuando se prepara a partir de una estructura de película no tubular.

40 Después de preparar la bolsa abierta en el extremo, la bolsa puede llenarse y cerrarse colocando un producto en el interior de la bolsa a través de la abertura y termosellando la abertura utilizando calor, presión y tiempo seleccionados de modo que la abertura se sella con una resistencia de sellado caracterizado por una fuerza de despegado al inicio menor de aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación del despegado menor de aproximadamente 60% de la fuerza de iniciación.

En algunos casos, las etapas de preparación de la bolsa, colocación del producto dentro de la bolsa y sellado de la bolsa pueden llevarse a cabo en una operación continua, simultánea usando una máquina de formar, llenar y sellar como se conoce en la técnica.

45 Ejemplos

Sin entrar en más detalles, se cree que un experto en la técnica, usando la descripción anterior, puede utilizar esta invención en todo su alcance. Los siguientes ejemplos, por lo tanto, deben interpretarse como meramente ilustrativos, y no restrictivos de la descripción en modo alguno.

Materiales utilizados

50 PET1: tereftalato de polietileno disponible en el mercado como Lighter™ C39 de Equipolymers.

PA1: una mezcla de 80% en peso de nailon 6 con punto de fusión de 191 a 201°C y viscosidad relativa de 3,99 a 4,17 cP (96% de H₂SO₄) disponible en el mercado como Ultramid B40F de BASF y 20% en peso de nailon 6I/6T disponible en el mercado en DuPont con la marca registrada Selar® PA 3426.

EVOH: etileno alcohol vinílico disponible en el mercado como Soarnol™ DT2904 adquirido en Nippon Goshei.

ES 2 690 984 T3

PE: copolímero de polietileno con una densidad de 0,902 g/cm³, MI de 1 g/10 min, p. f. de 99°C y punto de reblandecimiento Vicat de 86°C, disponible en el mercado como Affinity™ 1880G de Dow Chemical Company.

LDPE: polietileno de baja densidad con una densidad de 0,923 g/cm³, punto de fusión de 111°C y MI de 0,75 g/10 minutos, disponible en el mercado con la denominación 2420F LDPE de Saudi Basic Industries (SABIC) Europe.

- 5 mPE: copolímero de etileno-hexeno catalizado con metaloceno disponible en el mercado con la denominación Exceed™ 2018 de ExxonMobil Chemicals.

Tie-1: es un anhídrido maleico injertado, adhesivo a base de elastómero disponible en el mercado con la denominación Admer® SF730E de Mitsui Chemicals.

- 10 Tie-2: una composición de mezcla adhesiva que comprende un copolímero de etileno y metacrilato, polietileno de muy baja densidad y copolímeros de etileno y acrilato de alquilo modificados con anhídrido con una densidad de 0,93 g/cm³, MI de 1,6 g/10 min, p. f. de 92 ° C, disponible en el mercado como BYNEL® 21E787 de DuPont.

Selladora: una mezcla de 80% en peso de LDPE y 20% en peso de mPE.

- 15 El índice de fusión (MI), la tasa de flujo de masa de un polímero a través de un capilar especificado en condiciones controladas de temperatura y presión, se determinó y/o publicó según la ASTM 1238 a 190°C utilizando un peso de 2.160 g, en g/10 minutos.

- 20 Se produjeron películas en multicapa coextruidas en una línea de fabricación de triple burbuja (3B) de Kuhne Anlagenbau GmbH, Alemania usando los materiales resumidos en la tabla 1 y en las condiciones descritas a continuación. En la tabla 1, la capa 1 es la capa de la superficie exterior de la burbuja tubular, la capa 11 es la capa de la superficie interior de la burbuja y las capas 2-10 son capas interiores. Cuando el mismo material comprende capas contiguas de la estructura de la tabla 1, tales como capas 3 y 4 en la película, parecerá que son una sola capa en la estructura de película final. La capa exterior de la burbuja será la capa exterior (más alejada de los artículos envasados) de la película de embalaje y la capa interior será la capa interior (más cerca de los artículos envasados).

- 25 Un ejemplo de una película que puede hacerse con el procedimiento anterior se resume en la tabla 1 (ejemplo 1). La película comprende una capa externa de poliéster y capas en triplete de barrera a gases, PA/EVOH/PA. Las capas de PO fuera y dentro de la capa de barrera a gases son útiles para proteger la capa de EVOH de la humedad, lo que puede reducir su rendimiento de barrera de oxígeno. Las capas 2 y 5 son capas adhesivas. La capa 9 es la capa de deslaminación que se despegar de la capa de PA 8 cuando se desprende.

- 30 La extrusora que contiene el poliéster se hizo funcionar a 280°C, la extrusora que contiene PA se hizo funcionar a 260°C temperatura de fusión, las extrusoras que contienen EVOH, poliolefinas (PO) y las capas de unión funcionaron a la temperatura de fusión 220-230°C.

Tabla 1

Capa del Ejemplo	Composición	1 Espesor (µm)
1	PET	4,5
2	Tie-1	3
3	PO	23
4	PO	3
5	Tie-2	3
6	PA	4,5
7	EVOH	4,5
8	PA	4,5
9	Tie-2	4,5
10	PO	2
11	Selladora	9
total		65,5

La prueba de despegado que utiliza una prueba de despegado de 180 grados demostró que la adherencia entre la capa de deslaminación y la capa de poliamida fue de aproximadamente 2 N/15 mm después de la preparación de la película.

Se ensayaron las propiedades del sello térmico de la película. La película se selló a sí misma a varias temperaturas en un equipo de sellado Kopp durante 1 segundo y una presión de 0,4 MPa. La tabla 2 resume la fuerza de despegado al inicio, así como la fuerza de despegado en la continuación debido a la propagación de la deslaminación para varias temperaturas de termosellado. Apareció deslaminación entre la capa de Tie-2 y la capa de PA hacia el interior del envase.

5

Tabla 2

Valor después del sellado a (°C)	100	120	140	160	180	200
F máx (inicio) (N/15 mm)	3,6	11,7	12,5	11,6	15,1	18,6
F de deslaminación-propagación (N/15 mm)	1,6	6,7	6,7	8,3	12	13,7
Fuerza de propagación/iniciación (%)	44	57	54	72	79	74

Se puede ver claramente a partir de los datos de la tabla 2 que a todas las temperaturas de sellado la abertura de la junta se inicia por una fuerte resistencia al sellado de iniciación seguida de una resistencia menor al sellado de propagación, típica del comportamiento del despegado por arranque. Para temperaturas de sellado inferiores a 160°C, la fuerza de despegado al inicio fue menor de 13 N/15 mm y la fuerza de propagación del despegado fue menor de 60% de la fuerza al inicio. Estas propiedades proporcionan una robusta apertura del sello todavía propagada fácilmente para el envasado. A temperaturas de sellado por encima de 160°C, la fuerza de despegado al inicio era mayor que 15 N/15 mm, y la fuerza de propagación del despegado era mayor que el 70% de la fuerza de iniciación. Esto permite para un buen rendimiento de sellado para los sellos perimetrales de un envase flexible tal como una bolsa. Este rendimiento dependiente de la temperatura de la composición de la capa de deslaminación se caracteriza por la alta resistencia del sello cuando se sella a altas temperaturas de sellado y el muy buen rendimiento de despegado por arranque cuando se sella a bajas temperaturas permite buenas opciones de diseño para estructuras de envasado flexibles.

10

15

Se incluyen a continuación las realizaciones de la invención.

20

1. Una película coextruida para envasado de alimentos orientada biaxialmente que comprende la siguiente estructura de capas situadas en orden de fuera a adentro:

una capa en la superficie exterior que comprende poliéster, poliamida, poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), copolímero de olefina cíclica, polipropileno, polietileno de alta densidad, o una de sus combinaciones, preferiblemente poliéster tal como tereftalato de polietileno;

25

una capa de poliamida en contacto directo con la capa de deslaminación;

una capa de deslaminación en contacto directo con la capa de poliamida que comprende un polímero modificado con anhídrido que comprende un polímero de base que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, homopolímero o copolímero de polipropileno, o un copolímero de etileno que comprende unidades copolimerizadas derivadas de etileno y al menos un comonómero polar adicional, preferiblemente copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, en donde el polímero de base es injertado con hasta 1% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico; o uno de sus copolímeros de ácido o ionómeros; en donde la adherencia entre la capa de poliamida y la capa de deslaminación es de 0,1 a 10 N/15 mm, preferiblemente de 2 a 8 N/15 mm; y

30

una capa selladora de la superficie interior que comprende un polímero de poliolefina que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, o un copolímero de etileno y ácido alquil(met)acrílico o uno de sus ionómeros, o una de sus mezclas.

35

2. La película en multicapa coextruida según la realización 1 preparada por un proceso de triple burbuja.

3. La película en multicapa coextruida según la realización 1 o 2, en donde la composición de la capa selladora comprende una mezcla de al menos uno de entre un polímero de polietileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, copolímero de etileno y (met)acrilato o uno de sus ionómeros, y al menos un polímero de polibutileno.

40

4. La estructura de película coextruida en multicapa según la realización 1, 2 o 3, en donde la composición de la capa selladora comprende desde 90 a 98 por ciento en peso de al menos un polímero de etileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, un copolímero de etileno y (met)acrilato o de uno de sus ionómeros, y de 2 a 10 por ciento en peso de al menos un polímero de polibutileno, estando referido el porcentaje en peso en el peso total de la composición de la capa selladora.

45

5. La película de la realización 1, 2, 3 o 4 que comprende además al menos una capa adicional, incluida una capa de barrera a gases, capa adhesiva distinta de la capa de deslaminación o una de sus combinaciones.

6. La película de la realización 5, en donde la capa de barrera a gases comprende copolímero de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de olefinas cíclicas, acetato de polivinilo, o una de sus mezclas con polietileno, alcohol polivinílico, o poliamida.
7. La película de la realización 1, 2, 3, 4, 5 o 6 en donde la capa externa comprende tereftalato de polietileno.
- 5 8. Una bolsa o recipiente flexible preparada a partir de la película de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde una porción de la película se superpone con una segunda porción de la película de modo que una porción de la capa selladora de la superficie interior está en contacto con una segunda porción de la capa selladora de la superficie interior, y una parte del perímetro de la bolsa se termosella con una fuerza de despegado de iniciación mayor que 15 N/15 mm, dejando una porción del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura al interior de la bolsa.
- 10 9. La bolsa de la realización 8 que contiene un sello de fuelle o de aleta.
10. La bolsa de la realización 8 o 9, que contiene un producto en el interior de la bolsa, en donde la abertura se sella térmicamente con una fuerza de sellado que se caracteriza por una fuerza de despegado al inicio de menos de aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación del despegado menor de aproximadamente el 60% de la fuerza de inicio.
- 15 11. La bolsa de la realización 10 en donde el producto comprende artículos secos.
12. La bolsa de la realización 11, en donde el producto comprende un artículo comestible tal como patatas fritas, galletas, dulces, cereales para el desayuno, legumbres secas, arroz, granos de café o café molido, nueces o leche en polvo.
- 20 13. La bolsa de la cualquiera de las realizaciones 8 a 12 que presenta encogimiento de más del 2% y menos del 70% y presenta un comportamiento de sellado secundario.
- 25 14. Un método para preparar la película de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, que comprende las etapas de coextrusión de una estructura de película tubular en multicapa, enfriamiento de la estructura de película tubular en multicapa coextruida en una primera burbuja, orientación mono- o bi-axialmente de la estructura tubular de la película en multicapa coextruida con calentamiento en una segunda burbuja, y termofijación de la estructura de película tubular en multicapa coextruida orientada biaxialmente con calentamiento en una tercera burbuja.
- 30 15. El método de la realización 14 que comprende además preparar una bolsa superponiendo una parte de la película con una segunda porción de la película de modo que las capas selladoras están en contacto, calentando una parte de las capas de película superpuestas con calor, presión y tiempo suficientes para proporcionar un sello perimetral con una fuerza de despegado al inicio mayor que 15 N/15 mm, y cortando la película para proporcionar una bolsa con una parte del perímetro sellado y dejando una parte del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura al interior de la bolsa.
- 35 16. El método de la realización 15 que comprende además la colocación de un producto en el interior de la bolsa a través de la abertura y el termosellado de la abertura utilizando calor, presión y tiempo seleccionados de manera que la abertura se sella con una fuerza de sellado caracterizada por una fuerza de despegado al inicio menor de aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación del despegado menor de aproximadamente 60% de la fuerza de iniciación.
- 40 17. El método de la realización 16 en donde el producto comprende artículos secos.
18. El método de la realización 17 en donde el producto comprende artículos comestibles tales como patatas fritas, galletas, caramelos, cereales para el desayuno, legumbres secas, arroz, granos de café o café molido, nueces o leche en polvo.

REIVINDICACIONES

1. Una película para envasado de alimentos coextruida orientada biaxialmente que comprende la siguiente estructura en capas colocada en orden de fuera hacia adentro:
- 5 una capa de superficie exterior que comprende poliéster, poliamida, poliestireno, policarbonato, poli (metacrilato de metilo), copolímero de olefina cíclica, polipropileno, polietileno de alta densidad o una de sus combinaciones;
- una capa de poliamida en contacto directo con la capa de delaminación;
- 10 una capa de delaminación en contacto directo con la capa de poliamida que comprende un polímero modificado con anhídrido que comprende un polímero de base que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, un homopolímero o copolímero de polipropileno o un copolímero de etileno que comprende unidades copolimerizadas derivadas de etileno y al menos un comonomero polar adicional, en donde el polímero de base está injertado con hasta 1% en peso de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maleico; o un copolímero de ácido o uno de sus ionómeros; en donde la adherencia entre la capa de poliamida y la capa de delaminación es de 0,1 a 10 N/15 mm, preferiblemente de 2 a 8 N/15 mm; y
- 15 una capa selladora de la superficie interna que comprende un polímero de poliolefina que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, o un copolímero de etileno y ácido alquil (met)acrílico o uno de sus ionómeros o una de sus mezclas.
2. La película en multicapa coextruida según la reivindicación 1 preparada mediante un proceso de triple burbuja.
3. La película en multicapa coextruida según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de la capa selladora comprende una mezcla de al menos uno de entre un polímero de polietileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, un copolímero de etileno y (met)acrilato o uno de sus ionómeros; y al menos un polímero de polibutileno; preferiblemente en donde la composición de la capa selladora comprende de 90 a 98 por ciento en peso de al menos un polímero de etileno, un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, un copolímero de etileno y (met)acrilato o uno de sus ionómeros, y de 2 a 10 por ciento en peso al menos un polímero de polibutileno, estando referido el porcentaje en peso en el peso total de la composición de la capa selladora.
- 20 4. La película de la reivindicación 1, 2 o 3, que comprende además al menos una capa adicional, incluida una capa de barrera a gases, una capa adhesiva distinta de la capa de delaminación o una de sus combinaciones; preferiblemente en donde la capa de barrera a gases comprende copolímero de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de olefina cíclica, acetato de polivinilo, o una de sus mezclas con polietileno, alcohol polivinílico o poliamida.
- 25 5. La película de la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en la que la capa externa comprende tereftalato de polietileno.
- 30 6. Una bolsa o recipiente flexible preparado a partir de la película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde una porción de la película está superpuesta con una segunda porción de la película de manera que una porción de la capa selladora de la superficie interna está en contacto con una segunda porción de la capa selladora de la superficie interna, y una porción del perímetro de la bolsa está sellada térmicamente con una fuerza de despegue de inicio mayor que 15 N/15 mm, dejando una porción del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura al interior de la
- 35 bolsa; preferiblemente en el que la bolsa comprende un sello con fuelle o aletas.
7. La bolsa de la reivindicación 6, que contiene un producto en el interior de la bolsa, en donde la abertura está termosellada con una fuerza de sellado caracterizada por una fuerza de despegue inicial menor de aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación de despegado menor que aproximadamente 60% de la fuerza de iniciación.
- 40 8. La bolsa de la reivindicación 7, en donde el producto comprende un artículo seco; preferiblemente un artículo comestible tal como papas fritas, galletas, dulces, cereales para desayuno, vegetales secos, arroz, granos de café o café molido, nueces o leche en polvo.
9. La bolsa de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 que presenta encogimiento de más del 2% y menos del 70% y presenta comportamiento de sellado secundario.
- 45 10. Un método para preparar la película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de coextruir una estructura de película tubular en multicapa, enfriar la estructura de película tubular en multicapa coextruida en una primera burbuja, orientar mono o biaxialmente la estructura de película tubular en multicapa coextruida bajo calentamiento en una segunda burbuja, y termofijar la estructura de película tubular en multicapa coextruida orientada biaxialmente bajo calentamiento en una tercera burbuja.
- 50 11. El método de la reivindicación 10 que comprende además preparar una bolsa superponiendo una porción de la película con una segunda porción de la película de modo que las capas selladoras estén en contacto, calentar una porción de las capas de película superpuestas con calor, presión y tiempo suficientes para proporcionar un sello perimetral con una fuerza de despegue de inicio mayor de 15 N/15 mm, y cortar la película para proporcionar una bolsa con una porción del perímetro sellada y dejando una parte del perímetro sin sellar para proporcionar una abertura al interior de la bolsa.

- 5
12. El método de la reivindicación 11 que comprende además colocar un producto en el interior de la bolsa a través de la abertura y sellar térmicamente la abertura usando calor, presión y tiempo seleccionados de modo que la abertura se sella con una resistencia del sello caracterizada por una fuerza para el despegue de iniciación menor de aproximadamente 13 N/15 mm y una fuerza de propagación del despegue menor de aproximadamente 60% de la fuerza de iniciación.
13. El método de la reivindicación 12 en donde el producto comprende un artículo seco; preferiblemente en donde el producto comprende un artículo comestible tal como patatas fritas, galletas, dulces, cereales para el desayuno, vegetales secos, arroz, granos de café o café molido, nueces o leche en polvo.

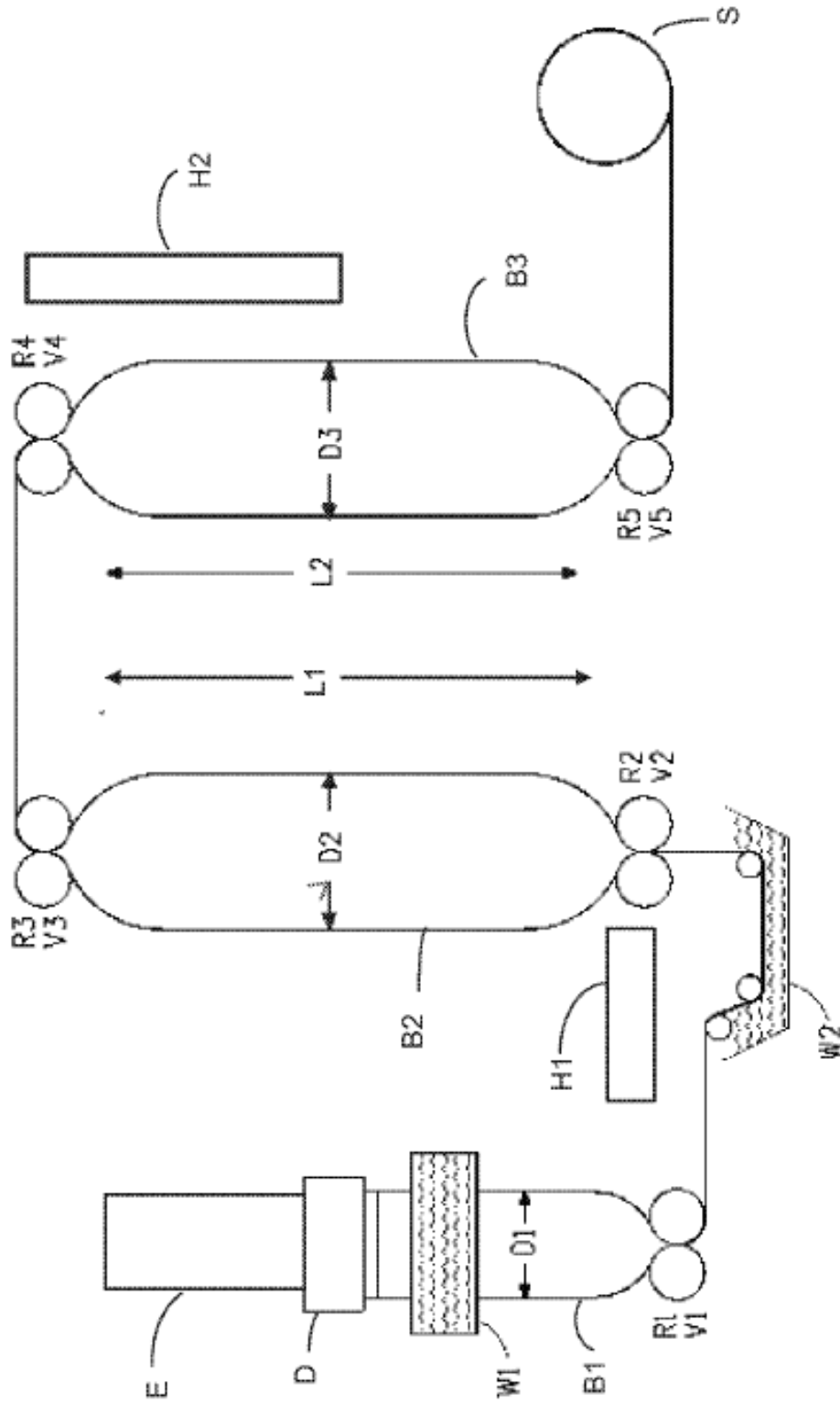


FIG. 1