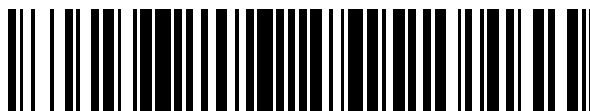


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 210**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08	(2006.01) B29C 47/88	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01) B32B 27/30	(2006.01)
B65D 75/00	(2006.01) B32B 27/34	(2006.01)
B29L 31/00	(2006.01) B32B 27/36	(2006.01)
A23C 19/00	(2006.01) B29K 105/00	(2006.01)
B29C 47/00	(2006.01) B32B 1/08	(2006.01)
B29C 47/06	(2006.01) B65D 85/00	(2006.01)
B29K 23/00	(2006.01)	
B29K 27/00	(2006.01)	
B32B 27/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015** **PCT/EP2015/061911**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015** **WO15181333**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015** **E 15725343 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 3149078**

54 Título: **Películas de múltiples capas termocontraíbles**

30 Prioridad:

28.05.2014 EP 14170434

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

26.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZANABONI, GIULIANO;
FUSARPOLI, FLAVIO y
SPIGAROLI, ROMANO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 691 210 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas de múltiples capas termocontraíbles

Campo Técnico

- 5 La presente invención se relaciona con películas de múltiples capas termocontraíbles y con recipientes flexibles hechos de las mismas, tales como bolsas, sacos y similares, útiles para embalar artículos, en particular artículos alimenticios. La invención también se relaciona con un proceso para la fabricación de tales películas de múltiples capas termocontraíbles.

Técnica Antecedente

Las películas de múltiples capas termocontraíbles se han utilizado para el embalaje de una variedad de productos.

- 10 A través de los años, se han hecho diversos esfuerzos en el campo técnico para mejorar la apariencia del embalaje al optimizar las propiedades de contracción y ópticas de las películas, así como incrementar su rigidez para mejorar la resistencia al abuso y maquinabilidad.

- 15 Con respecto a las propiedades de contracción, una película de embalaje ideal tiene el equilibrio correcto de contracción libre, tensión por contracción máxima y tensión por contracción residual para proporcionar embalajes con una apariencia atractiva y una funcionalidad satisfactoria, que debe conservarse bajo las condiciones de embalaje más común y de almacenamiento y con el tiempo para toda la vida del empaque.

Cualquier desviación de los valores óptimos de las propiedades de contracción puede ser perjudicial para el rendimiento de la película en el empaque final.

- 20 Por ejemplo, los valores demasiado bajos de contracción libre pueden resultar en una apariencia de embalaje inaceptable para el cliente debido a la soltura de la película y a la presencia de arrugas.

- 25 Eso es particularmente cierto para el embalaje al vacío de productos de carne, en particular de productos de carne fresca. Después de evacuar la atmósfera del embalaje después del sellado por calor de la película, el embalaje cerrado resultante debe contraerse estrechamente alrededor del producto de carne. Una dotación de película con una contracción libre lo suficientemente alta se contrae contra el producto, reduciendo el exceso de película que se proyecta lejos del producto de embalaje y mejorar la apariencia y función del embalaje.

En esta etapa de contracción, es esencial que las películas desarrollen valores de contracción libre apropiados en ambas direcciones junto con una fuerza de contracción apropiada. Esta fuerza debe ser lo suficientemente alta para encerrar herméticamente el producto dentro de la película, pero sin estrellarse o distorsionar en exceso el empaque final.

- 30 La contracción libre y la tensión por contracción máxima, es decir, el valor máximo de la tensión desarrollada por las películas durante el proceso de calentamiento/contracción, de este modo son parámetros muy importantes para obtener una apariencia de embalaje óptimo.

Otro requerimiento importante es que los embalajes pueden permanecer herméticos con el tiempo durante el manejo y almacenamiento.

- 35 De hecho, un inconveniente común que ocurre durante el almacenamiento en el refrigerador es la llamada "relajación de embalaje", esto es la pérdida de la hermeticidad del embalaje y la aparición de arrugas y pliegues antiestéticos en la película de embalaje. La relajación del embalaje no solo es indeseable por razones puramente estéticas - la presencia de arrugas en la película de embalaje no es atractiva per se – sino también debido a que esto puede dañar la inspección visual del producto embalado y de este modo infundir dudas con respecto a la frescura y el almacenamiento apropiado del alimento. La medición de la tensión de contracción residual a temperaturas de refrigerador típicas puede ayudar a anticipar cualquier relajación de embalaje y, en consecuencia, mejorar las propiedades de la película. Otros requerimientos importantes del embalaje, para la percepción del consumidor, son las propiedades ópticas, esto es su transparencia y su brillo. La transparencia permite al consumidor "observar a través" del embalaje e inspeccionar el producto y adicionalmente, un embalaje brillante es indudablemente más atractivo. Particularmente en el caso de películas de contracción de barrera, donde la capa de barrera es por ejemplo de EVOH o PVDC, el arrugado de la capa de barrera debido a la alta contracción de la película provoca un desmejoramiento significativo de la óptica, especialmente en términos de la turbidez de la película.

- 50 Por estas razones, es crucial conservar tanto como sea posible propiedades ópticas excelentes después de la contracción, especialmente en el caso de películas de barrera altamente contraídas.

Una rigidez mejorada de la película generalmente resulta en embalajes con menos pérdidas, pérdidas que son debido a aberturas o rupturas accidentales durante el proceso de embalaje o manejo de los embalajes. También se proporcionan películas más rígidas para una maquinabilidad mejorada, lo cual permite reducir el número de

rechazos e incrementar la velocidad de los ciclos de embalaje. De hecho, una película que tiene Buena maquinabilidad es menos sujeta a dobleces, pliegues, pliegues de sello, bordes rizados, o atascamiento y pueden utilizarse de forma más fácil con cualquier máquina de embalaje. Adicionalmente, se proporcionan películas más rígidas para recipientes flexibles que son más fáciles de arrugarse con el producto y generalmente muestran una capacidad de impresión y conversión mejoradas.

Se han aplicado en la técnica dos estrategias diferentes para impartir rigidez: el espesor de la película se incrementó y se agregaron resinas resistentes al abuso, en particular poliésteres y poliamidas. Ambas estrategias tuvieron consecuencias negativas en términos de eficiencia de proceso y costos.

Más aún, en el caso de películas que pueden contraerse, se ha observado que un incremento en la rigidez a menudo resulta en propiedades de contracción no deseadas y en el empeoramiento de las características ópticas (por ejemplo, brillo, turbidez antes y después de la contracción).

La adición del abuso de resinas resistentes, mencionadas también en la presente como "resinas rígidas", en particular de polímeros de alto punto de fusión, tales como poliamidas o poliésteres particularmente aromáticos, resultaron en problemas adicionales.

En primer lugar, cuando estas películas incorporan una capa de barrera que comprende PVDC, el comportamiento térmico diferente y estabilidad de los polímeros de barrera con respecto a las resinas resistentes al abuso, hacen el proceso de fabricación de la película muy difícil.

En particular, las películas que incluyen poliésteres de alta fusión, tales como (co)poliésteres aromáticos, junto con una capa de barrera de PVDC termolábil, podría ser difícil de obtener con matrices y/o procesos de extrusión convencional, esto es por la coextrusión de todas las capas – como se enseña en WO2005011978 o EP2147783 - o por recubrimiento por extrusión de un sustrato con un recubrimiento, en el cual el recubrimiento comprende tanto PVDC como PET – como se sugiere en EP2030784.

La invención encontró que, al aplicar los procesos convencionales con matrices de extrusión tradicionales para la fabricación de las presentes películas, puede ocurrir de modo que mucho daño de la capa de PVDC que la película final podría no ser aceptable en términos de color, transmisión de oxígeno y/u óptica.

De hecho, en la invención se observa que las temperaturas aplicadas para extruir poliamidas y especialmente poliésteres aromáticos son generalmente de este modo altas - por ejemplo, hasta 270 - 280 °C - para inducir la degradación parcial de la capa de barrera de PVDC, con apariencia de colores amarillo – cafés indeseados y deterioro posible del rendimiento de la barrera de gas. En este sentido, el estado de la técnica proporciona poca o ninguna enseñanza sobre cómo resolver el problema de incompatibilidad térmica y cómo fabricar este tipo de películas.

Adicionalmente, si la estructura de las películas no es simétrica, la incorporación de altas cantidades de resinas resistentes al abuso puede provocar o empeorar el llamado "efecto de rizado", es decir, la tendencia de los bordes para enrollarse cuando se cortan la película o el tubo.

Por supuesto, tanto a nivel de fabricación como del cliente es más deseable que el tubo o la película permanezcan planas cuando se corten. Cuando el tubo o bobina forma un rizo, realmente se vuelve difícil (o incluso imposible) ejecutar las operaciones de conversión estándar similares a la fabricación, corte, impresión, desdoble de bolsas.

El rizado también es un problema serio a nivel del cliente debido a que hace difícil correr las bolsas en las máquinas automáticas (cargador de bolsas, máquina de HFFS, máquina de termoforma-contracción) e incrementa de forma dramática los rechazos debido a colocación errónea de aberturas de bolsas y/o bobinas.

Además, para formulaciones de película compleja que comprenden capas de barrera (por ejemplo, EVOH o PVDC) y algunas capas de resinas rígidas, tales como poliésteres y poliamidas, el ajuste del proceso de extrusión es más crítico y requiere diversos ajustes de la línea antes de encontrar un buen compromiso del rendimiento del proceso contra las propiedades de la película.

Tales formulaciones además generan otros problemas en términos de capacidad de sellado y resistencia al enlace entre las diversas capas de las estructuras.

Aún existe la necesidad de nuevas películas termocontraíbles de barrera dotadas con buenas propiedades ópticas después de la contracción, muy buena capacidad de sellado y resistencia a la unión apropiada entre las diversas capas de las películas, buena capacidad de procesamiento y rigidez, pero rizado reducido para asegurar la robustez/fácil manejo en la conversión e impresión.

Descripción de la Invención

La invención ha encontrado que, pueden impartirse muy buenas propiedades ópticas después de la contracción en las películas de barrera de PVDC al utilizar una capa de adhesivo formulado específicamente (unión) en al menos un lado de la capa de barrera.

Más aún, la invención encontró de forma sorpresiva que esta capa de unión también puede asegurar muy buena adhesión entre la capa que se sella por calor y si están presentes, las capas a base de polímeros de poliamida, poliéster, o estireno.

La invención encontró que una capacidad de sellado excelente y un rizado reducido de las películas de barrera de PVDC que contienen polímeros rígidos, tales como poliamidas y poliésteres, pueden obtenerse al seleccionar las cantidades relativas de tales resinas rígidas con respecto a la resina sellante y su posición respectiva. El contenido peculiar y disposición apropiada de las capas de las películas de múltiples capas que comprenden una capa de barrera de PVDC permiten la incorporación de una capa significativa de resinas rígidas, que resulta en películas rígidas asimétricas, que se dotan de forma sorpresiva con rizado insignificante, así como buenas propiedades ópticas, de contracción y de abuso.

Además, la invención fue capaz de fabricar películas de barrera de PVDC que comprenden (co)poliésteres aromáticos con muy alta fusión, incluso al utilizar equipo convencional, gracias a un nuevo proceso de extrusión-recubrimiento. La invención encontró que al colocar la capa termolábil de PVDC en el sustrato y (co)poliéster de alta fusión en el recubrimiento, fue posible conservar el PVDC de la degradación. De hecho, la capa de PVDC dentro del sustrato no se calienta a una temperatura muy alta, como se encuentran los (co)poliésteres aromáticos de alta fusión en el recubrimiento. Además, la invención también es capaz de minimizar aún más la transmisión de calor durante el recubrimiento del sustrato al insertar un cierto espesor de capas aisladas entre la capa de PVDC y las capas de (co)poliéster aromático. Gracias a la función de aislamiento térmico de las capas adicionales y/o al proceso de fabricación particular, fue posible conservar la capa de PVDC de la degradación térmica durante el procesamiento.

De este modo, un primer objeto de la presente invención es una mezcla de polímeros que comprende:

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

Un segundo objeto de la presente invención es una película de múltiples capas termocontraíbles que comprende al menos:

- una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) que se coloca directamente adherida a la primera superficie o a la segunda superficie de la capa de barrera interior (b),

caracterizada porque la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

Un tercer objeto de la presente invención es un proceso para la fabricación de una película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención.

Un cuarto objeto de la presente invención es un artículo para embalaje en forma de un tubo sin costuras, en donde la capa de sellado por calor es la capa más interior del tubo o en forma de un recipiente flexible, tal como un saco o bolsa, que puede obtenerse por una película de sellado por calor de acuerdo con el segundo objeto a la misma.

Un quinto objeto de la presente invención es un embalaje que comprende un artículo de acuerdo con el cuarto objeto y un producto embalado en el artículo.

Un sexto objeto de la presente invención es el uso de una mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención en la fabricación de una película para embalaje, de preferencia una película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención y el uso de la película para embalaje, de preferencia para embalaje de alimentos.

Definiciones

Como se utiliza en la presente, el término "película" es inclusivo de la bobina de plástico, independiente de si es una película u hoja o tubo. Como se utiliza en la presente, los términos "capa interior" y "capa interna" se refieren a cualquier capa de película que tenga sus superficies principales directamente adheridas como a otra capa de la película.

Como se utiliza en la presente, la frase "capa exterior" o "capa externa" se refiere a cualquier capa de película que tiene sólo una de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

Como se utiliza en la presente, las frases "capa de sello", "capa de sellado", "capa de sello por calor", y "capa selladora", se refieren a una capa exterior implicada en el sellado de la película al mismo, a otra capa del mismo u otra película, y/o a otro artículo que no es una película.

Como se utiliza en la presente, las palabras “capa de unión” o “capa adhesiva” se refieren a cualquier capa de película interior que tiene el propósito principal de adherir dos capas entre sí.

Como se utiliza en la presente, las frases “dirección longitudinal” y “dirección de la máquina”, abreviadas en la presente “LD” o “MD”, se refieren a una dirección “a lo largo de la longitud” de la película, es decir, en dirección de la película cuando la película se forma durante la coextrusión.

Como se utiliza en la presente, la frase “dirección transversal” o “dirección en sentido transversal”, abreviada en la presente “TD”, se refiere a la dirección a través de la película, perpendicular a la máquina o en dirección longitudinal.

Como se utiliza en la presente, el término “extrusión” se utiliza con referencia al proceso de conformar formas continuas y forzar un material plástico fundido a través de una matriz, seguida por enfriamiento o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través de la matriz, el material polimérico con viscosidad relativamente alta se alimenta en un tornillo giratorio de paso variable, es decir, un extrusor, que fuerza el material polimérico a través de la matriz.

Como se utiliza en la presente, el término “coextrusión” se refiere al proceso de extruir dos o más materiales a través de una sola matriz con dos o más orificios dispuestos de modo que los extrusados se fundan y suelden juntos en una estructura laminar antes de enfriarse, es decir, enfriarse abruptamente. La coextrusión puede emplearse en los procesos de soplado y recubrimiento por extrusión de la película.

Como se utiliza en la presente, el término “recubrimiento por extrusión” se refiere a procesos por los cuales un “*recubrimiento*” de polímeros fundidos, que comprende una o más capas, se extruye sobre un “*sustrato*” sólido para recubrir el sustrato con el recubrimiento de polímero fundido para enlazar el sustrato y el recubrimiento juntos, obteniendo de este modo una película completa. Como se utiliza en la presente, los términos “coextrusión”, “coextruido”, “recubrimiento por extrusión” y los similares se refieren a procesos y películas de múltiples capas que no se obtienen solamente por laminación, esto es por pegado o soldadura junto con bobinas preformadas.

Como se utiliza en la presente, el término “orientación” se refiere a una “orientación en estado sólido” esto es, al proceso de estiramiento de la película de molde llevado a cabo a una temperatura mayor que la T_g (temperaturas de transición vítrea) de todas las resinas que conforman las capas de la estructura y menor que la temperatura en la cual todas las capas de la estructura se encuentran en estado fundido. La orientación en estado sólido puede ser monoaxial, transversal o, de preferencia, longitudinal, o, de preferencia, biaxial.

Como se utiliza en la presente, las frases “relación de orientación” y “relación de estiramiento” se refieren a la multiplicación del producto de la extensión en la cual el material de película de plástico se expande en dos direcciones perpendiculares entre sí, es decir, la dirección de la máquina y la dirección transversal. De este modo, si una película se ha orientado hasta tres veces su tamaño original en dirección longitudinal (3:1) y tres veces su tamaño original en dirección transversal (3:1), entonces la película general tiene una relación de orientación de 3x3 o de 9:1.

Como se utiliza en la presente, las frases “que puede contraerse por calor”, “termocontraíbles”, y similares, se refiere a la tendencia de la película orientada en estado sólido para contraerse después de la aplicación de calor, es decir, para contraerse después de que se calienta, de modo que después de calentarse, el tamaño de la película se reduce mientras que la película se encuentra en un estado no restringido. Como se utiliza en la presente, el término se refiere a películas orientadas en estado sólido con una contracción libre tanto en la máquina como en direcciones transversales, como se mide por ASTM D 2732, de al menos 10 %, de preferencia al menos 15 %, incluso de mayor preferencia de al menos 20 % a 85 °C. Como se utiliza en la presente, las frases “contracción libre total” significa la suma del porcentaje de contracción libre en dirección de la máquina (longitudinal) y el porcentaje de contracción libre en dirección transversal (de forma transversal). La contracción libre total se expresa como porcentaje (%).

Como se utiliza en la presente, la frase “estabilidad de proceso” es intercambiable con el término “capacidad de proceso” y se refiere a la estabilidad de la película durante la fabricación, a los niveles de extrusión, orientación y conversión.

Como se utiliza en la presente, el término “polímero” se refiere al producto de una reacción de polimerización, y es inclusivo de homopolímeros, y copolímeros.

Como se utiliza en la presente, el término “homopolímero” se utiliza con referencia a un polímero que resulta de la polimerización de un solo monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente de un solo tipo de monómero, es decir, unidad de repetición.

Como se utiliza en la presente, el término “copolímero” se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término “copolímero” incluye la co-reacción del producto de la polimerización de etileno y una alfa-olefina, tal como 1-hexeno. Cuando se utiliza en términos genéricos, el término “copolímero” es también inclusivo de, por ejemplo, terpolímeros. El término “copolímero” también es inclusivo de copolímeros al azar, copolímeros de bloque, y copolímeros de injerto.

Como se utiliza en la presente, la frase "polímero heterogéneo" o "polímero obtenido por catálisis heterogénea" se refiere a la reacción de los productos de la polimerización de variación relativamente amplia en peso molecular y variación relativamente alta en distribución de la composición, es decir, polímeros típicos preparados, por ejemplo, utilizando catalizadores de Ziegler-Natta convencionales, por ejemplo, haluros metálicos activados por un catalizador organometálico, es decir, cloruro de titanio, que contiene opcionalmente cloruro de magnesio, complejoado en trialkilaluminio y puede encontrarse en patentes tales como la Patente de los Estados Unidos No. 4,302,565 para Goeke et al., y la Patente de los Estados Unidos No. 4,302,566 para Karol, et al. Los copolímeros de etileno con catálisis heterogénea y una -olefina pueden incluir polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad y polietileno de ultra baja densidad. Algunos copolímeros de este tipo se encuentran disponibles de, por ejemplo, The Dow Chemical Company, de Midland, Michigan., EE. UU., y se venden bajo la marca comercial de resinas DOWLEX.

Como se utiliza en la presente, la frase "polímero homogéneo" o "polímero obtenido por catálisis homogénea" se refiere a la reacción de producto de las polimerizaciones con una distribución de peso molecular relativamente estrecha y una distribución de la composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, en que los polímeros homogéneos muestran una secuenciación relativamente uniforme de comonomeros dentro de una cadena, un reflejo de la distribución de secuencia en todas las cadenas y una similaridad de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Este término incluye aquellos polímeros homogéneos preparados utilizando metalocenos, u otros catalizadores de tipo un solo sitio, así como aquellos polímeros homogéneos que se obtienen utilizando catalizadores de Ziegler Natta en condiciones de catálisis homogénea.

La copolimerización del etileno y alfa-olefinas bajo catálisis homogénea, por ejemplo, la copolimerización con sistemas de catálisis de metaloceno que incluyen catálisis de geometría restringida, es decir, complejos de metales de transición de monociclopentadienilo se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 5,026,798 para Canich. Los copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina (E/AO) pueden incluir copolímeros de etileno/alfa-olefina modificados o sin modificar que tienen un comonomero de alfa-olefina de cadena larga ramificada (8-20 átomos de carbono pendientes) disponibles de The Dow Chemical Company, conocidos como las resinas AFFINITY y ATTANE, copolímeros lineales TAFMER que pueden obtenerse de Mitsui Petrochemical Corporation de Tokio, Japón, y copolímeros de etileno/alfa-olefina modificados y sin modificar que tienen un comonomero de alfa-olefina de cadena corta ramificada (3-6 átomos de carbono pendientes) conocidos como resinas EXACT que pueden obtenerse de ExxonMobil Chemical Company de Houston, Texas, EE. UU.

Como se utiliza en la presente, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, incluidos en el término poliolefina son los homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un comonomero no olefinico copolimerizable con la olefina, tal como monómeros de vinilo, polímeros modificados de los mismos, y similares. Ejemplos específicos incluyen homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, etileno-alfa-olefina que son copolímeros de etileno con una o más α -olefinas (alfa-olefinas) tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, o similares como un comonomero, y similares, copolímero de propileno-alfa-olefina, copolímero de buteno-alfa-olefina, copolímero de etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado, (por ejemplo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-metacrilato de etilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, y copolímero de etileno-ácido metacrílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, resina ionomérica, polimetilpenteno, etc.

Como se utiliza en la presente, el término "ionómero" se refiere a los productos de la polimerización del etileno con un ácido orgánico insaturado, y opcionalmente también con éster de alquilo de (C_1 - C_4) de un ácido orgánico insaturado, parcialmente neutralizado con un ion metálico mono- o divalente, tal como litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y zinc. Los ácidos orgánicos insaturados típicos son ácido acrílico y ácido metacrílico que son térmicamente estables y comercialmente disponibles. Los ésteres de alquilo de (C_1 - C_4) de ácido orgánico insaturado son típicamente ésteres de (met)acrilato, por ejemplo, acrilato de metilo y acrilato de isobutilo. También pueden utilizarse mezclas de más de un comonomero de ácido orgánico insaturado y/o más de un monómero de éster de alquilo de (C_1 - C_4) de ácido orgánico insaturado en la preparación del ionómero.

Como se utiliza en la presente, la frase "polímero modificado", así como las frases más específicas tales como "copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado", "poliolefina modificada" y "copolímero de etileno-alfa-olefina modificado" se refieren a tales polímeros que tienen una funcionalidad de anhídrido, como se define inmediatamente en lo anterior, injertados de los mismos y/o copolimerizados entre ellos y/o mezclados entre ellos. De preferencia, tales polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrido injertada en o polimerizada entre ellos, cuando se opone o solamente se mezcla entre ellos. Como se utiliza en la presente, el término "modificado" se refiere a un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de funcionalidad anhídrido, tal como anhídrido de ácido maleico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc., si se injerta sobre un polímero, se copolimeriza con un polímero, o se mezcla con uno o más polímeros, y también es inclusivo de derivados de tales funcionalidades, tales como ácidos, ésteres, y sales metálicas derivadas de los mismos. Como se utiliza en la presente, la frase "polímero que contiene anhídrido" y "polímero modificado que contiene anhídrido", se refieren a uno o más de los siguientes: (1) polímeros obtenidos al copolimerizar un monómero que contiene anhídrido con un segundo monómero diferente, y (2) copolímeros injertados de anhídrido, y (3) una mezcla de un

polímero y un compuesto que contiene anhídrido.

Como se utiliza en la presente, la frase “copolímero de etileno-alfa-olefina” se refiere a polímeros homogéneos y heterogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.900 g/cm³ a alrededor de 0.930 g/cm³, polietileno lineal de media densidad (LMDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.930 g/cm³ a alrededor de 0.945 g/cm³, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE) con una densidad menor que alrededor de 0.915 g/cm³, típicamente en el margen de 0.868 a 0.915 g/cm³, y tales como las resinas homogéneas EXACT™ y EXCEED™ catalizadas con metaloceno que pueden obtenerse de Exxon, resinas AFFINITY™ de un solo sitio que pueden obtenerse de Dow, y resinas de copolímero homogéneo de etileno-alfa-olefina TAFMER™ que pueden obtenerse de Mitsui. Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefina de (C₄-C₁₀) tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en las cuales las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas cadenas laterales ramificadas o estructuras reticuladas.

Como se utiliza en la presente, los términos que identifican polímeros, tales como “poliamida”, “poliéster”, “poliuretano”, etc., son inclusivas de no únicamente polímeros que comprenden unidades de repetición derivadas de monómeros que se sabe se polimerizan para formar un polímero del tipo mencionado, sino que también son inclusivas de comonómeros, derivados, etc., los cuales pueden copolimerizarse con monómeros que se sabe producen el polímero mencionado. Por ejemplo, el término “poliamida” abarca ambos polímeros que comprenden unidades de repetición derivadas de monómeros, tales como caprolactama, que se polimerizan para formar una poliamida, así como copolímeros derivados de la copolimerización de caprolactama con un comonómero que cuando se polimeriza solo no resulta en la formación de una poliamida. Además, los términos que identifican polímeros también son inclusivos de mezclas, combinaciones, etc., de tales polímeros con otros polímeros de un tipo diferente.

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

Como se utiliza en la presente, la frase “poliamida amorfa” se refiere a poliamidas o nylons con una ausencia de una disposición tridimensional regular de moléculas o subunidades de moléculas que se extienden sobre las distancias, que son más grandes con relación a las dimensiones atómicas. Sin embargo, la regularidad de la estructura existe en una escala local. Véase, “Polímeros Amorfos” en la Enciclopedia de la Ciencia Polimérica e Ingeniería, 2a Ed., pp. 789-842 (J. Wiley & Sons, Inc. 1985). Este documento tiene un Número de Tarjeta del Catálogo del Congreso de Bibliotecas de 84-19713. En particular, el término “poliamida amorfa” se refiere a un material reconocido por aquel con experiencia en la técnica de calorimetría por barrido diferencial (DSC) cuando no tiene un punto de fusión que pueda medirse (menor que 0.5 cal/g) o sin calor de fusión como se mide por DSC utilizando ASTM 3417-83. Tales nylons incluyen aquellos nylons amorfos preparados a partir de las reacciones de condensación de la polimerización de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, una diamina alifática se combina con un ácido dicarboxílico aromático, o una diamina aromática se combina con un ácido dicarboxílico alifático para dar nylons amorfos adecuados.

Como se utiliza en la presente, el término “adherido” es inclusivo de las películas que se adhieren directamente entre sí utilizando un sello por calor u otros medios, así como películas que se adhieren entre sí utilizando un adhesivo que se encuentra entre las dos películas.

Como se utiliza en la presente, la frase “adherido directamente”, como se aplica a las capas, se define como la adhesión de la capa sujeto a la capa objeto, sin una capa de unión adhesiva, u otra capa entre las mismas.

En contraste, como se utiliza en la presente, la palabra “entre”, cuando se aplica a una capa expresada como que se encuentra entre dos capas especificadas diferentes, incluye la adherencia directa de la capa sujeto que se encuentra entre las otras dos capas, así como una carencia de adherencia directa a cualquiera o ambas de las otras dos capas que se encuentran entre la capa sujeto, es decir, pueden imponerse una o más capas adicionales entre la capa sujeto y una o más e las capas que se encuentran ente la capa sujeto.

Como se utiliza en la presente, el término “barrera de gas” cuando se refiere a una capa, en una resina contenida en la capa, o en una estructura general, se refiere a la propiedad de la capa, resina o estructura para limitar en un cierto grado el paso de gases a través de la misma.

5 Cuando se denomina una capa o una estructura general, el término “barrera de gas” se utiliza en la presente para identificar capas o estructuras caracterizadas por una Tasa de Transmisión de Oxígeno (evaluada a 23 °C y 0 % H.R. de acuerdo con ASTM D-3985) de menor que 500 cm³/m² día atm, de preferencia menor que 100 cm³/ m² día atm, incluso de mayor preferencia menor que 50 cm³/m²·día·atm.

10 Como se utiliza en la presente, la frase “recipiente flexible” es inclusivo de bolsas con sello en el extremo, bolsas con sello lateral, bolsas con sello tipo L, bolsas con sello tipo U (también denominadas como “sacos”), bolsas con fuelles, tubos con costura posterior, y moldes sin costuras. Como se utiliza en la presente, la frase “un artículo para embalaje en forma de un tubo sin costuras” se relaciona con un tubo desprovisto de cualquier sello, el cual se hace generalmente de una película de múltiples capas (co)extruida a través de una matriz redonda, orientada opcionalmente, en donde la capa de sellado por calor (a) es la capa más interior del tubo.

15 Como se utiliza en la presente, el término “embalaje” es inclusivo de embalajes hechos de tales artículos, es decir recipientes o tubos, al colocar un producto en el artículo y sellar el artículo de modo que el producto se rodee sustancialmente por la película de múltiples capas que puede contraerse por calor a partir de la cual se hace el recipiente embalaje.

20 Como se utiliza en la presente, el término “bolsa” se refiere a un recipiente de embalaje que tiene una parte superior abierta, bordes laterales, y un borde inferior. El término “bolsa” abarca bolsas planas, sacos, moldes (moldes sin costuras y moldes con costura posterior, incluyendo moldes sellados por el revés, moldes sellados con aletas, y moldes con costura posterior sellados a tope que tienen una cinta de costura posterior entre ellos). Diversas configuraciones de molde se describen en US6764729 y diversas configuraciones de bolsa, incluyendo bolsas con sello tipo L, bolsas con costura posterior, y bolsas con sello tipo U (también denominadas como sacos), se describen en US6790468.

25 A menos que se establezca de otro modo, todos los porcentajes significan que son porcentajes por peso.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una mezcla de polímeros que comprende:

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

de preferencia:

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

incluso de mayor preferencia:

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

En una modalidad preferida, la mezcla consiste en los copolímeros en dichas cantidades.

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

45 Los copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados, que pueden utilizarse para la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la invención, se seleccionan entre polímeros homogéneos y heterogéneos modificados, tales como polietileno lineal de baja densidad modificado (LLDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.900 g/cm³ a alrededor de 0.930 g/cm³, polietileno lineal de media densidad modificado (LMDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.930 g/cm³ a alrededor de 0.945 g/cm³, y polietilenos de muy baja y ultra

50 baja densidad modificados (VLDPE y ULDPE) con una densidad menor que alrededor de 0.915 g/cm³, típicamente en el margen de 0.868 a 0.915 g/cm³.

El término “copolímero de etileno-alfa-olefina modificado” se refiere a un copolímero de etileno-alfa-olefina que comprende al menos una funcionalidad anhídrido, como se define inmediatamente a continuación, injertada al mismo y/o copolimerizada entre el mismo y/o mezclada entre el mismo.

- De preferencia, la mezcla de acuerdo con la invención comprende al menos un copolímero de etileno-alfa-olefina modificado en donde el copolímero de etileno-alfa-olefina modificado es un copolímero de etileno-alfa-olefina que comprende al menos una funcionalidad anhídrido injertado en el mismo y/o copolimerizada en el mismo y/o mezclado en el mismo. De preferencia, la funcionalidad anhídrido se selecciona entre el anhídrido del ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido fumárico.
- De preferencia, tales polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrido injertada en o polimerizada entre los mismos, cuando se oponen para mezclarse solamente con los mismos.
- Como se utiliza en la presente, el término "modificado" se refiere a un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de funcionalidad anhídrido, tal como anhídrido de ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc., si se injerta sobre un polímero, se copolimeriza con un polímero, o se mezcla con uno o más polímeros, y también es inclusivo de derivados de tales funcionalidades, tales como ácidos, ésteres, y sales metálicas derivadas de los mismos. Se prefieren en particular los grados de anhídrido maleico.
- En la modalidad preferida, la densidad del copolímero de etileno-alfa-olefina modificado se encuentra en el margen de 0.905 g/cc a 0.927 g/cc, incluso de mayor preferencia en el margen de 0.910 g/cc a 0.920 g/cc.
- El Índice de Flujo de Fusión del copolímero de etileno-alfa-olefina modificado, medido a 190 °C, 2.16 kg (ASTM D1238) generalmente se encuentra en el margen de 2 a 10 g/10 min, de preferencia al menos 3 g/10 min, incluso de mayor preferencia al menos 4 g/10 min.
- Se prefieren en particular Admer® NF 538E (polietileno anhídrido modificado de muy baja densidad, densidad de 0.91 g/cc, índice de fusión de 4.1 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg), Admer® NF518E (Polietileno Modificado de Anhídrido Maleico, Lineal de Baja Densidad, densidad de 0.91 g/cc, índice de fusión de 3.1 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg) y Admer® NF911E (Polietileno Modificado de Anhídrido Maleico, Lineal de Baja Densidad, densidad de 0.90 g/cc, índice de fusión de 2.5 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg) comercializado por Mitsui Chemical.
- Otras resinas comercialmente disponibles que pueden utilizarse son por ejemplo: Bynel 4125 de DuPont (Índice de Flujo de Fusión 2.5 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg, densidad de 0.926 g/cc), Plexar PX3243 por el LyondellBasell (Índice de Flujo de Fusión de 4.5 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg, densidad de 0.927 g/cc), Amplify TY 1354 por Dow (Índice de Flujo de Fusión de 3.0 g/10 min a 190 °C, 2.16 kg, densidad de 0.92 g/cc).
- Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) son copolímeros entre etileno y acetato de vinilo, (este monómero se representa por la fórmula general: $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$).
- En el copolímero EVA modificado, las unidades de etileno se encuentran presentes en una mayor cantidad y las unidades de acetato de vinilo se encuentran presentes en una menor cantidad. La cantidad típica de acetato de vinilo puede oscilar de alrededor de 5 a alrededor de 20 %. Para la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención, el porcentaje por peso de acetato de vinilo tiene que encontrarse entre 6 % y 15 %, de preferencia entre 8 % y 13 %.
- El Índice de Flujo de Fusión de tales resinas típicamente se encuentra en el margen de 2.0 a 5.5 g/10 min, de preferencia de 2.5-4.5 g/10 min (medido a 190 °C, 2.16 kg, según ASTM D1238).
- El punto de fusión de tales resinas de preferencia se encuentra comprendido en el margen de 87 °C a 100 °C.
- El término "copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado" se refiere al copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una funcionalidad anhídrido, como se define inmediatamente a continuación, injertada en el mismo y/o copolimerizada con y/o mezclada con el mismo.
- De preferencia, tales polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrido injertado en o polimerizada con los mismos, cuando se oponen para solamente mezclarse con los mismos.
- Como se utiliza en la presente, el término "modificado" se refiere a un derivado químico, por ejemplo uno que tenga cualquier forma de funcionalidad anhídrido, tal como anhídrido de ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc., si se injerta sobre un polímero, se copolimerice con un polímero, o se mezcle con uno o más polímeros, y también es inclusivo de derivados de tales funcionalidades, tales como ácidos, ésteres, y sales metálicas derivadas de los mismos. Se prefieren en particular grados de anhídrido maleico.
- Las resinas EVA modificadas ejemplares comercialmente disponibles son: Bynel 3101 de DuPont, Bynel 30E671 de Du Pont, Orevac 9314 de Arkema.
- De preferencia, la mezcla de la presente invención comprende de 65 % a 75 % en peso de al menos un copolímero de etileno-alfa-olefina modificado que tiene una densidad entre 0.910 y 0.920 g/cc y de 35 % a 25 % en peso de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado que tiene un porcentaje por peso de acetato de vinilo entre 6 % y 15 %, de más preferencia entre 8 % y 13 %.

Un segundo objeto de la presente invención es una película de múltiples capas termocontraíbles que comprende al menos:

- una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) se coloca directamente adherida en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior (b),

caracterizada porque la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

- 10 El espesor total de la película de múltiples capas generalmente no es mayor que 250 micras y puede seleccionarse dependiendo del producto que va a empacarse y del proceso de embalaje. El espesor total de la película de preferencia es de 10 a 150 micras, de mayor preferencia de 20 a 120 micras, incluso de mayor preferencia de 30 a 100 micras.

- 15 Tales películas tienen de preferencia una contracción libre total a 85 °C de al menos 40 %, de preferencia al menos 50 %, incluso de mayor preferencia al menos 60 %. La contracción libre total es la suma de los valores de porcentaje de contracción libre medidos en las dos direcciones longitudinal y transversal de las películas, de acuerdo con ASTM D2732.

Tales películas tienen de preferencia una turbidez después del valor de contracción menor que 40 %, menor que 30 %, de preferencia menor que 25 %, de mayor preferencia menor que 15 %, de más preferencia menor que 10 %.

- 20 Los números de capas de película de acuerdo con la presente invención generalmente son de 4 a 50, de preferencia de 6 a 35, aún de mayor preferencia es menor que 20. En la modalidad preferida, el número de capas de películas de acuerdo con la presente invención es de 6 a 15, incluso de mayor preferencia de 7 a 12.

- 25 En una modalidad preferida, una capa de unión (c) en cada lado de la capa de barrera (b) comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención. La composición de las dos capas de unión (c) puede ser la misma o diferente, dependiendo de la naturaleza química de las capas adicionales adyacentes a las dos capas de unión. En la modalidad preferida, las capas de unión (c) adyacentes a PVDC tienen la misma composición.

- 30 En una modalidad preferida, la película de la presente invención tiene al menos dos capas de unión (c) adheridas directa y respectivamente en la primera y segunda superficies de la capa de barrera interior (b), las capas de unión comprenden la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

El espesor de la capa de unión (c) puede estar comprendido dentro del margen de 1 a 15 micras, de preferencia de 2 a 12 micras, incluso de mayor preferencia de 3 a 9 micras.

Las películas de la presente invención comprenden una capa de barrera interna de gas oxígeno (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC).

- 35 De preferencia, la resina de PVDC comprende un estabilizador térmico (es decir, un limpiador de HCl, por ejemplo, aceite de soya epoxidado) y un auxiliar del procesamiento de lubricación, el cual, por ejemplo, comprende uno o más acrilatos.

- 40 El término PVDC incluye copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero monoetilénicamente insaturado puede utilizarse en una proporción de 2-40 % en peso, de preferencia 4-35 % en peso, del PVDC resultante. Ejemplos del monómero monoetilénicamente insaturado pueden incluir cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, y acrilonitrilo. El copolímero de cloruro de vinilideno también puede ser un terpolímero. Particularmente se prefiere utilizar un copolímero con cloruro de vinilo o metacrilato de alquilo de (C₁-C₈), tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, como los comonómeros. También es posible utilizar una mezcla de PVDC diferente tal como por ejemplo una mezcla del copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo con el copolímero de cloruro de vinilideno con acrilato de metilo. También son posibles las mezclas de PVDC y policaprolactona (como aquellas descritas en la patente EP2064056 B1, ejemplos 1 a 7) y particularmente útiles para producto alimenticios que respiran tales como los quesos.

- 50 En tal caso, la película de múltiples capas termocontraíbles, las cuales son el objeto de la presente invención, pueden mostrar una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) que oscila de 120 a 450, de mayor preferencia de 180 a 450 cc/m² día atm a 23 °C y 0 % de humedad relativa (ASTM D-3985).

El PVDC puede contener aditivos adecuados como se conocen en la técnica, es decir, agentes estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, limpiadores de ácido clorhídrico, etc. Que pueden agregarse por razones de

procesamiento o/y para controlar las propiedades de la resina de barrera de gas. El PVDC preferido en particular es IXAN PV910 suministrado por Solvin y SARAN 806 de Dow.

De preferencia, la capa de barrera de gas (b) comprende al menos 85 % de PVDC, de mayor preferencia al menos 90 %, incluso de mayor preferencia al menos 95 %. En la modalidad más preferida, la capa de barrera (b) consiste en PVDC. La capa de barrera de gas (b) típicamente tiene un espesor de 0.1 a 30 μm , de preferencia de 0.2 a 20 μm , de mayor preferencia de 0.5 a 10 μm , incluso de mayor preferencia de 1 a 8 μm .

Las películas de la presente invención típicamente son películas de alta barrera, que muestran una OTR (evaluada a 23 °C y 0 % H.R. de acuerdo con ASTM D-3985) por debajo de 100 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y de preferencia por debajo de 80 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ y serán particularmente adecuada para embalajes de carne, incluyendo carne roja fresca y carne procesada.

Las películas de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención comprenden una primera capa que se sella por calor exterior (a).

El polímero para la capa que se sella por calor(a) típicamente se selecciona entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros lineales de etileno-alfa-olefina homogéneos o heterogéneos, copolímeros de polipropileno (PP), copolímeros de etileno-propileno (EPC), ionómeros, y mezclas de dos o más de estas resinas.

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

EVA es un copolímero formado de monómeros de etileno y acetato de vinilo en donde las unidades de etileno se encuentran presentes en una mayor cantidad y las unidades de acetato de vinilo se encuentran presentes en una menor cantidad. La cantidad típica de acetato de vinilo puede oscilar de alrededor de 5 a alrededor de 20 %.

El polímero particularmente preferido para la capa que se sella por calor (a), son materiales heterogéneos como el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.910 g/cm^3 a alrededor de 0.930 g/cm^3 , polietileno de densidad media lineal (LMDPE) con una densidad usualmente en el margen de alrededor de 0.930 g/cm^3 a alrededor de 0.945 g/cm^3 , y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE) con una densidad menor que alrededor de 0.915 g/cm^3 ; y los polímeros homogéneos tal como las resinas homogéneas EXACT™ y EXCEED™ catalizadas por metaloceno que pueden obtenerse de Exxon, resinas AFFINITY™ de un solo sitio que pueden obtenerse de Dow, QUEO por Borealis, resinas TAFMER™ homogéneas de copolímero de etileno-alfa-olefina que pueden obtenerse de Mitsui. Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefina de (C_4 - C_{10}) tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en la cual las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadenas laterales o estructuras reticuladas.

Estos polímeros pueden mezclarse de forma ventajosa en diversos porcentajes para adaptar las propiedades de sellado de las películas que dependen de su uso en el embalaje, como se conoce bien por aquellos con experiencia en la técnica.

Se prefieren en particular las mezclas que comprenden polímeros de VLDPE, por ejemplo, AFFINITY PL 1281G1, AFFINITY PL 1845G o QUEO 1007, AFFINITY PL 1280G por DOW.

En la modalidad más preferida, la capa de sellado consiste en una mezcla de dos resinas de VLDPE.

En general, las resinas preferidas para la capa que se sella por calor (a) tienen una temperatura de inicio de sellado menor que 110 °C, de mayor preferencia una temperatura de inicio de sellado menor que 105 °C, y aún de mayor preferencia una temperatura de inicio de sellado menor que 100 °C.

La capa que se sella por calor(a) de la película de la presente invención puede tener un espesor típico comprendido dentro del margen de 2 a 35 micras, de preferencia de 3 a 30 micras, de mayor preferencia de 4 a 26 micras.

De preferencia el porcentaje por peso de la capa que se sella por calor (a) en toda la película se encuentra en el margen de 5 a 35 %, de mayor preferencia de 7 a 30 %, incluso de mayor preferencia de 10 a 25 %.

Las películas de la presente invención además comprenden una o más capas de resina rígida (d) que comprenden una o más resinas "rígidas" seleccionadas del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas y polímeros a base de estireno y sus mezclas.

Como se utiliza en la presente, el término "poliéster" se refiere a homopolímeros o copolímeros que tienen un enlace éster entre las unidades monoméricas que pueden formarse, por ejemplo, por las reacciones de condensación de polimerización entre un ácido dicarboxílico y un glicol. El ácido dicarboxílico puede ser lineal o alifático, es decir, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeálico, ácido sebálico, y similares; o puede ser alquilo aromático o aromático sustituido, por ejemplo, diversos isómeros de ácido ftálico (es decir, ácido orto-ftálico), tales como ácido isoftálico (es decir, ácido meta-ftálico), y ácido tereftálico (es decir, ácido para-ftálico), así como ácido aftálico. Ejemplos específicos de ácidos aromáticos

- alquil sustituidos – también llamados en la presente poliésteres aromáticos – incluyen los diversos isómeros de ácido dimetilftálico, tales como ácido dimetilisoftálico, ácido dimetilortoftálico, ácido dimetiltereftálico, los diversos isómeros de ácido dietilftálico, tales como ácido dietilisoftálico, ácido dietilortoftálico, los diversos isómeros de ácido dimetilnaftálico, tales como ácido 2,6-dimetilnaftálico y ácido 2,5-dimetilnaftálico, y los diversos isómeros de ácido dietilnaftálico. El ácido dicarboxílico puede ser alternativamente ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA). Los glicoles pueden ser de cadena lineal o ramificada. Ejemplos específicos incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanediol, neopentilglicol y similares. Los glicoles incluyen glicoles modificados tales como 1,4-ciclohexandimetanol.
- Los poliésteres adecuados incluyen poli(2,6-naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), y copoliésteres obtenidos al hacer reaccionar uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dihidroxialcoholes, tales como PETG que es un co-poliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexandimetanol.
- De preferencia, se utilizan poliésteres aromáticos.
- Los poliésteres particularmente preferidos son los PET suministrados por Artenius o Ramapet de Indorama o resinas de poliéster Eastman.
- Las capas que contienen poliéster pueden comprender cualquiera de los poliésteres anteriores ya sea solos o en mezcla.
- En la modalidad preferida, la capa de poliéster consiste en una sola resina de poliéster, se prefieren en particular los PET Ramapet N180 y Ramapet N1 de Indorama o Artenius PET Global de Artenius. De preferencia, el porcentaje por peso de los poliésteres en toda la película es al menos de 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %.
- De preferencia, el porcentaje por peso de los poliésteres en toda la película se encuentra en el margen de 3 a 50 %, de mayor preferencia de 4 a 40 %, incluso de mayor preferencia de 5 a 30 %.
- El poliéster puede contenerse en una o más capas de la película.
- La capa que contiene poliéster puede colocarse como la capa interior o como la capa más exterior de la película de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.
- En una modalidad preferida, la resina de poliéster se encuentra presente en una sola capa de las películas de la presente invención.
- En una modalidad más preferida, el poliéster que contiene la capa es la capa más exterior de la película.
- En una modalidad más preferida, el poliéster se encuentra presente en una sola capa, la cual es la capa más exterior de la película.
- De preferencia, el porcentaje por peso de los poliésteres en cada capa que contiene poliéster es mayor que 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, de mayor preferencia mayor que 98 %, de más preferencia sustancialmente consiste en poliésteres.
- Las capas que comprenden poliéster pueden tener un espesor típico de al menos 1.5, al menos 2.5, al menos 3, al menos 4, al menos 4.5, al menos 5 micras.
- Las capas que comprenden poliéster pueden tener un espesor típico de 1.5 a 35 micras, de preferencia de 2.5 a 30 micras, de mayor preferencia de 3 a 25 micras.
- Las películas de la presente invención pueden comprender capas de poliamida que comprenden homo- y/o copolímeros de poliamida.
- Los homopolímeros de poliamida útiles incluyen nylon 6 (policaprolactama), nylon 11 (poliundecanolactama), nylon 12 (polilaurilactama), y similares. Otros homopolímeros de poliamida útiles también incluyen nylon 4,2 (politetrametilenetilendiamida), nylon 4,6 (politetrametilenadipamida), nylon 6,6 (polihexametilenadipamida), nylon 6,9 (polihexametilenazelaamida), nylon 6,10 (polihexametilensebacamida), nylon 6,12 (polihexametilendodecandiamida), nylon 7,7 (poliheptametilenpimelamida), nylon 8,8 (polioctametilensuberamida), nylon 9,9 (polinonametilenazelaamida), nylon 10,9 (polidecametilenazelaamida), nylon 12,12 (polidodecametilendodecandiamida), y similares. Los copolímeros de poliamida útiles incluyen copolímero de nylon 6,6/6 (copolímero de polihexametilenadipamida/caprolactama), copolímero de nylon 6/6,6 (copolímero de policaprolactama/hexametilenadipamida), copolímero de nylon 6,2/6,2 (copolímero de polihexametilenetilendiamida/heametilenetilendiamida), copolímero de nylon 6,6/6,9/6 (copolímero de polihexametilenadipamida/hexametilenazelaamida/ caprolactama), así como otros nylons adecuados. Las poliamidas adicionales incluyen copolímeros de nylon 4,I, nylon 6,I, nylon 6,6/6I, copolímero de nylon 6,6/6T, MXD6 (poli-m-xililenadipamida), copolímero de nylon 6T/6I, copolímero de nylon 6/MXDT/I, nylon MXDI, poli-p-xililenadipamida, polihexametilentereftalamida, polidodecametilentereftalamida y similares.

Las poliamidas particularmente preferidas son ULTRAMID C33 L 01 suministradas por BASF (PA6/66), Terpalex (PA6/66/12), grados de la familia Ube 503X de Ube (PA6/66), y Grilon y Grivory de EMS (PA6I/6T).

Incluso de mayor preferencia, las capas de poliamida consisten en una mezcla de una poliamida alifática con una aromática, incluso de mayor preferencia una mezcla de PA6/66 (Poli-caprolactama/hexametilendiamina/ácido adípico) con PA 6I/6T (Poli-hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico). De preferencia, el contenido de la poliamida alifática se encuentra entre 70 % y 97 %, de mayor preferencia entre 85 % y 95 %, y el contenido de la poliamida aromática se encuentra entre 3 % y 30 %, de mayor preferencia entre 5 % y 15 %.

De preferencia, el porcentaje por peso de poliamidas en la capa que contiene poliamida es mayor que 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, de mayor preferencia mayor que 98 %, de más preferencia la capa consiste en poliamidas. La capa que contiene poliamida típicamente tiene un espesor de 1 a 35 µm, de preferencia de 2 a 30 µm, de mayor preferencia de 5 a 25 µm, incluso de mayor preferencia de 7 a 20 µm.

De preferencia, el porcentaje por peso de las poliamidas en toda la película es al menos de 20 %, 30 %, 35 %, 40 %.

De preferencia, el porcentaje por peso de las poliamidas en toda la película se encuentra en el margen de 5 % a 55 %, de mayor preferencia de 10 % a 50 %, incluso de mayor preferencia de 15 % a 47 %.

Las películas de la presente invención pueden comprender una o más capas que comprenden polímeros a base de estireno. Como se utiliza en la presente, la frase "polímero a base de estireno" se refiere al menos a un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliestireno, copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno, copolímero de estireno-butadieno-estireno, copolímero de estireno-isopreno-estireno, copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno, y copolímero de estireno-(etileno-caucho de propileno)-estireno. Como se utiliza en la presente el uso de un "guión" (es decir, "-") en una fórmula en un polímero a base de estireno, es inclusivo tanto de los copolímeros de bloque como de copolímeros al azar. Más en particular, la frase "polímero a base de estireno" incluye ambos copolímeros en los cuales (i) todos los monómeros mencionados se encuentran presentes como un bloque, o (ii) cualquier subconjunto de monómeros mencionados se encuentra presente como un bloque con los monómeros restantes que se disponen al azar, o (iii) todos los monómeros mencionados se disponen al azar. El término "poliestireno" como se utiliza en la presente se refiere a homopolímeros de grado de película y copolímeros de estireno y sus análogos y homólogos, incluyendo estirenos de -metil-estireno y con anillo sustituido, tales como por ejemplo estirenos con anillo metilado. Este término "polímero de poliestireno" se utiliza para identificar polímeros simples o mezclas de polímeros de poliestireno diferentes como se indican en lo anterior.

Las resinas de poliestireno particularmente preferidas son Styrolux 684D de BASF y Polystyrol 143E de BASF o "resina K de KR53" de "Chevron Phillips Chemicals" que pueden utilizarse ya sea solas o en mezcla.

La capa de polímero a base de estireno puede ser una capa interior o la capa más exterior de la película de acuerdo con el primer objeto de la presente invención. De preferencia, la capa es una capa interior.

La capa de polímero a base de estireno típicamente tiene un espesor de 1 a 30 µm, de preferencia 2 a 25 µm, de mayor preferencia de 3 a 20 µm.

Cada una de las capas de resina rígidas (d) mencionadas en lo anterior que contienen resinas rígidas también puede adherirse en la capa de sellado (a) por medio de capas de unión (c).

En la modalidad preferida, al menos una de las capas que contienen poliamida se adhiere a la capa de sellado (a) al utilizar la capa de unión (c) que comprende la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención. La invención ha encontrado de forma sorpresiva que tal mezcla es muy efectiva para proporcionar la adhesión entre la capa que contiene poliamida y una de sellado (a), proporcionando de este modo películas resistentes al abuso por calor que pueden contraerse mostrando muy buen rendimiento en la conversión, como se demostró en la parte experimental de la presente descripción.

En una modalidad preferida, las películas de la presente invención comprenden al menos dos capas que contienen poliamida.

En una modalidad más preferida, las películas de la presente invención comprenden al menos dos capas que contienen poliamida, que tienen una composición idéntica o diferente, una de ellas se adhiere a la capa de sellado (a) y a la capa de PVDC (b) respectivamente por medio de las capas de unión (c) que comprenden la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

De preferencia, las películas de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención comprenden dos capas que contienen poliamida, que tienen una composición idéntica o diferente, y al menos una de las capas que contienen poliéster, la cual de preferencia es la segunda capa exterior de la película.

En la modalidad más preferida, las dos capas que contienen poliamida tienen una composición idéntica. La suma del porcentaje por peso de las capas que contienen poliamida y de las capas que contienen poliésteres en toda la película de preferencia es al menos 20 %, de mayor preferencia al menos de 30 %, al menos de 40 %, de

preferencia a lo mucho de 65 %, de mayor preferencia a lo mucho de 60 %, incluso de mayor preferencia entre 40 % y 55 %.

En una modalidad, la suma se encuentra entre 30 % y 60 %, de preferencia entre 35 % y 60 %, incluso de mayor preferencia entre 40 % y 55 %.

- 5 En una modalidad más preferida, las dos capas que contienen poliamida consisten en una mezcla de una poliamida alifática con una aromática, incluso de mayor preferencia ambas consisten en la misma mezcla, de más preferencia una mezcla de PA6/66 (Poli-caprolactama/hexametilendiamina/ácido adípico) con PA6I/6T (Poli-hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico). De preferencia, el contenido de la poliamida alifática se encuentra entre 70 % y 97 %, de mayor preferencia entre 80 % y 95 %, y el contenido de la poliamida aromática se encuentra entre 3 % y 30 %, de mayor preferencia entre 5 % y 20 %.

Las películas de la presente invención pueden comprender además una o más capas adicionales (e) que comprenden una resina a base de acrilato, etileno-acetato de vinilo (EVA) o poliolefinas, que también pueden ser resinas modificadas como se definen en lo anterior. Las capas adicionales (e) pueden ser capas interiores o la capa más exterior de la película, dependiendo de la posición asignada a las capas que contienen resinas rígidas.

- 15 De preferencia, una o más de las capas se colocan en la estructura de tal manera para aislar la capa de PVDC de barrera de gas (b) de aquellas capas rígidas (d) hechas de resinas con altos puntos de fusión, especialmente de las capas que contienen poliéster. La presencia de una o más de las capas de aislamiento (e), de preferencia como capas gruesas, que rodean la capa de PVDC de barrera de gas térmicamente inestable (b) y la aíslan de las capas con alta fusión se ha encontrado ventajoso en la coextrusión de las capas sin incurrir en la degradación de la capa de PVDC (c).

De preferencia, las capas adicionales (e) pueden tener un espesor mayor que 2, 3, 4 micras.

Tales capas adicionales (e) pueden tener un espesor entre 2 a 30 micras, de preferencia entre 3 y 20 micras, incluso de mayor preferencia entre 3 y 15 micras.

- 25 Incluso de forma más ventajosa, como se explica mayor a continuación, la capa de PVDC de barrera de gas (b) se extruye por separado de las resinas con más alta fusión de la estructura - especialmente los poliésteres aromáticos - cuando la estructura se divide en un sustrato, comprende la capa de PVDC de barrera (b) de preferencia protegida aún más por capas adicionales (e), y un revestimiento, que comprenden las capas que contienen poliamida o la capa que contiene poliéster (d), la capa de poliéster de preferencia es la capa más exterior.

- 30 Los polímeros útiles de las capas de aislamiento adicionales (e) son polímeros a base de acrilato, etileno-acetato de vinilo (EVA) o poliolefinas, que también pueden ser resinas modificadas como se definen en lo anterior.

- 35 Como se utiliza en la presente, la frase "resina a base de acrilato" se refiere a homopolímeros, copolímeros, incluyendo por ejemplo bipolímeros, terpolímeros, etc., que tienen una porción acrilato en al menos una de las unidades de repetición que conforman la cadena principal del polímero. En general, la resina a base de acrilatos también se conoce como poliacrilatos de alquilo. Las resinas de acrilato o poliacrilatos de alquilo pueden prepararse por cualesquier métodos conocidos por aquellos con experiencia en la técnica. Ejemplos adecuados de estas resinas para su uso en la presente invención incluyen copolímeros de etileno/metacrilato (EMA), copolímeros de etileno/acrilato de butilo (EBA), etileno/ácido metacrílico (EMAA), etileno/metacrilato de metilo (EMMA), ionómeros y similares, tales como LOTRIL 18 MA 002 de Arkema (EMA), Elvaloy AC 3117 de Du Pont (EBA), Nucrel 1202HC de Du Pont (EMAA), Surlyn 1061 de Du Pont (Ionómero).

- 40 Como se utiliza en la presente, el término "EVA" se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo. EVA es un copolímero formado de monómeros de etileno y acetato de vinilo en donde las unidades de etileno se encuentran presentes en una mayor cantidad y las unidades de acetato de vinilo se encuentran presentes en una menor cantidad. La cantidad típica de acetato de vinilo puede oscilar de alrededor de 5 a alrededor de 20 %. Ejemplos son Escorene FL0014 de Exxon, ELVAX 3165 de Du Pont, EVA 1003 VN4 de Total. Tales EVA también pueden ser un EVA modificado, por ejemplo, BYNEL 3101 o BYNEL 39E660 de DuPont y en tal caso, la capa de EVA se utiliza como capa interior con una doble función de capa promotora del aislamiento y adhesión.

- 50 La "poliolefina" útil para la composición de la capa adicional (e) son homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno, y más preferida son copolímeros de etileno-alfa-olefinas, particularmente aquellas con una densidad de alrededor de 0.895 a alrededor de 0.925 g/cm³, y de mayor preferencia de alrededor de 0.900 y alrededor de 0.920 g/cm³ y sus mezclas.

También pueden utilizarse polímeros de etileno particularmente preferidos son Affinity o Attane suministrados por Dow, Exceed de Exxon y Exact de Dex. ADMER NF 538E de Mitsui Chemical, el cual es una resina modificada, y en tal caso, la capa se utiliza como capa interior con una doble función de capa promotora del aislamiento y adhesión.

- 55 En una modalidad de la presente invención, la composición para las capas adicionales (e) es la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención.

Entre las poliolefinas, se prefieren en particular los homopolímeros o copolímeros de "polipropileno" (PP).

Los homopolímeros de PP se refieren a los polímeros de propileno que tienen una densidad mayor que 0.890 g/cm³, de preferencia mayor que 0.895 g/cm³ y/o un Índice de Flujo de Fusión MFI de 0.5 a 15 g/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), de preferencia de 1.0 a 10 g/10 min, de mayor preferencia de 2.5 a 7.0 g/10 min.

- 5 Los copolímeros de PP se refieren a copolímeros de propileno con etileno o buteno al azar, que tienen un contenido de etileno o buteno no mayor que 15 %, de preferencia no mayor que 10 %, y que tiene una densidad mayor que 0.890 g/cm³, de preferencia mayor que 0.895 g/cm³ y/o un Índice de Flujo de Fusión MFI de 0.5 a 15 g/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), de preferencia de 1.0 a 10 g/10 min, de mayor preferencia de 2.5 a 7.0 g/10 min; los terpolímeros de propileno con etileno y buteno al azar, en los cuales la cantidad total de comonómeros de etileno y buteno no es mayor que 18 %, de preferencia no mayor que 14 % y/o la relación de buteno/etileno es mayor que 2, de preferencia mayor que 4, que tiene una densidad mayor que 0.890 g/cm³, de preferencia mayor que 0.895 g/cm³ y/o un Índice de Flujo de Fusión MFI de 0.5 a 15 g/10 min (a 230 °C y 2,16 kg), de preferencia de 1.0 a 10 g/10 min, de mayor preferencia de 2.5 a 7.0 g/10 min.

- 15 Se prefieren en particular los polímeros de propileno ELTEX PKS 607 de Solvay, ELTEX PKS359 o PKS350 de Ineos y Moplen HP515M de Lyondell Basell.

Las capas de unión adicionales, bien conocidos en la técnica, pueden agregarse para mejorar la adhesión entre capas.

- 20 En todas las capas de película, los componentes de polímero pueden contener cantidades apropiadas de aditivos normalmente incluidos en tales composiciones. Algunos de estos aditivos de preferencia se incluyen en las capas exteriores o en una de las capas exteriores, mientras que algunas otras de preferencia se agregan a las capas interiores. Estos aditivos incluyen agentes de deslizamiento y antibloqueo tales como talco, ceras, sílice, y similares, agentes antioxidantes, estabilizadores, plastificantes, rellenos, pigmentos y tintes, inhibidores de la reticulación, intensificadores de la reticulación, absorbedores de UV, absorbedores de olor, eliminadores de oxígeno, agentes antiestáticos, agentes o composiciones anti-turbidez, y aditivos similares conocidos por aquellos con experiencia en la técnica de las películas de paquete.

Una secuencia ejemplar de capas no exhaustivas de las películas de las presentes invenciones es la siguiente:

a/c/d/c/b/c/e/d/e/d

en donde cuando se escribe la misma letra más de una vez en una secuencia, aquellas letras pueden representar capas que tienen una composición química idéntica o diferente.

- 30 Una película preferida de acuerdo con la invención tiene la siguiente secuencia de capas:

a/c/d/c/b/c/e/d/e/d en donde

la capa a) es la primera capa que se sella por calor exterior,

la capa b) es la capa de barrera interior que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC),

- 35 las capas c) son capas de unión que comprenden la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la invención,

las capas internas d) son capas de resina rígida que comprenden poliamidas,

la capa exterior d) es la segunda capa exterior que comprenden poliésteres, y

las capas e) son capas adicionales que comprenden etileno-acetato de vinilo (EVA) modificado.

- 40 Las películas de acuerdo con la presente invención se orientan de forma biaxial y pueden contraerse por calor. En tal caso, muestran un % de contracción libre en cada dirección de al menos 10 % a 85 °C (de acuerdo con ASTM D2732), de preferencia al menos 15 %, incluso de mayor preferencia de al menos 20 % a 85 °C y muestran una contracción libre total a 85 °C de al menos 40 %, de preferencia al menos 50 %, incluso de mayor preferencia al menos 60 %.

- 45 Las películas de la presente invención muestran muy Buena capacidad de procesamiento, especialmente en términos de estabilidad y calidad de la burbuja y en términos de distribución de expresión uniforme y planaridad. Además, cuando se orientan tales películas son capaces de soportar relaciones con alta orientación en ambas direcciones, tales como las relaciones de orientación entre alrededor de 2 y alrededor de 6 en cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada dirección.

- 50 Adicionalmente, las películas de la presente invención pueden imprimirse por cualquiera de los métodos de impresión conocidos en la técnica.

Un tercer objeto de la presente invención es un proceso para la fabricación de una película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención.

- 55 La película de múltiples capas asimétricas que pueden contraerse por calor de acuerdo con el primer objeto de la presente invención puede fabricarse por coextrusión, de preferencia por recubrimiento por extrusión como se

describe en US3891008, utilizando ya sea una matriz de película plana o circular que permite conformar el polímero fundido en una película o tubo delgado.

De preferencia, las películas de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse por el llamado proceso de atrapado de burbujas, el cual es un proceso típicamente conocido utilizado para la fabricación de películas que pueden contraerse por calor para embalajes en contacto con alimentos. De acuerdo con el proceso, la película de múltiples capas se coextruye de preferencia a través de una matriz redonda, para obtener un tubo de material polimérico fundido que se enfría abruptamente de forma inmediata después de la extrusión sin expandirse, después se calienta a una temperatura que se encuentra por encima de Tg de todas las resinas empleadas y debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, típicamente al hacerlas pasar a través de un baño con agua caliente, o alternativamente al hacerlas pasar a través de un horno IR o un túnel de aire caliente, y expandirlas, incluso a esta temperatura por la presión de aire interno, para dar la orientación transversal, y por una velocidad diferencial de los rodillos de compresión que mantienen de este modo la "burbuja atrapada" obtenida, para proporcionar la orientación longitudinal.

Las relaciones de orientación típicas para las películas de la presente invención pueden comprenderse entre alrededor de 2 y alrededor de 6 en cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada dirección. Después de haberse estirado, la película se enfría rápidamente mientras que retiene sustancialmente sus dimensiones estiradas para congelar de alguna manera las moléculas de la película en su estado orientado y enrolladas para procesamiento adicional.

Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por extrusión plana (coextrusión o recubrimiento por extrusión) y estiramiento biaxial por un proceso de bastidor de calandrar simultáneo o secuencial.

En una modalidad preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por el llamado proceso de atrapado de burbujas. Se prefiere en particular el método de fabricación del recubrimiento por extrusión.

Al menos una porción de la película de múltiples capas de la presente invención puede irradiarse opcionalmente para inducir la reticulación, mejorando de este modo las propiedades mecánicas de las películas y permitiendo una etapa de orientación más fácil. En el proceso de irradiación, la película se somete a uno o más tratamientos de radiación energética, tales como tratamiento por descarga en corona, plasma, flama, ultravioleta, rayos X, rayos gamma, rayos beta, y con electrones de alta energía, cada uno de los cuales induce la reticulación entre las moléculas del material irradiado. La irradiación de películas poliméricas se describe en U.S. Pat. No. 4,064,296, para BORNSTEIN, et. al., la cual se incorpora en su totalidad para referencia a eso. BORNSTEIN, et. al., describen el uso de radiación ionizante para reticular el polímero presente en la película.

Para producir reticulación, se emplea una dosificación de radiación adecuada de electrones de alta energía, de preferencia utilizando un acelerador de electrones, con un nivel de dosificación que se determina por métodos de dosimetría estándar. Pueden utilizarse otros aceleradores tales como un transformador de resonancia o generador de Van de Graaf. La radiación no se limita a electrones a partir de un acelerador puesto que puede utilizarse cualquier radiación ionizante. La radiación ionizante puede utilizarse para reticular los polímeros en la película. De preferencia, la película se irradia a un nivel de alrededor de 30 kGy (kiloGrays) a alrededor de 207 kGy, de mayor preferencia de alrededor de 30 kGy a alrededor de 140 kGy. Como puede observarse a partir de las descripciones de películas para su uso en la presente invención, la cantidad más preferida de irradiación es dependiente de la película y su uso final.

Si se desea, la película puede reticularse ya sea químicamente o de preferencia por irradiación. Típicamente para producir reticulación, se trata un extrudado con una dosificación de radiación adecuada de electrones de alta energía, utilizando de preferencia un acelerador de electrones, con el nivel de dosificación siendo determinado por métodos de dosimetría estándar. Dependiendo de las características deseadas, esta dosificación de irradiación puede variar de alrededor de 20 a alrededor de 200 kGy, de preferencia de alrededor de 30 a alrededor de 150 kGy.

Pueden utilizarse otros aceleradores tales como un generador de Van der Graff transformador de resonancia.

La radiación no se limita a electrones a partir de un acelerador puesto que puede utilizarse cualquier radiación ionizante.

Dependiendo del número y naturaleza química de las capas en la estructura, puede ser preferible dividir la etapa de coextrusión: se formará primero un tubo de "sustrato" con la capa que se sella por calor (a) en el interior del tubo, que comprende de preferencia la capa de PVDC de barrera de gas (b) y opcionalmente, al menos una capa de resina rígida (d) que contiene de preferencia las resinas de poliamida o poliéster, incluso de mayor preferencia resinas de poliamida. Pueden interponerse una capa de unión (c) y/o una capa adicional (e) entre la capa y la capa de PVDC de barrera de gas PVDC (b). Este tubo se enfriará de forma abrupta y rápida y antes de someterlo a la etapa de orientación se recubrirá por extrusión con las capas restantes ("recubrimiento"), se enfriará de nuevo rápidamente, se reticulará opcionalmente, y después pasará a la orientación. Durante el recubrimiento por extrusión, el tubo se inflará ligeramente solo para mantenerlo en forma de un tubo y evitar que colapse.

La etapa de recubrimiento puede ser simultánea, al coextruir todas las capas restantes juntas, de modo que se adhieran de forma simultánea todas, una sobre la otra, en el tubo enfriado abruptamente obtenido en la primera etapa de coextrusión, o esta etapa de revestimiento puede repetirse tantas veces como se agreguen las capas. La invención encontró que esto es particularmente ventajoso para mantener la capa de PVDC térmicamente inestable (b) en el sustrato separado de las resinas de más alta fusión, si las hay, por la interposición de la capa de aislamiento (e) y/o al colocar más resinas de alta fusión, por ejemplo, los poliésteres, la estructura de recubrimiento, procesando de este modo el sustrato bajo temperaturas menores y minimizando el intercambio de calor entre las capas. De forma sorpresiva, a pesar de la distribución asimétrica de la más alta fusión, más resinas rígidas dentro de la estructura y su contenido, el rizado de las presentes películas generalmente fue muy bajo o ausente. Además, al utilizar la mezcla de acuerdo con el primer objeto de la presente invención, fue posible obtener buena adhesión, incluso después de la contracción, entre la capa de barrera y las capas restantes de la estructura y en algunas modalidades, entre la capa de poliamida y una de sellado.

Además, las películas de acuerdo con la presente invención tuvieron buena capacidad de procesamiento.

La etapa de recubrimiento por coextrusión también se requiere claramente cuando sólo una película se retícula parcialmente si se desea. Como la capa de PVDC de barrera de gas PVDC (b) puede degradarse/decolorarse por irradiación, puede ser deseable evitar la reticulación de la capa de PVDC. En este caso, la etapa de irradiación puede realizarse en el recubrimiento, lo cual no podría comprender la capa de barrera de PVDC (b), y antes del recubrimiento por extrusión.

En la modalidad preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por recubrimiento por extrusión a través de una matriz redonda seguida por la orientación de la burbuja atrapada.

En una modalidad, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se irradian.

En otra modalidad, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención no se irradian. De preferencia, el proceso para la fabricación de la película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a través de una matriz redonda, un sustrato tubular que comprende al menos
- una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) que se coloca en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior, en donde la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención;
- enfriar abruptamente el sustrato tubular a temperaturas entre 5 y 15 °C, de preferencia entre 7 °C y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con todas las capas restantes, obteniendo de este modo una película tubular no orientada;
- enfriar abruptamente la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, de preferencia entre 8 °C y 25 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura que se encuentra por encima de la T_g de todas las resinas poliméricas que componen las capas y debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas,
- orientar de forma biaxial la película tubular en relaciones de orientación de alrededor de 2 a alrededor de 6 en cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada dirección,
- enfriar abruptamente la película tubular orientada, de preferencia en aire frío, a una temperatura de 4 a 30 °C, de preferencia de 5 a 10 °C.

Otro proceso preferido para fabricar la película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a través de una matriz plana, un sustrato plano que comprende al menos
- una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) que se coloca en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior, en donde la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de acuerdo con el primer objeto de la presente invención;
- enfriar abruptamente tal sustrato a temperaturas entre 5-15 °C, de preferencia at 8-10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con todas las capas restantes, obteniendo de este modo una cinta plana no orientada;
- enfriar abruptamente tal cinta a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, de preferencia entre 20 y 30 °C;

- calentar la cinta a una temperatura que se encuentra por encima de la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas y debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- orientar de forma biaxial la cinta a por un bastidor, de forma secuencial o simultánea, de preferencia de forma simultánea, en relaciones de orientación de alrededor de 2 a alrededor de 6, de preferencia entre 3 y 5, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada una de las direcciones longitudinal y transversal, y
- enfriar abruptamente la película orientada, de preferencia en aire frío, a una temperatura de 4 °C a 30 °C, de preferencia de 5 °C a 10 °C.

La coextrusión del sustrato, generalmente se realiza a temperaturas menores que 250 °C, 240 °C, 230 °C, 200 °C, 180 °C.

- 10 De preferencia, la coextrusión del sustrato, se realiza a temperaturas de 160 a 240 °C, de preferencia de 170 a 230 °C.

La etapa de recubrimiento puede ser simultánea, al coextruir todas las capas restantes juntas, de modo que de forma simultánea se adhieran todas, una sobre la otra, en el tubo enfriado abruptamente obtenido en la primera etapa de coextrusión, o la etapa de recubrimiento puede repetirse tantas veces como el número de capas que van a agregarse.

- 15 El recubrimiento del sustrato generalmente se efectúa al calentar las resinas de recubrimiento a temperaturas mayores que 200 °C, 230 °C, 250 °C, hasta 280 °C, típicamente de 200 °C a 270 °C.

La cinta o tubo opcionalmente reticulado entonces se orienta de forma biaxial.

- 20 La temperatura de calentamiento de orientación del tubo o de la cinta oscila generalmente, por ejemplo, de 70 a 98 °C dependiendo de diversos factores tales como la naturaleza y cantidad de cada resina dentro del tubo, el espesor del tubo, las relaciones de orientación que se obtienen como se conoce por aquel con experiencia en la técnica.

- 25 Después de haberse estirado, la película se enfría rápidamente, de preferencia por aire frío, a temperaturas entre 4 a 30 °C, de preferencia entre 5-10 °C, mientras que se retienen sustancialmente sus dimensiones estiradas para congelar de alguna manera las moléculas de la película en su estado enrollado y enrolladas para su procesamiento adicional.

En una modalidad preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por recubrimiento por extrusión seguidas por orientación.

- 30 En una modalidad preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por recubrimiento por extrusión en matriz redonda seguidas por la orientación de la burbuja atrapada.

Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por recubrimiento plano por extrusión y estiramiento biaxial por un proceso de bastidor de calandrar secuencial o simultáneo.

- 35 El presente método de fabricación incluye la preparación de un primer sustrato por coextrusión de alguna de las capas de la estructura - al menos la primera capa que se sella por calor exterior (a), la capa interior de barrera de PVDC (b) y al menos una capa de unión (c) - y la deposición posterior de la misma de un recubrimiento que comprende al menos la capa de poliéster (d) y opcionalmente las capas restantes.

De preferencia, el proceso para fabricar la película de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

- coextruir, a una temperatura menor que 250 °C, 240 °C, 230 °C, 200 °C, 180 °C a través de una matriz redonda, un sustrato tubular que comprende al menos
- 40 - una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) que se coloca en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior, (b) en donde la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros
- 45 - de acuerdo con el primer objeto de la presente invención;
- enfriar abruptamente el sustrato tubular a temperaturas entre 5 y 15 °C, de preferencia entre 7 °C y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con todas las capas restantes, en donde la capa que corresponde a la película final a la segunda capa exterior (d) comprende poliésteres, a una temperatura mayor que 200 °C, 220 °C,
- 50 - 230 °C, 240 °C, 250 °C obteniendo de este modo una película tubular no orientada;
- enfriar abruptamente la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, de preferencia entre 8 °C y 25 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura que se encuentra por encima de la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas y debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas
- 55 empleadas,

- orientar de forma biaxial la película tubular en relaciones de orientación de alrededor de 2 a alrededor de 6 en cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada dirección,
- enfriar abruptamente la película tubular orientada, de preferencia en aire frío, a una temperatura de 4 a 30 °C, de preferencia de 5 a 10 °C.

En una modalidad preferida, el sustrato comprende al menos una capa que contiene una resina "rígida" (d) como se define en la presente, de preferencia la capa que contiene poliamida, y el recubrimiento se aplica sobre el sustrato comprende al menos otra capa que contiene una resina "rígida" (d) que comprende uno o más poliésteres. De preferencia, la capa que contiene poliéster es la segunda capa exterior de la película. De preferencia, el sustrato comprende al menos una capa que contiene poliamida, y el recubrimiento se aplica sobre el sustrato que comprende al menos una capa que comprende uno o más poliésteres, que de preferencia es una de una segunda capa exterior, y una segunda capa que contiene poliamida.

Se encontró que esta combinación de proceso y configuración de capas es particularmente ventajosa para conservar la integridad de las resinas de PVDC de barrera e impartir alta resistencia al abuso y excelentes propiedades de contracción a las películas, sin rizado.

Las películas de la presente invención muestran muy buena capacidad de procesamiento y son capaces de resistir altas relaciones de orientación. Por ejemplo, las relaciones de orientación para las películas de la presente invención pueden comprenderse entre alrededor de 2 y alrededor de 6 en cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3.1 y 4.5 en cada dirección.

Un cuarto objeto de la presente invención es un artículo para embalaje en forma de un tubo sin costuras en donde la capa de sellado por calor es la capa más interior del tubo o en forma de un recipiente flexible tal como una bolsa o un saco que puede obtenerse por sellado por calor en sí mismo de una película de acuerdo con el segundo objeto.

El artículo en forma de un tubo sin costuras puede fabricarse por extrusión o recubrimiento por extrusión a través de una matriz redonda de las capas de las presentes películas como se define previamente, seguidas por irradiación opcional y por la orientación de la burbuja atrapada como se describe en lo anterior.

El tubo sin costuras resultante puede procesarse directamente para proporcionar recipientes de embalaje flexibles o, en alternativa, pueden convertirse en una película plana al cortarlos antes de que se enrolen en rodillos o se reprocesen aún más. El autosellado de la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse en un modo de sello tipo aleta y/o sello tipo solapa, de preferencia al tener la capa que se sella por calor sellada por calor en sí misma, es decir en un modo de sello tipo aleta.

Los recipientes flexibles que pueden contraerse por calor pueden encontrarse en forma de una bolsa con sello en el extremo (ES), una bolsa o saco con sello lateral (TS transversal).

En una modalidad, el recipiente flexible es una bolsa plana, una bolsa con sello en un extremo hecha de una tubería sin costuras, la bolsa con sello en un extremo tiene una parte superior abierta, primer y segundo bordes laterales plegados, y un sello en un extremo a través de una parte inferior de la bolsa.

En una modalidad, el recipiente flexible es una bolsa de sello lateral que se pone en el suelo hecha de una tubería sin costura, la bolsa con sello lateral que tiene una abertura superior, un borde inferior plegado, y primer y segundo sellos laterales.

En una modalidad, el recipiente flexible es una bolsa con sello lateral en forma de V que se pone en el piso hecha de una tubería sin costura, la bolsa con sello lateral que tiene una abertura superior, un borde inferior plegado, y primer y segundo sellos laterales. El primer y segundo sellos laterales puede angularse completamente con respecto a la abertura superior, de este modo proporciona una bolsa triangular o casi triangular o de preferencia, puede ser parcialmente recta (es decir, perpendicular a la abertura abierta) y parcialmente angulada, confiriendo una forma más similar a un trapecio.

En una modalidad, el recipiente flexible es una bolsa plana hecha por dos películas planas que se sellan por calor entre sí, el saco tiene una abertura superior, un primer sello lateral, un segundo sello lateral y un sello inferior.

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

Las películas de la presente invención pueden suministrarse en rodillos y formarse como sacos en la máquina horizontal convencional tal como por ejemplo Flow Wrapper (HFFS) suministrado por ULMA. En este tipo de máquina de embalaje, el producto se empaca en un saco encogido alrededor el producto y tiene tres sellos: dos sellos transversales y un sello longitudinal.

Los sacos también pueden formarse justo antes de llenarse, por ejemplo, de acuerdo con los sistemas de embalaje con Sello de Relleno de Forma Vertical (VFFS). El proceso de VFFS se conoce por aquellos con experiencia en la técnica y se describe, por ejemplo, en US4589247. El producto se introduce a través de un tubo de carga central,

vertical en una película tubular formada que se ha sellado longitudinal y transversalmente en su extremo inferior. El saco entonces se completa al sellar el extremo superior del segmento tubular, y seccionar el saco de la película tubular sobre ésta.

5 Otros métodos de elaboración de la bolsa y saco conocidos en la técnica pueden adaptarse realmente para hacer receptáculos o recipientes de la película de múltiples capas de acuerdo con la presente invención.

Un quinto objeto de la presente invención es un paquete que comprende un artículo de acuerdo con el tercer objeto y un producto embalado en el artículo.

10 En el embalaje, el producto se cargará de preferencia en una bolsa que pueda contraerse por la película hecha por calor de la invención, la bolsa normalmente se evacuará, y el extremo abierto de la misma se cerrará por sellado por calor o al aplicar un clip, por ejemplo, de metal. Este proceso se lleva a cabo de forma ventajosa dentro de una cámara de vacío donde la evacuación y aplicación del clip o sello por calor se hacen de forma automática. Después que se retira la bolsa de la cámara, se calienta encogida al aplicar calor. Esto puede hacerse, por ejemplo, al sumergir la bolsa cargada en un baño de agua caliente o transportarlo a través de un baño de agua caliente o un túnel con aire caliente, o por radiación infrarroja. El tratamiento por calor producirá a envoltura ajustada que conformará estrechamente el contorno del producto embalado aquí.

15 Un método común de alimento embalado y productos no alimenticios es por medio de sacos hechos con máquinas de sellado con forma de relleno, tal como una máquina de Sello Horizontal con Forma de Relleno (HFFS) o Sello Vertical con Forma de Relleno (VFFS). Una máquina de FFS, ya sea Horizontal o Vertical, típicamente incluye una anterior, para conformar una bobina plana de la película en una configuración tubular, un sellador longitudinal, para sellar los bordes longitudinales solapados de la película en una configuración tubular, un transportador, para alimentar los productos en la película tubular uno después del otro en una configuración separada de forma adecuada, o un tubo de alimentación en caso de una máquina de VFFS, y un sellador transversal, para sellar la película tubular en dirección transversal para separar los productos en paquetes discretos.

25 El sellador transversal puede operarse de forma simultánea sellando la parte inferior del saco principal y la parte frontal del siguiente saco y coser los dos sellos, así como el paquete principal de la tubería sellada por el frente.

30 Alternativamente, en el proceso de HFFS, el sello transversal puede operarse para coser el paquete principal de la siguiente porción tubular y sellar el frente de la porción tubular creando de este modo el fondo sellado del siguiente saco principal. De esta manera, el saco principal que contiene el producto que va a empacarse tiene un sello longitudinal y únicamente un sello transversal. Entonces puede vaciarse antes de que un segundo sello transversal lo cierre herméticamente. También en este caso, la película termoplástica que puede contraerse por calor orientada de preferencia de la presente invención se emplea como el material embalado y el paquete al vacío entonces se encoge para obtener la presentación/apariencia deseada.

35 En los procesos de FFS, mientras que los sellos transversales siempre son sellos de tipo aleta, el sello longitudinal puede ser ya sea un sello tipo aleta o un sello por el revés, es decir, un sello donde la capa más interior que puede sellarse de la película se sella en la capa más exterior de la misma película.

Los polímeros utilizados para el material de termoplástico embalado y en particular para la capa de sellado por calor (a) se seleccionan de tal manera para proporcionar altas resistencias de sello. Esto de hecho garantiza que el recipiente flexible final protegerá de forma adecuada desde el ambiente exterior, sin aberturas o fugas accidentales.

40 La parte más exterior o capa externa también debe seleccionarse de forma cuidadosa para su Resistencia al calor durante la etapa de sellado. Por ejemplo, es ventajoso seleccionar para esta capa un polímero que tiene un punto de fusión mayor que la temperatura de sellado. De preferencia, la capa más exterior de las presentes películas es una capa de resina rígida (d).

45 Una bolsa que puede contraerse por calor a partir de una película de la invención tiene amplias aplicaciones, de preferencia para embalaje de alimentos, en particular para carne, aves de corral, queso, carne procesada y ahumada, cerdo y cordero. Las propiedades de contracción de la película garantizarán de hecho una contracción relativamente completa de la bolsa alrededor del producto, de modo que la bolsa no se arrugue, ofreciendo de este modo un paquete atractivo. La bolsa tendrá una resistencia apropiada al abuso para sobrevivir al proceso de llenarse, evacuarse, sellarse, cerrarse, contraerse por calor, colocarse en cajas, enviarse, descargarse, y almacenarse en el supermercado de ventas, y una rigidez suficiente para mejorar también su proceso de carga.

50 Ejemplos

La presente invención además puede entenderse con referencia a los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos y no deben interpretarse como una limitación del alcance de la presente invención que se define por las reivindicaciones anexas.

En los siguientes ejemplos, se han empleado los polímeros indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Marca comercial/proveedor	Naturaleza química	Acrónimo	Propiedades y parámetros
AFFINITY 1845G, DOW	PL Polietileno, copolímero de etileno/octeno - lineal de muy baja densidad, un solo sitio; sin agentes de deslizamiento	VLDPE1	Densidad de 0.91 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C/ 02.16 kg (E)) 3.5 g/10 min
AFFINITY 1281G1, DOW	PL Polietileno, copolímero de etileno/octeno - lineal de muy baja densidad, un solo sitio; sin agentes de deslizamiento	VLDPE2	Contenido de comonómeros 13 %, Densidad de 0.90 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C/ 02.16 kg (E)) 6.0 g/10 min, Punto de Fusión 99 °C
ADMER NF 538E, Mitsui Chemical	Polietileno anhídrido maleico modificado de muy baja densidad	VLDPE-mod	Densidad 0.91 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C/02.16 kg (E)) 4.1 g/10 min, punto de ablandamiento Vicat de 85 °C
OREVAC 18211, Arkema	Copolímero de etileno/acetato de vinilo-anhídrido maleico modificado	EVA-mod1	Contenido de monómeros 25 %, Densidad 0.95 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C/02.16 kg (E)) 3.5 g/10 min, Punto de Fusión 72 °C
BYNEL 3101, DuPont	Copolímero de etileno/acetato de vinilo-anhídrido maleico modificado	EVA-mod2	Contenido de monómeros 18.4 % Densidad 0.943 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C / 02.16 kg (E)) 3.2 g/10 min, Punto de Fusión 87 °C, punto de ablandamiento Vicat 65 °C
BYNEL 39E660, DuPont	Copolímero de etileno/acetato de vinilo-anhídrido maleico modificado	EVA-mod3	Contenido de comonómeros 11.8 % Densidad 0.943 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C / 02.16 kg (E)) 2.50 g/10 min, Punto de Fusión 95 °C, punto de ablandamiento Vicat 72 °C
IXAN PV910, Solvin	Copolímero estabilizado de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo	PVDC-MA	Volumen (Aparente) Densidad mínima 0.78 g/cm ³ , contenido de monómeros 8.1 %, Densidad 1.71 g/cm ³ , Viscosidad Relativa mínima 1.44 – máxima 1.48, Solución de Viscosidad 1.46 mPA·seg
ULTRAMID C 33 L01, BASF	Poliamida - 6/66, Lubricada Poli(caprolactama/hexametilen diamina/ácido adípico)	PA-6/66	Densidad 1.12 g/cm ³ , Punto de Fusión 196 °C
Grivory G21 Natural, EMS-Grivory	Poliamida amorfa –Poli(hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico	PA-6I/6T	Densidad 1.82 g/cm ³ , Temperatura de transición vítrea 125 °C, Tasa de Punto de Fusión (Cond. 275 °C/5 kg) 20 g/10 min
RAMAPET N180, Indorama	Poliéster de copolímero de ácido tereftálico, ácido isoftálico y mono-etilenglicol	PET	Densidad 1.4 g/cm ³ , Viscosidad Intrínseca 0.80 dl/g, Temperatura de transición vítrea 78 °C, Punto de Fusión 245 °C
ADMER NF518E Mitsui Chemical	Polietileno lineal de baja densidad modificado de anhídrido maleico	LLDPE-mod	Densidad 0.91 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C/02.16 kg (E)) 3.1 g/10 min, Punto de Fusión 118 °C, Contenido de volátiles: 0.2 %
ADMER NF911E Mitsui Chemical	Polietileno lineal de baja densidad modificado de anhídrido maleico	LLDPE-mod1	Densidad 0.90 g/cm ³ , Tasa de Punto de Fusión (Cond. 190 °C / 02.16 kg (E)) 2.5 g/10 min, punto de ablandamiento Vicat 74 °C

Los ejemplos de acuerdo con la invención se recolectaron en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Espesor total	95 µm	80 µm	74.9 µm	90 µm	95 µm
Sellante por calor de la capa 1 (a)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (24.1 µm)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (20.6 µm)	80 % LDPE2 20 % LDPE1 (11.9 µm)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (25.3 µm)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (25.3 µm)
Capa 2 (c)	70 % VLDPE-mod 30 % EVA-mod3 (5.7 µm)	70 % VLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (5.6 µm)	70 % LLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (8.5 µm)	50 % VLDPE- mod 50 % EVA- mod3 (5.3 µm)	50 % LLDPE- mod 1 50 % EVA- mod3 (5.3 µm)
Capa 3 (d)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (19.4 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (14 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (11.9 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (19.5 µ)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (19.5 µm)
Capa 4 (c)	70 % VLDPE-mod 30 % EVA-mod3 (4.7 µm)	70 % VLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (4.7 µm)	70 % LLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (5.1 µm)	50 % VLDPE- mod 50 % EVA- mod3 (4.2 µm)	50 % LLDPE- mod 1 50 % EVA- mod3 (4.2 µm)
Capa 5 (b)	100 % PVDC-MA (4.7 µm)	100 % PVDC- MA (4.7 µm)	100 % PVDC- MA (4.7 µm)	100 % PVDC- MA (4.8 µm)	100 % PVDC- MA (4.8 µm)
Capa 6 (c)	70 % VLDPE-mod 30 % EVA-mod3 (3.3 µm)	70 % VLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (3.3 µm)	70 % LLDPE- mod 30 % EVA- mod3 (3.4 µm)	50 % VLDPE- mod 50 % EVA- mod3 (2.6 µm)	50 % LLDPE- mod1 50 % EVA- mod3 (2.6 µm)
Capa 7 (e)	100 % EVA-mod2 (4.3 µm)	100 % EVA- mod2 (4.2 µm)	100 % EVA- mod2 (4.3 µm)	100 % EVA- mod2 (3.7 µm)	100 % EVA- mod2 (3.7 µm)
Capa 8 (d)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (19.4 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (14 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (11.9 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (20.1 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (20.1 µm)
Capa 9 (e)	100 % EVA-mod2 (4.7 µm)	100 % EVA- mod2 (4.7 µm)	100 % EVA- mod2 (4.7 µm)	100 % EVA- mod2 (4.2 µm)	100 % EVA- mod2 (4.2 µm)
Capa 10 (d)	100 % PET (4.7 µm)	100 % PET (4.2 µm)	100 % PET (8.5 µm)	100 % PET (5.3 µm)	100 % PET (5.3 µm)
Poliésteres ¹	6.5	7	14.6	7.3	7.3
Poliamidas ¹	43	37	32.9	43.9	43.9
Capa de sellado ¹	21.5	21.9	13.1	22.5	22.5
¹ porcentaje en peso					

Los ejemplos comparativos han sido recolectados en la Tabla 2a.

Tabla 2a

Ejemplos	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3
Espesor total	90 µm	74.9 µm	89.9 µm
Sellante por calor de la capa 1(a)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (13.8 µm)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (11.9 µm)	80 % VLDPE2 20 % VLDPE1 (12.5 µm)
Capa 2 (c)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (8.7 µm)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (8.5 µm)	100 % EVA-mod2 (6.5 µm)
Capa 3 (d)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (17.7 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (11.9 µm)	80 % PA-6/66 20 % PA-6I/6T (17.7 µm)
Capa 4 (c)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (5.2 µm)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (5.1 µm)	100 % EVA-mod2 (4.8 µm)
Capa 5 (b)	100 % PVDC-MA (4.8 µm)	100 % PVDC-MA (4.7 µm)	100 % PVDC-MA (4.8 µm)
Capa 6 (c)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (3.5 µm)	70 % EVA-mod 1 30 % VLDPE-mod (3.4 µm)	100 % EVA-mod2 (5.6 µm)
Capa 7 (e)	100 % EVA-mod2 (4.3 µm)	100 % EVA-mod2 (4.3 Mm)	100 % EVA-mod2 (5.2 µm)
Capa 8 (d)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (17.7 µm)	90 % PA-6/66 10 % PA-6I/6T (11.9 µm)	80 % PA-6/66 20 % PA-6I/6T (17.7 Mm)
Capa 9 (e)	100 % EVA-mod2 (4.8 µm)	100 % EVA-mod2 (4.7 Mm)	100 % EVA-mod2 (5.6 µm)
Capa 10 (d)	100 % PET (9.5 µm)	100 % PET (8.5 µm)	100 % PET (9.5 µm)
Poliésteres ¹	13.5	14.5	13.5
Poliamidas ¹	40.5	32.7	40.5
Capa de sellado ¹	12.6	13.1	11.4
¹ porcentaje por peso			

Las capas de la Tabla 2 y 2a se reportaron en su orden de extrusión, desde la capa de sellado indicada como de la capa 1 a la segunda capa exterior (la última listada, capa 10).

- 5 Las películas de múltiples capas de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1-5) y las películas Comparativas 1 a 3 se han preparado por extrusión a través de una matriz redonda de un sustrato que consiste en la capa 1 a la capa 6. La película tubular extruida de múltiples capas obtenidas de este modo entonces

- se enfrió abruptamente con una cascada de agua a 8 °C,
- se recubrieron por extrusión de la capa 7 a la capa 10.

- 10 Durante la extrusión de la tubería de sustrato de los ejemplos comparativos, se agregó almidón de maíz (C300R tamaño de partícula promedio de 15 micras por Arkem PRS) a través de sistemas de tubos por los cuales también se utilizó aire para ajustar la dimensión del tubo que se insertó.

- 15 El tubo obtenido entonces se enfría de forma abrupta y rápida a 10 °C y se orienta de forma biaxial al hacerla pasar a través de un baño de agua caliente a una temperatura de 94 °C, después inflándolo para dar la orientación transversal y orientándolo para dar la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación fueron de alrededor de 3.4:1 en dirección longitudinal y 3.1:1 en dirección transversal.

La película tubular orientada entonces se enfrió abruptamente con aire frío a 10 °C.

Durante la fabricación de las películas de la presente invención (Ejemplos 1 a 5), se observaron una muy buena estabilidad, en particular una resistencia a la relación de alta extensión sin efecto negativo en las propiedades ópticas. Adicionalmente, no se observó la degradación de la capa de PVDC.

Los métodos de prueba utilizados para la evaluación de las propiedades se resumen en la siguiente Tabla 3.

5

Tabla 3

Propiedad	Método de prueba
Contracción libre a 85 °C	ASTM D2732
Turbidez	ASTM D1003
Brillo a 60°	ASTM D2457
Turbidez después de la contracción a 85 °C	ASTM D1003 (medición en la muestra después de la contracción a 85°)
Punción a 23 °C	Método interno, véase la siguiente descripción
Coeficiente elástico a 23 °C	ASTM D882
Resistencia a la tensión y alargamiento en el rompimiento a 23 °C	ASTM D882
Tensiones de contracción máxima y residual	Método interno, véase la siguiente descripción
Efecto de rizado	Método interno, véase la siguiente descripción
Placa paralela	Método interno, véase la siguiente descripción

Contracción libre: es el por ciento de cambio dimensional en un espécimen de película de 10 cm x 10 cm cuando se somete a un calor seleccionado; se ha medido siguiendo el Método D 2732 de Prueba Estándar ASTM, sumergiendo el espécimen durante 5 segundos en un baño con agua caliente a 85 °C. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

10

La tensión máxima de contracción (kg/cm²) y tensión residual de contracción en frío (a 5 °C) (kg/ cm²) se midieron a través de un método interno.

La tensión máxima de contracción es el valor máximo de la tensión desarrollada por los materiales durante el proceso de calentamiento/contracción. Los especímenes de las películas (2.54 cm x 14.0 cm, de los cuales 10 cm se encuentran libres de prueba) se cortaron en direcciones longitudinal (LD) y transversal (TD) de la película y se sujetaron entre dos mordazas, una de las cuales se conecta a una celda de carga. Las dos mordazas mantuvieron el espécimen en el centro de un canal en el cual un impulsor soplo aire calentado o aire frío y dos termopares midieron la temperatura. Los termopares se colocaron tan cerca como fue posible (menos de 3 mm) en el espécimen y en la parte media del mismo. Las señales suministradas por los termopares (que es a temperatura de prueba) y por la celda de carga (que es la fuerza) se enviaron a una computadora donde el software registró estas señales. El impulsor comenzó soplando aire caliente y la fuerza liberada por la muestra se registró en gramos. La temperatura se incrementó de 23 °C a 90 °C a una tasa de alrededor de 3.2 °C/Segundo al soplar aire calentado y después se redujo de 90 °C a 5 °C a una tasa de 0.9 °C/segundo al soplar aire frío. La tensión máxima de contracción se calculó al dividir el valor de fuerza máxima en kg (fuerza en el pico) por el ancho del espécimen (expresado en cm) y por el espesor promedio del espécimen (expresado en cm) y se expresó en kg/cm². La tensión residual de contracción en frío se calculó al dividir la fuerza ejercida (en kg) por el espécimen a 5 °C y el ancho del espécimen (en cm) y el espesor promedio del espécimen (en cm) y se expresó como kg/cm². Se midieron tres especímenes para cada película en cada dirección. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

15

20

25

Resistencia a la tensión y Alargamiento en el rompimiento (ASTM D 882).

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

30

El alargamiento al rompimiento representa el incremento en longitud del espécimen, medido al omento de la ruptura expresado como el porcentaje de la longitud original. Las mediciones se realizaron con el probador de tensión Instron equipado con una celda de carga tipo CM (1-50 kg), en una cámara ambiental ajustada a 23 °C, en los especímenes previamente almacenados a 23 °C y 50 % de RH por un mínimo de 24 horas. Las mediciones de tensión y alargamiento se registraron de forma simultánea y lo resultados reportados fueron valores promedio. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

35

Coeficiente Elástico a 23 °C: se ha evaluado siguiendo ASTM D 882. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

Turbidez: se ha evaluado siguiendo ASTM D1003. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

5 Brillo a 60°: se ha evaluado siguiendo ASTM D2457. Se reportó el valor promedio de las mediciones realizadas en dirección longitudinal y transversal. Los resultados de esta prueba se reportaron en la Tabla 4 y 4a.

10 Turbidez después de la compresión a 85 °C: se recortaron al menos 3 especímenes de prueba para cada material a un tamaño de 15 cm x 15 cm, colocados en un par de pinzas metálicas y sometidos a un proceso de compresión en agua caliente a 85 °C durante 5 segundos y después se enfriaron en un baño de agua helada durante 5 segundos. Los especímenes entonces se dejaron secar, se montaron en el soporte de muestra y se midió la turbidez siguiendo ASTM D1003. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

15 Punción a 23 °C: la resistencia a la punción es la fuerza de resistencia surgiendo cuando se empujó un punzón contra una superficie de película flexible. Una muestra de película se fijó en un soporte de especímenes conectados en una celda de compresión montada en un dinamómetro (un probador de tensión Instron); cuando se inicia el dinamómetro, un punzón (una esfera de empuje de 5 mm de diámetro, con soldadura en un émbolo) se llevó contra la muestra de película (capa de sellado) a una velocidad constante (30 cm/min) y la fuerza necesaria para puncionar la muestra se registró gráficamente. Esta prueba es representativa de la resistencia al abuso de las películas embaladas. Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 y 4a.

El Efecto de Rizado se midió de acuerdo con un método de prueba interno.

20 El rizado es el enrollamiento que puede tener lugar cuando los bordes de una parte de la película se dejan naturalmente libres de cualquier restricción. La prueba se llevó a cabo en una habitación acondicionada a 23 °C y 50 % R.H. Las películas que se probaron se tomaron al menos 24 horas en tales condiciones antes de probarse.

La figura 1 aquí anexó auxiliares que aclararon en esta prueba.

25 Cada espécimen que tuvo dimensiones de 25 cm x 25 cm se cortó a partir de una película roll con la ayuda de la placa metálica dimensionada de 25 cm x 25 cm y de un cortador. Se prepararon tres especímenes para la medición del rizado en dirección longitudinal y tres especímenes para la medición del rizado en dirección transversal.

El espécimen entonces se colocó sobre una placa de aluminio dimensionada de 30 x 30 cm recubierto con Teflón (el cual evitó la atracción electrostática entre la película y la plataforma metálica). La placa de aluminio también reportó una regla, como se muestra en la Figura 1.

El espécimen debe colocarse:

- 30
- entre las líneas de marcaje y de tal manera que el rizado, si lo hay, aparezca orientado al operador (es decir, no hacia la plataforma);
 - cuando en las muestras LD de prueba, la dirección longitudinal debe ser paralela a la regla, mientras que para las mediciones TD, la dirección transversal debe ser paralela a la regla.

35 Entonces el operador mide el rizado (distancia f, véase figura 1 a continuación) tomando la medición en el punto donde la película se levanta de la plataforma. Los valores "f" se midieron tanto del lado izquierdo como del derecho y se registró el mayor de estos valores en cm (fmax). A partir de este valor (fmax) el porcentaje comparado en la dimensión inicial se calculó de acuerdo con esta fórmula: $(f_{max}/25) \times 100$. En caso de que fmax sea de 25, el rizado será de 100 %, esto es que el espécimen estará completamente enrollado.

40 La medición se tomó en el punto donde la película se levantó de la plataforma. El operador también tomó notas de la dirección del rizado de las películas, es decir, reportó si el espécimen se enrolló hacia el interior o el exterior del rollo.

La Figura 1 ilustra esta prueba (claves): a) rollo de película (no representado); b) espécimen (con dirección del rollo de película y plataforma); c) plataforma recubierta de Teflón, recostada en la mesa; d) líneas de marcaje; e) escalas; f) rizado.

45 Se midieron tres especímenes para cada una de las direcciones longitudinal y transversal para cada película y el valor de rizado en % promedio se reportó en las Tablas 4 y 4a.

Placa Paralela

Esta prueba fue una medición indirecta de la resistencia del sello de la película sellada por calor en sí misma (capa de sellado en la capa de sellado). Esta fue una prueba altamente demandante.

50 Se confinó una bolsa entre dos placas paralelas metálicas dentro de una cámara que se encontraba en forma de un paralelepípedo (altura 75 cm, longitud 90 cm, ancho 32 cm) y que se mantuvo a temperatura ambiente. La cámara

fue provista con una abertura en forma de un cuello redondo para insertar la bolsa. La bolsa debió insertarse a 400 mm de longitud para la misma la boca de la abertura de la bolsa se jaló del extremo a través del cuello redondo. Entonces se insertó una boquilla y se cerró la cámara. Después se activa una abrazadera en la bolsa para sellar e inflar la bolsa con aire a través de la boquilla. Un indicador de calibre registró el incremento de presión durante la inflación y hasta el estallido de la bolsa. La presión se midió como IOW, Pulgadas de Agua.

La presión en pulgadas de agua es una unidad de presión que no es del SI. Se define como la presión ejercida por una columna de agua de 2.54 cm (1 pulgada) de altura en condiciones definidas. Por ejemplo, a 4 °C (39°F) a la aceleración estándar de gravedad, 1 IOW es aproximadamente igual a 249 pascales (Pa) a 0 °C.

Para cada bolsa, se midió la presión IOW en el estallido (si la hubo). La presión IOW máxima se registró por el instrumento fue de 270 IOW.

Las películas se convirtieron como bolsas con Sello en el Extremo (extremo curvado) al sellarlas en una máquina que fabrica bolsas.

Las dimensiones originales de las bolsas fueron de 350 x 800 mm; la longitud de las bolsas se redujo a 500 mm para realizar la prueba. Se probaron 10 bolsas para cada ejemplo.

Los resultados de esta prueba se reportaron en las Tablas 4 (Ejemplos) y 4a (Ejemplos Comparativos)

Tabla 4

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Espesor total (µm)		95	80	74.9	90	95
Resistencia a la punción a 23 °C (g)		22710	16830			13700
Coeficiente (Kg/cm ²)	LD	7580	7180			10100
	TD	6660	6690			10640
Tensión (Kg/cm ²)	LD	1550	1300			1390
	TD	1390	1240			1380
Alargamiento (%)	LD	220	190			217
	TD	190	144			178
Contracción libre a 85 °C (%)	LD	26	26	25	28	29
	TD	40	36	34	39	42
Tensión máxima de contracción (Kg/cm ²)	LD	23	23			
	TD	32	30			
Tensión residual de contracción, 90 °C de calentamiento (g)	LD	582	520			
	TD	819	605			
Brillo (g.u.)		146	149			
Turbidez (%)		3	4			
Turbidez después de la contracción (%)		9	12	20		
Placa paralela ¹		Promedio de 250 ²	Promedio de 250 ²			
Rizado	LD	0	0		0	0
	TD	0	0		0	0

¹ bolsas de 350 x 800 mm,² en 7 bolsas, sin estallido para 3 bags (mayor que el valor máximo de 270)

Tabla 4a

		Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3
Espesor total (μm)		90	75	89.9
Resistencia a la punción a 23 °C (g)		24187	17657	
Coeficiente (Kg/cm^2)	LD	8450	8120	
	TD	8230	8070	
Tensión (Kg/cm^2)	LD	1160	1100	
	TD	1210	1320	
Alargamiento (%)	LD	130	190	
	TD	130	120	
Contracción libre a 85 °C (%)	LD	24	25	31
	TD	35	35	40
Tensión máxima de contracción (Kg/cm^2)	LD	27	26	
	TD	36	38	
Tensión residual de contracción, 90 °C de calentamiento(g)	LD	658	550	
	TD	875	728	
Brillo (g.u.)		134	148	
Turbidez (%)		12	9	5,3
Turbidez después de la contracción (%)		67	65	72
Placa paralela ¹		promedio de 200	promedio de 200	
Rizado	LD	*** EXTERIOR	* EXTERIOR	
	TD	0	0	
¹ bolsas de 350 x 800 mm, *** 90 -100 %; ** 30 - 90 %; * <30 %				

Las películas de la presente invención caracterizadas por una capa adhesiva específicamente formulada (unión) (c) en al menos un lado de la capa de barrera (b), mostró mejores propiedades ópticas después de la contracción que los ejemplos comparativos que aún mantuvieron propiedades de alta contracción, véase Tablas 4 y 4a respectivamente.

Más aún, la prueba de placa paralela demostró que las películas de la invención tuvieron una excelente capacidad de sellado, por lo tanto, fueron más "robustas" y permitieron un mejor rendimiento en la conversión y durante el manejo de las bolsas a nivel personalizado.

Además, las películas de la presente invención, a pesar del mayor contenido de resinas rígidas, mostraron un rizado reducido.

Finalmente, la invención encontró de forma sorpresiva que la capa de unión (c) también puede asegurar muy buena adhesión entre la capa que se sella por calor y, si estaba presente, las capas de poliamida, poliéster, o a base de estireno.

En conclusión, el contenido peculiar y disposición apropiada de las capas en las películas de múltiples capas comprendió una capa de barrera de PVDC que permitió la incorporación de una cantidad significativa de resinas rígidas, lo que resultó en películas rígidas de barrera, las cuales estuvieron dotadas de forma sorpresiva con rizado imperceptible, así como de buenas propiedades ópticas, de contracción y contra el abuso.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a las modalidades preferidas, se entenderá que las modificaciones y variaciones de la invención existen sin apartarse de los principios y alcance de la invención, como entenderán fácilmente aquellos con experiencia en la técnica. En consecuencia, tales modificaciones se encuentran de acuerdo con las reivindicaciones establecidas a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros, en la que comprende:

- de 50 % a 85 % en peso, de preferencia de 60 % a 80 % en peso, de mayor preferencia de 65 % a 75 % en peso de al menos un copolímero de etileno-alfa-olefina modificado;
- de 50 % a 15 % en peso, de preferencia de 40 % a 20 % en peso, de mayor preferencia de 35 % a 25 % en peso, de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado, el copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado que tiene un porcentaje por peso de acetato de vinilo entre 6 % y 15 %, de preferencia entre 8 % y 13 %.

2. La mezcla de conformidad con la reivindicación 1, en la que

el copolímero de etileno-alfa-olefina modificado se selecciona entre polímeros homogéneos y heterogéneos modificados, de preferencia se selecciona entre el polietileno lineal de baja densidad modificado (LLDPE), polietileno lineal de media densidad modificado (LMDPE), y los polietilenos de muy baja y ultra baja densidad modificados (VLDPE y ULDPE), y/o

el copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado se selecciona entre aquellos que tienen una funcionalidad anhídrido, de preferencia se selecciona entre anhídridos del ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido fumárico.

3. La mezcla de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el copolímero de etileno-alfa-olefina modificado es un copolímero de etileno-alfa-olefina que comprende al menos una funcionalidad anhídrido injertado en el mismo y/o copolimerizados en el mismo y/o mezclados en el mismo, en donde la funcionalidad anhídrido es de preferencia seleccionada entre el anhídrido de ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido fumárico.

4. La mezcla de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la densidad del copolímero de etileno-alfa-olefina modificado se encuentra en el margen de 0,905 g/cc a 0,927 g/cc, de preferencia en el margen de 0,910 g/cc a 0,920 g/cc y/o el Índice de Flujo de Fusión del copolímero de etileno-alfa-olefina modificado, medido a 190 °C, 2.16 kg (ASTM D1238) se encuentra en el margen de 2 a 10 g/10 min, de preferencia al menos 3 g/10 min, de mayor preferencia al menos 4 g/10 min.

5. La mezcla de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que

el Índice de Flujo de Fusión del copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado se encuentra en el margen de 2,0 a 5,5 g/10 min, de preferencia de 2,5 a 4,5 g/ 10 min (medido a 190 °C, 2,16 kg, según ASTM D1238) y/o el punto de fusión de preferencia es de 87 a 100 °C.

6. La mezcla de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende

de 65 % a 75 % en peso de al menos un copolímero de etileno-alfa-olefina modificado que tiene una densidad entre 0,910 y 0,920 g/cc y

de 35 % a 25 % en peso de al menos un copolímero de etileno y acetato de vinilo modificado que tiene un porcentaje por peso de acetato de vinilo entre 6 % y 15 %, de mayor preferencia entre 8 % y 13 %.

7. Una película de múltiples capas termocontraíbles que comprende al menos:

- una primera capa que se sella por calor exterior a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) se coloca directamente adherida en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior,

caracterizada porque la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6.

8. La película de conformidad con la reivindicación 7, que tiene una contracción libre total a 85 °C de al menos 40 %, de preferencia al menos 50 %, de mayor preferencia al menos 60 %.

9. La película de conformidad con las reivindicaciones 7 u 8, que tiene un OTR (a 23 °C y 0 % R.H. de acuerdo con ASTM D-3985) debajo de 100 cm³/ m²•día•atm, de preferencia debajo de 80 cm³/ m²•día•atm u oscila de 120 a 450 cm³/ m²•día•atm., de mayor preferencia de 180 a 450 cm³/ m²•día•atm.

10. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que tiene una turbidez después del valor de contracción (medido de acuerdo con ASTM D1003 en muestras preparadas como se reportó en la descripción) menor que 40 %, menor que 30 %, de preferencia menor que 25 %, de mayor preferencia menor que 15 %, de más preferencia menor que 10 %.

11. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que tiene al menos dos capas de unión (c) directamente adheridas respectivamente en la primera y segunda superficies de la capa de barrera interior (b),

las capas de unión comprenden la mezcla de polímeros de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, y de preferencia tienen la misma composición.

12. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que además comprende al menos una capa de resina rígida (d) que comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas y polímeros a base de estireno y sus mezclas.

13. La película a de conformidad con la reivindicación 12, en la que se encuentra presente una capa de poliéster que se contiene como la segunda capa exterior.

14. La película de conformidad con la reivindicación 12 o 13, en la que el porcentaje por peso de los poliésteres en toda la película se encuentra en el margen de 3 a 50 %, de preferencia de 4 a 40 %, de mayor preferencia de 5 a 30 %, y/o el porcentaje por peso de las poliamidas en toda la película se encuentra en el margen de 5 a 55 %, de preferencia de 10 a 50 %, de mayor preferencia de 15 a 47 %, y/o la suma del porcentaje por peso de las capas que contienen poliamida y de las capas que contienen poliésteres en toda la película es al menos 20 %, de preferencia al menos 30 %, al menos 40 % y a lo mucho 65 %, de preferencia a lo mucho 60 %, de mayor preferencia entre 40 y 55 %.

15. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que el poliéster es un poliéster aromático, seleccionado de preferencia de poli(2,6-naftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), y copoliésteres obtenidos al hacer reaccionar uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dihidroxialcoholes, (tales como PETG), de mayor preferencia es poli(tereftalato de etileno) y copolímeros de los mismos.

16. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en la que al menos se encuentra presente una capa que contiene poliamida, en donde la poliamida de preferencia consiste en una mezcla de una poliamida alifática con una aromática, incluso de mayor preferencia una mezcla de PA6/66 (poli-caprolactama/hexametilendiamina/ácido adipico) con PA 6I/6T (poli-hexametilendiamina/ácido isoftálico/ácido tereftálico).

17. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, que además comprende una o más capas adicionales (e) que comprenden polímeros a base de acrilato opcionalmente modificados, etileno-acetato de vinilo (EVA) o poliolefinas.

18. La película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, que tiene la siguiente secuencia de capas:
a/c/d/c/b/c/e/d/e/d
en donde

la capa a) es la primera capa que se sella por calor exterior,
la capa b) es la capa de barrera interior, que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC),
las capas c) son capas de unión, que comprenden la mezcla de polímeros de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5,
la capa internas d) son capas de resina rígida, que comprenden poliamidas,
la capa exterior d) es la segunda capa exterior, que comprenden poliésteres, y
las capas e) son capas adicionales que comprenden etileno-acetato de vinilo (EVA) modificado.

19. Un proceso para la fabricación de una película de conformidad con las reivindicaciones 7 a 18, que comprende las etapas de:

- coextruir, a través de una matriz redonda, un sustrato tubular que comprende al menos
- una primera capa que se sella por calor exterior (a),
- una capa de barrera interior (b) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC) la capa tiene una primera superficie y una segunda superficie;
- al menos una capa de unión (c) que se coloca en la primera superficie o en la segunda superficie de la capa de barrera interior, en donde la capa de unión (c) comprende, de preferencia consiste en, la mezcla de polímeros de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6;
- enfriar abruptamente el sustrato tubular a temperaturas entre 5 y 15 °C, de preferencia entre 7 °C y 10 °C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión el sustrato con todas las capas restantes, obteniendo de este modo una película tubular no orientada;
- enfriar abruptamente la película tubular no orientada a temperaturas entre 5 °C y 30 °C, de preferencia entre 8 °C y 25 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura que se encuentra por encima de la T_g de todas las resinas poliméricas que componen las capas y debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas,
- orientar de forma biaxial la película tubular en relaciones de orientación de alrededor de 2 a alrededor de 6 en

cada dirección, de preferencia entre alrededor de 3 y alrededor de 5 en cada dirección, incluso de mayor preferencia entre 3,1 y 4,5 en cada dirección

- enfriar abruptamente la película tubular orientada, de preferencia en aire frío, a una temperatura de 4 a 30 °C, de preferencia de 5 a 10 °C.

- 5 20. Un artículo para embalaje en forma de un tubo sin costuras, en el que la capa de sellado por calor es la capa más interior del tubo o en forma de un recipiente flexible, tal como un saco o bolsa, que puede obtenerse por sellado por calor una película de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18.

21. Un paquete que comprende un artículo de conformidad con la reivindicación 20 y un producto embalado en el artículo, de preferencia un producto alimenticio, de mayor preferencia carne o queso.

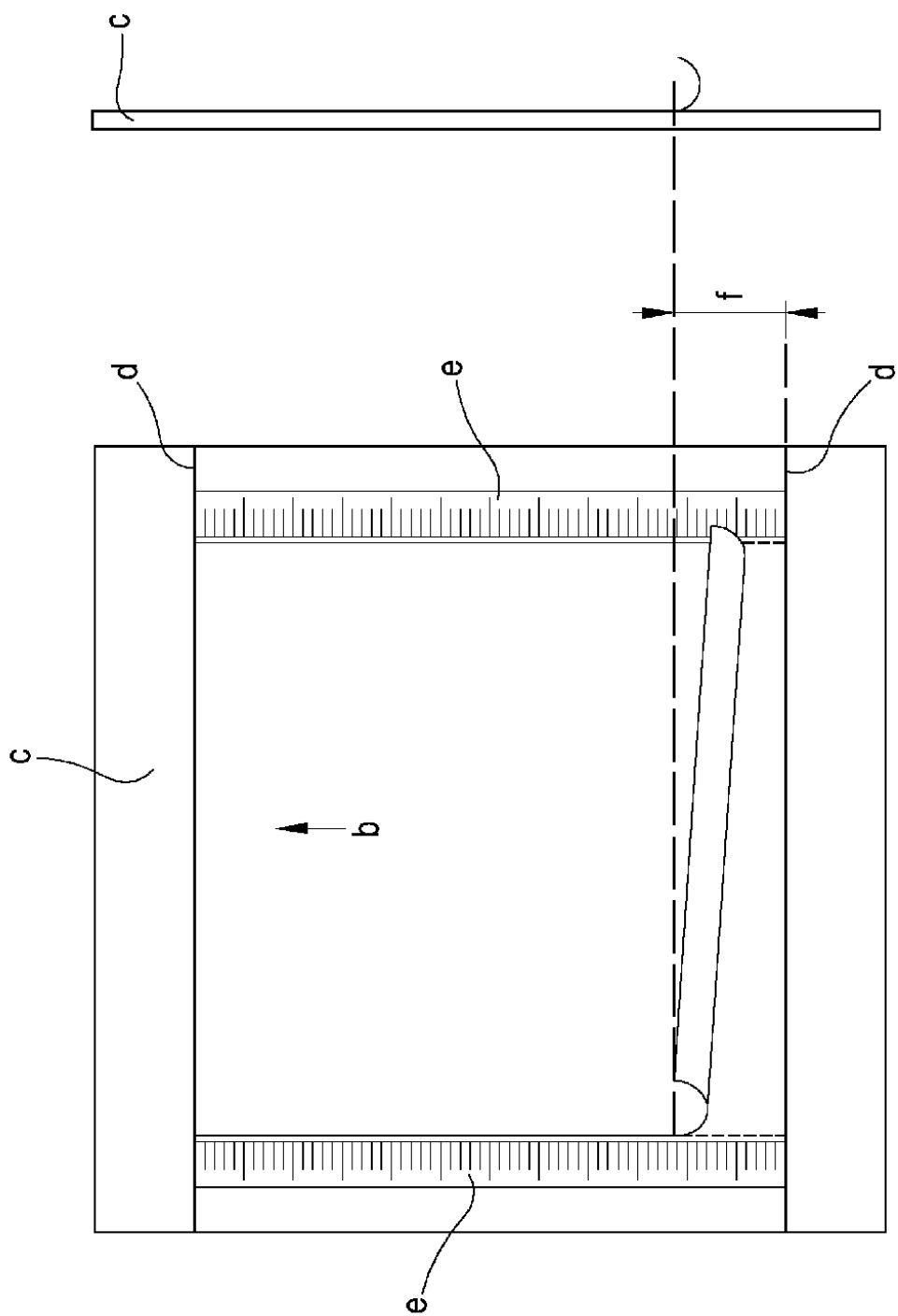


FIG.1