

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 309**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2007 PCT/EP2007/000451**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2007 E 07702883 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 1976695**

54 Título: **Película orientada de múltiples capas**

30 Prioridad:

**24.01.2006 EP 06001400**

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

**03.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FORLONI, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 711 309 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Película orientada de múltiples capas

La presente invención se refiere a películas orientadas de múltiples capas para aplicaciones de envasado que comprenden poliésteres.

- 5 En particular, la presente invención se refiere a una película orientada de múltiples capas con por lo menos una capa que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad relativamente alto y una capa adhesiva a base de poliolefina adyacente, en la que una capa que comprende uno o más copoliésteres, que se caracterizan por un % de cristalinidad relativamente bajo, está entre dichas dos capas para incrementar la adherencia y prevenir la delaminación.

10 **Antecedentes de la invención**

Las películas orientadas de múltiples capas para aplicaciones de envasado que tienen una capa exterior de poliéster son ampliamente conocidas en la literatura de patentes. Estas películas por lo general comprenden, además de la primera capa exterior de poliéster, una segunda capa exterior de un material sellable por calor, tal como una capa de poliolefina, y preferentemente también una capa central de barrera de gas, tal como una capa de PVDC, EVOH y/o poliamida.

15 Los ejemplos de películas orientadas de múltiples capas que tienen una primera capa exterior de poliéster, una capa central de barrera de gas de, por ejemplo, EVOH y/o poliamida, una segunda capa exterior de poliolefina y capas de unión para adherir las diversas capas se describen por ejemplo en las Patentes EP-A-476.836, WO 99/55528, WO 99/44824, WO 99/44823, EP-A-1190847, WO 01/98081, y WO 05/011978.

20 En particular, la Patente EP-A-476836 describe una película laminada orientada con una capa superficial de un poliéster, una capa central de EVOH, una capa intermedia de ciertas poliamidas, con una relación de espesor dada entre la capa exterior de poliéster y la capa central de poliamida, y una capa de sellado por calor de poliolefina. Las capas de unión de un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina (M-PE) modificado con ácido se usan a continuación para unir la capa exterior de poliéster a la capa intermedia de poliamida.

25 La Patente WO 99/44823 describe películas contraíbles por calor que contienen EVOH con por lo menos cuatro capas, es decir, una primera capa exterior que comprende, posiblemente, un poliéster, una segunda capa exterior que puede comprender un polietileno, una capa central de EVOH y una capa central de poliamida o poliéster adicional en la que una capa adhesiva, tal como una capa de etileno-acrilato de metilo modificado se usa para unir la capa exterior de poliéster a una capa central.

30 Las Patentes WO 99/55528, EP-A-1.190.847, y WO 01/98081 se refieren a estructuras contraíbles por calor donde además de las capas exteriores de poliéster y poliolefina, está presente una capa central de poliamida y, de manera opcional, también una capa de EVOH y una capa de unión de por ej., un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina modificado, se usa para unir el poliéster exterior a una capa central.

35 La Patente WO 05/011978 describe películas orientadas de manera biaxial de alto módulo que comprenden una primera capa exterior que comprende un poliéster, una segunda capa exterior que comprende un homopolímero o copolímero de etileno o propileno, una capa central que comprende EVOH, y ninguna capa central de poliamida o poliéster. También en este caso la capa exterior de poliéster se une por lo general a una capa central por medio de una capa adhesiva.

40 En todas estas películas el uso en la capa exterior de uno o más poliésteres o copoliésteres que contienen anillos que se caracteriza por un % de cristalinidad relativamente alto, por lo menos mayor que 15, y preferentemente mayor que 20, da un número de ventajas diferentes a las estructuras finales, tales como una notable resistencia al abuso, una fácil capacidad de impresión, muy buenas propiedades ópticas, en particular el brillo, etc.

45 Dependiendo de las resinas particulares empleados y de las aplicaciones finales particulares deseadas, estas películas se pueden fabricar por medio de coextrusión, revestimiento por extrusión, y/o laminación de películas moldeadas preformadas, seguido por una orientación mono o biaxial, y, de manera opcional, por un paso de recocido o fijación por calor, o se pueden preparar por medio de la laminación de películas preformadas de las cuales por lo menos una parte ha sido orientada de manera mono o biaxial. En la mayoría de estos procesos, pero en particular cuando las películas se obtienen por medio de coextrusión seguida por orientación, capas adhesivas o unión, de manera típica a base de poliolefina, en particular, a base de polietileno o propileno, se emplean para incrementar la adhesión (también llamada "unión") entre las diversas capas.

50 El Documento de Patente EP312308A1 describe materiales laminados que comprenden una película a base de poliolefina unida a una lámina de metal (M) a través de una capa de unión de una resina de poliolefina modificada con ácido que contiene grupos carboxilo o anhídrido (B1). Otra película termoplástica (A1, A2), tal como una película de poliéster orientada de manera biaxial, se puede laminar de manera simultánea a la otra superficie de la lámina de metal. El material estratificado se puede usar en la formación de extremos de latas y cuerpos de latas, que se

pueden engatillar de manera doble juntos sin fibrilación del revestimiento a base de poliolefina.

Sin embargo, se ha encontrado que en el caso de estructuras orientadas, ya sea contraíbles por calor o fijadas por calor, la resistencia de unión entre una capa de poliéster o copoliéster de % de cristalinidad relativamente alto y una capa adhesiva convencional de este tipo algunas veces no es lo suficientemente alto como para evitar posibles problemas de delaminación.

Se ha encontrado, y esto es la esencia de la presente invención, que sin embargo es posible incrementar dicha unión por medio del posicionamiento entre la capa de poliéster o copoliéster de % de cristalinidad relativamente alto y la capa adhesiva a base de poliolefina adyacente, de una capa de un copoliéster que se caracteriza por un % de cristalinidad relativamente bajo.

## 10 Sumario de la invención

Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es una película orientada de múltiples capas que comprende por lo menos una capa (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad, como se evaluó por medio de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), mayor que 15, una capa adyacente (b) que comprende una o más resinas adhesivas a base de poliolefina, y una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad, evaluado por medio de DSC, menor que 15, posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de la capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a la capa (b).

La presencia de una capa (c) que comprende un copoliéster que se caracteriza por un % de cristalinidad relativamente bajo evitará la delaminación de la estructura orientada por lo general, lo cual incrementa de manera notable la unión entre las capas. Este incremento de la unión se puede obtener no sólo cuando la capa (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad relativamente bajo es una capa exterior de la estructura orientada por lo general, sino también cuando dicha capa (a) es una capa interior de la estructura orientada.

Sin embargo, en una forma de realización preferida de la presente invención, la capa (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad relativamente bajo es una capa exterior de la película orientada en general y la película puede comprender, y preferentemente no comprender capas adicionales tales como una segunda capa exterior (d) que comprende una resina sellable por calor, una capa central de barrera opcional (e), posibles capas de relleno (f) y capas adhesivas adicionales (g), si es necesario o si se desea, para unirse a las otras capas de la película.

La película está orientada de manera mono o, preferentemente, biaxial.

En una forma de realización, es una película termocontraíble y tiene una contracción libre a 120 °C de por lo menos 10% en cada dirección.

En otra forma de realización es una película de fijación por calor no contraíble con una contracción libre a 120 °C, que es  $\leq 5\%$ , preferentemente  $\leq 3\%$ , e incluso con mayor preferencia  $\leq 2\%$  en cada dirección.

Un segundo objeto de la presente invención es el uso de una película de acuerdo con el primer objeto en aplicaciones de envasado.

## Definiciones

Como se usa en la presente memoria, el término "película" se usa en un sentido genérico para incluir una banda de plástico, independientemente de si es película o lámina. De manera típica, las películas de y usadas en la presente invención tienen un espesor de 150  $\mu\text{m}$  o menor, preferentemente tienen un espesor de 120  $\mu\text{m}$  o menor, con mayor preferencia un espesor de 100  $\mu\text{m}$  o menor, aún con mayor preferencia un espesor de 75  $\mu\text{m}$  o menor y, sin embargo, aún con mayor preferencia, un espesor de 60  $\mu\text{m}$  o menor.

Como se usa en la presente memoria, la frase "capa exterior" se refiere a cualquier capa de película que tiene sólo una de sus superficies principales adherida directamente a otra capa de la película.

Como se usa en la presente memoria, las frases "capa interior", "capa intermedia", y "capa interna" se refieren a cualquier capa que tenga sus dos superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película.

Como se usa en la presente memoria, la frase "capa de adentro" cuando se refiere a un envase hecho por el uso de la película de múltiples capas de la invención se refiere a la capa exterior de la película que está más próxima al producto envasado, en relación con las otras capas de la misma.

Como se usa en la presente memoria, la frase "capa de afuera" cuando se refiere a un envase hecho por el uso de la película de múltiples capas de la invención se refiere a la capa exterior de la película que está más alejada del producto en relación con las otras capas de la misma.

Como se usa en la presente memoria, el término "centro", y la frase "capa central", se refiere a cualquier capa interna que preferentemente tiene una función distinta de servir como adhesivo o compatibilizador para adherir dos capas entre sí.

5 Como se usa en la presente memoria, las frases "capa de sellado", "capa de sellado", "capa de sellado térmico" y "capa sellante", se refieren a una capa exterior implicada en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de la misma u otra película, y/o a otro artículo que no es una película. Con respecto a los envases que sólo tienen sellados del tipo aleta, en contraposición a los sellos de tipo solapa, la frase "capa sellante" se refiere por lo general a la capa de adentro de un envase.

10 Como se usa en la presente memoria, la frase "dirección de la máquina", en la presente memoria abreviado "MD", se refiere a una dirección "a lo largo de la longitud" de la película, es decir, en la dirección de la película a medida que la película se forma durante la extrusión y/o el revestimiento.

Como se usa en la presente memoria, la frase "dirección transversal", en la presente memoria abreviado "TD", se refiere a una dirección a través de la película, perpendicular a la máquina o dirección longitudinal.

15 Como se usa en la presente memoria, las frases "relación de orientación" y "relación de estiramiento" se refieren al producto de la multiplicación de la extensión a la que el material de película plástica se expande en las dos direcciones perpendiculares entre sí, es decir, la dirección de la máquina y la dirección transversal.

20 Como se usa en la presente memoria, las frases "termocontraible", "contraído por calor", y similares, se refieren a la tendencia de la película a contraerse tras la aplicación de calor, es decir, a contraerse después de calentarse, de forma que el tamaño de la película disminuye mientras que la película está en un estado sin restricciones. Como se usa en la presente memoria, dicho término se refiere a películas con una contracción libre en por lo menos una dirección, como se mide por medio de la norma ASTM D 2732, de por lo menos 10% a 120 °C.

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

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

Como se usa en la presente memoria, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de por lo menos dos monómeros diferentes. El término "copolímero" incluye terpolímeros, co- o terpolímeros aleatorios, co- o terpolímeros de bloque, y co- o terpolímeros de injerto.

30 Como se usa en la presente memoria, la frase "polímero heterogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de una variación relativamente amplia en peso molecular y una variación relativamente amplia en distribución de composición, es decir, polímeros típicos preparados, por ejemplo, por el uso de catalizadores Ziegler-Natta convencionales en condiciones de catálisis heterogénea.

35 Como se usa en la presente memoria, la frase "polímero homogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de una distribución relativamente estrecha del peso molecular y una distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, en que los polímeros homogéneos exhiben una secuenciación relativamente uniforme de comonómeros dentro de una cadena, un reflejo de la distribución de secuencia en todas las cadenas, y una similitud de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución del peso molecular más estrecha. Además, los polímeros homogéneos se preparan de manera típica por el uso de metaloceno, u otros catalizadores de tipo de sitio único, en lugar de usar catalizadores de Ziegler Natta.

40 Como se usa en la presente memoria, el término "poliolefina" se refiere al polímero o copolímero resultante de la polimerización o copolimerización de monómeros de hidrocarburos alifáticos insaturados, lineales o cíclicos, lineales o ramificados, que pueden estar sustituidos o no sustituidos. De manera más específica, en el término poliolefina se incluyen los homopolímeros formadores de película de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico copolimerizable con la olefina, tales como monómeros de vinilo, y similares. Los ejemplos específicos incluyen homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, copolímero de propileno- $\alpha$ -olefina, copolímero de buteno- $\alpha$ -olefina, copolímero de etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado, (por ej., copolímeros de acrilato o metacrilato de etileno-alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), tal como, por ejemplo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico), resina ionomérica, polimetilpenteno, etc.

55 Como se usa en la presente memoria, la frase "copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina" es inclusivo de ambos materiales heterogéneos y homogéneos con una densidad por lo general en el intervalo de aproximadamente 0,880 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>. Todos estos materiales por lo general incluyen copolímeros de etileno con uno o

más comonómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefina  $C_4$  a  $C_{10}$  tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en los que las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadena lateral o estructuras reticuladas.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "modificado" es inclusivo de polímeros preparados por medio de la polimerización de los monómeros o comonómeros de los mismos con un ácido carboxílico insaturado, por ej., ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal de metal o similares; También es inclusivo de polímeros modificados obtenidos por medio de la incorporación en el homopolímero o copolímero, por medio de mezcla, o preferentemente por medio de injerto, de un ácido carboxílico insaturado, por  
10 ej., ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal de metal o similares.

Como se usa en la presente memoria, el término "adherido", como se aplica a capas de película, se refiere ampliamente a la adhesión de una primera capa a una segunda capa, ya sea con o sin un adhesivo, una capa de unión o cualquier otra capa entre ellas; la palabra "entre", como se aplica a una capa expresa que está entre otras dos capas especificadas, incluye tanto la adherencia directa de la capa sujeto a las otras dos capas entre las que  
15 está, así como también una falta de adherencia directa a cualquiera o ambas de las otras dos capas de la capa sujeto entre las que está, es decir, una o más capas adicionales se pueden imponer entre la capa sujeto y una o más de las capas entre la que está la capa sujeto. En contraste, como se usa en la presente memoria, la frase "adherido directamente" se define como la adhesión de la capa sujeto a la capa objeto, sin una capa de unión, adhesivo, u otra capa entre las mismas.

20 Como se usa en la presente memoria, "EVOH" se refiere a copolímero de etileno/alcohol vinílico. Un EVOH incluye copolímeros saponificados o hidrolizados de etileno/acetato de vinilo con un grado de hidrólisis preferentemente de por lo menos 50%, y con mayor preferencia, de por lo menos 85%. Preferentemente, un EVOH comprende de aproximadamente 28 a aproximadamente 48% en moles de etileno, con mayor preferencia, de aproximadamente 32 a aproximadamente 44% en moles de etileno.

25 Como se usa en la presente memoria, el término "poliamida" se refiere tanto a homopolímeros de poliamida como copolímeros de poliamida, también llamados copoliamidas.

Como se usa en la presente memoria, el término "copoliamida" por otra parte identifica el producto de poliamida construido a partir de por lo menos dos materiales de partida diferentes, es decir, lactamas, ácidos aminocarboxílicos, cantidades equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, en cualquier proporción; Por lo  
30 tanto, este término también abarca ter-poliamidas y, por lo general, multipoliamidas.

Como se usa en la presente memoria, los términos "proporción importante" y "proporción menor" cuando se refiere a una resina como componente de una capa, se refieren a una cantidad respectivamente mayor que 50% en peso o menor que 50% en peso de dicha resina calculada sobre el peso total de la capa.

35 Como se usa en la presente memoria con los términos "capa de poliolefina" o "capa de poliéster" se pretende hacer referencia a capas que comprenden una proporción importante de componentes de poliolefina o de poliéster, respectivamente.

### Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es una vista esquemática y ampliada de una sección de una película de acuerdo con una primera forma de realización preferida de la invención, que comprende 4 capas.

40 La Fig. 2 es una vista esquemática y ampliada de una sección de una película de acuerdo con una segunda forma de realización preferida de la invención, que comprende 5 capas.

La Fig. 3 es una vista esquemática y ampliada de una sección de una película de acuerdo con una tercera forma de realización preferida de la invención, que comprende 6 capas.

45 La Fig. 4 es una vista esquemática y ampliada de una sección de una película de acuerdo con una cuarta forma de realización preferida de la invención, que comprende 7 capas.

La Fig. 5 es una vista esquemática y ampliada de una sección de una película de acuerdo con una quinta forma de realización preferida de la invención, que comprende 8 capas.

### Descripción detallada de la invención

50 En la película orientada de acuerdo con la presente invención, preferentemente el % de cristalinidad de los poliésteres y/o copoliésteres de la capa (a) será mayor que 20, con mayor preferencia mayor que 22 e incluso con mayor preferencia mayor que 28.

Por otro lado el % de cristalinidad de los copoliésteres de la capa (c) preferentemente será menor que 12, con mayor preferencia menor que 10, e incluso con mayor preferencia menor que 8. Los copoliésteres más preferidos para la

capa (c) serán sustancialmente amorfos.

5 El % de cristalinidad de los poliésteres y copoliésteres adecuados para las capas (a) y (c), se evalúa por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), como se conoce en la técnica (véase, por ejemplo, el capítulo de DSC del Centro de Aprendizaje de Ciencias de Polímeros editado por el Departamento de Ciencias de Polímeros de la Universidad de Mississippi del Sur y disponible en Internet en la dirección <http://www.pslc.ws/mactest/dsc.htm>). Los homo- y copolímeros de poliéster que se pueden usar para la capa (a) de manera típica son homo- y copoliésteres formadores de película que contienen anillos.

10 Los poliésteres son polímeros que contienen grupos éster en su cadena principal obtenido de la reacción de un diol con un diácido. En los homopoliésteres sólo se emplea una especie de diol y de diácido, mientras que en los copoliésteres por lo menos se usa uno de los ácidos carboxílicos o de los dioles en combinación con por lo menos dos especies.

15 Los poliésteres adecuados para la capa (a) incluyen homopoliésteres, tales como tereftalato de (poli)etileno, 2,6-naftalato de (poli)etileno, tereftalato de (poli)1,2-propileno), 2,5-dimetil-tereftalato de (poli)etileno, tereftalato de (poli)butileno, isoftalato de (poli)etileno, 5-t-butil-isoftalato de (poli)etileno, 2,6-naftalato de (poli)butileno), y similares, homopolímeros, y copoliésteres donde el componente de diácido todavía se basa principalmente en diácidos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico sustituido con alquilo, ácido isoftálico sustituido con alquilo, ácido naftalénico, y los diácidos como, y donde el segundo diol o componente diácido de manera típica está presente en una proporción molar, sobre la cantidad molar total de diol o componente de diácido en el copoliéster, que es menor que 5%, y preferentemente menor que 3%.

20 Las resinas de homopoliéster y copoliéster adecuadas para la capa (a) se caracterizan de manera típica por una alta  $T_m$ , tal como una  $T_m$  mayor que 220 °C, y por lo general mayor que 230 °C. También de manera típica se caracterizan por una temperatura de ablandamiento de Vicat que es mayor que 110 °C, y por lo general mayor que 120 °C. El punto de ablandamiento de Vicat se evalúa por medio de la norma ASTM D1525.

25 Preferentemente, la capa (a) contendrá más de 70%, con mayor preferencia más de 80% e incluso con mayor preferencia más de 90%, calculado sobre la base del peso total de la capa, de resinas de poliéster y/o copoliéster, con un % de cristalinidad mayor que 15. En una forma de realización más preferida, dicha capa (a) consistirá en uno o más homo- y/o copoliésteres adecuados de manera opcional mezclados con hasta aproximadamente 10% de una mezcla madre que contiene aditivos convencionales, como se conoce en la técnica, dispersado en una matriz de (co)poliéster. Los aditivos adecuados para la capa (a) son, por ejemplo, agentes de nucleación (véase por ejemplo la Tabla 1 de la Revisión de Literatura por H. Zhou disponible en la dirección de internet [www.crd.ge.com](http://www.crd.ge.com) como 98CRD138). Una clase de agentes de nucleación preferidos en particular son los compuestos inorgánicos tales como talco, silicato, arcilla, dióxido de titanio, y similares. Estos compuestos se pueden usar en una cantidad de menos de 5% en peso, de manera típica en una cantidad de 1 a 2% en peso en el peso total de la capa. Otros agentes de nucleación preferidos son ciertos polímeros compatibles tales como fluoropolímeros (PTFE) y los polímeros de cristalización más rápida que se pueden mezclar con el poliéster de dicha capa (a) en una cantidad de hasta, por ej., de 5 a 8% en peso.

La capa adhesiva (b) comprenderá una o más poliolefinas modificadas, de manera opcional mezcladas con una o más poliolefinas.

40 La capa adhesiva (b) por lo general comprenderá uno o más homo- o copolímeros de etileno o propileno que contienen grupos polares que pueden ser parte de la cadena principal del polímero o ser injertados sobre la misma. Los polímeros típicos que se emplean para la capa (b) de este modo incluyen copolímeros de etileno-ácido insaturado, copolímeros de etileno-éster insaturado, polietileno modificado, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina modificados, copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados, copolímeros de etileno- (met)acrilato de alquilo modificados, copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico modificados, copolímero de etileno-propileno modificado, copolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefina modificados, y mezclas de los mismos.

45 Preferentemente la capa (b) comprenderá uno o más polímeros seleccionados de polietileno modificado con anhídrido o ácido carboxílico, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-propileno modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefina modificados con anhídrido, y similares.

50 Con mayor preferencia la capa (b) comprenderá uno o más polímeros seleccionados de polietileno modificado con anhídrido o ácido carboxílico, copolímeros heterogéneos de etileno- $\alpha$ -olefina modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acrilato de metilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico modificados con anhídrido, copolímeros de etileno-propileno

modificados con anhídrido, y copolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefina modificados con anhídrido.

5 Los copoliésteres adecuados para la capa (c) son copoliésteres que contienen anillos, y, en particular copoliésteres aleatorios, es decir, aquellos copolímeros donde los diversos componentes se incorporan al azar en la cadena de copoliéster, copoliésteres alternados o con patrones, es decir, los copoliésteres cuyas unidades constituyentes están en un patrón regular de sucesión a lo largo de las cadenas moleculares, o copoliésteres en bloque o segmentados. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que se pueden incluir en las resinas de copoliéster adecuadas para la capa (c) son ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,5-dimetil-tereftálico, 5-t-butil-isoftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido difenil éter-dicarboxílico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, y ácidos similares. Los ejemplos de dioles son etilenglicol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexano-diol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, y similares.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida los copoliésteres para la capa (c) se seleccionan entre los copoliésteres glicolizados, es decir, copolímeros donde hay un único ácido carboxílico y más de un diol. Entre los copoliésteres glicolizados se prefiere en particular PETG, es decir, ésteres de copolímeros en los que el componente de ácido carboxílico es ácido tereftálico y además del etilenglicol otros glicoles se incorporan como el componente diol, tales como 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,4-butanodiol, etc. Por lo general, la proporción molar del segundo diol de los productos de PETG es mayor que 5%.

15 Las resinas de copoliéster adecuadas para la capa (c) de manera típica se caracterizan por cualquier  $T_m$  no detectable o por una  $T_m$  menor que 200 °C, por lo general menor que 190 °C. Además, de manera típica se caracterizan por un punto de ablandamiento de Vicat menor que 110 °C, por lo general menor que 100 °C.

20 Las  $T_g$  del de los poliésteres formadores de película usados para las capas (a) y (c) preferentemente está por debajo de 130 °C, con el fin de permitir la orientación de la estructura extruida a temperaturas convencionales. Preferentemente, dicha  $T_g$  estará por debajo de 110 °C, con mayor preferencia por debajo de 100 °C, e incluso con mayor preferencia por debajo de 90 °C.

25 La capa (c) contendrá una proporción importante de uno o más copoliésteres. Preferentemente comprenderá más de 70%, con mayor preferencia más de 80% e incluso con mayor preferencia más de 90%, calculado sobre la base del peso total de la capa, de uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15.

30 Se ha encontrado que un espesor de 1 a 2  $\mu\text{m}$  para la capa (c) es suficiente para mejorar notablemente el enlace entre la capa de (co)poliéster (a) y la capa adhesiva (b). Por lo tanto, de manera típica la capa (c) tendrá un espesor de aproximadamente 1 a aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . La capa (c) también puede ser más gruesa, pero esto no incrementará aún más la unión entre la capa de (co)poliéster (a) y la capa adhesiva (b).

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, la capa de (co)poliéster (a) es una primera capa exterior de la película total y la película también comprende una segunda capa sellable por calor exterior (d).

35 Por lo tanto, un objeto específico adicional de la presente invención es una película orientada de múltiples capas que comprende por lo menos una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una capa adhesiva interior adyacente (a) que comprende uno o más polímeros a base de etileno o propileno que contienen grupos polares, en la que una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15, está posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de la capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a la capa (b), y una segunda capa exterior (d) de una poliolefina sellable por calor.

40 El espesor de la capa exterior de (co)poliéster (a) de manera típica será hasta aproximadamente 45% del espesor de la estructura total, preferentemente hasta aproximadamente 40%, con mayor preferencia hasta aproximadamente 35% del espesor total. Preferentemente, el espesor de dicha primera capa exterior (a) estará comprendido entre aproximadamente 8 y aproximadamente 40%, y con mayor preferencia entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35%, del espesor total de la película.

45 La segunda capa exterior sellable por calor (d) preferentemente comprenderá polímeros seleccionados de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno copolímeros, homopolímeros de propileno y copolímeros de propileno.

50 Los homo- y copolímeros de etileno adecuados para la segunda capa exterior sellable por calor (d) se seleccionan del grupo que consiste en homopolímeros de etileno (polietileno), copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina heterogéneos u homogéneos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo ( $C_1$ - $C_4$ ) o copolímeros de metacrilato, tales como copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-acrilato de butilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo y copolímeros de etileno-metacrilato de metilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, y mezclas de los mismos en cualquier proporción.

- Los homo- y copolímeros de etileno preferidos para dicha segunda capa exterior son, por ej., polietileno que tiene una densidad de aproximadamente 0,900 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,950 g/cm<sup>3</sup>, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina heterogéneos y homogéneos que tienen una densidad de aproximadamente 0,880 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>, con mayor preferencia de aproximadamente 0,885 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup>, aún con mayor preferencia de aproximadamente 0,890 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y copolímeros de etileno-acetato de vinilo que comprenden de aproximadamente 3 a aproximadamente 28%, preferentemente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20%, con mayor preferencia, de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 18% de comonómero de acetato de vinilo, y mezclas de los mismos.
- Los homo- y copolímeros de etileno aún más preferidos para dicha segunda capa exterior se seleccionan del grupo que consiste en copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina heterogéneos que tiene una densidad de aproximadamente 0,890 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup>, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina homogéneos que tienen una densidad de aproximadamente 0,890 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,925 g/cm<sup>3</sup>, copolímeros de etileno-acetato de vinilo que comprenden de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 18% de comonómero de acetato de vinilo, y mezclas de los mismos.
- En una forma de realización de este aspecto específico, dicha segunda capa exterior (d) comprende una mezcla de por lo menos dos copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina diferentes, con una densidad de aproximadamente 0,890 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, con mayor preferencia una mezcla de un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina homogéneo y heterogéneo, de manera opcional mezclado con copolímero de etileno-acetato de vinilo.
- Preferentemente, los homo- o copolímeros de etileno para dicha segunda capa exterior (d) tienen un índice de fusión de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 g/10 min, con mayor preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 g/10 min, aún con mayor preferencia de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 7 g/10 min, aún con mayor preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 g/10 min (medido por medio de la norma ASTM D1238 a 190 °C, 2,16 kg).
- Los homo- y copolímeros de propileno adecuados para dicha segunda capa exterior (d) se seleccionan del grupo que consiste en homopolímeros de propileno (polipropileno), cristalino o altamente amorfo (es decir, un polipropileno con una fracción cristalina de no más de aproximadamente 10% en peso), y copolímeros de propileno con hasta 50% en peso, preferentemente hasta 35% en peso, de etileno y/o una (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)- $\alpha$ -olefina, y mezclas de los mismos en cualquier proporción.
- Los homo- y copolímeros de propileno preferidos para dicha segunda capa exterior (d) son, por ej., polipropileno, y copolímeros de propileno con hasta 35% en peso, de etileno y/o buteno-1, penteno-1, o hexeno-1, y mezclas de los mismos en cualquier proporción.
- Los homo- y copolímeros de propileno aún más preferidos para dicha segunda capa exterior (d) se seleccionan del grupo que consiste en polipropileno altamente amorfo, copolímeros de propileno-etileno con un contenido de etileno menor que aproximadamente 25% en peso, con mayor preferencia menor que aproximadamente 15% en peso y aún con mayor preferencia menor que aproximadamente 12% en peso, copolímeros propileno-etileno-buteno y copolímeros de propileno-buteno-etileno con un contenido total de etileno y buteno menor que aproximadamente 40% en peso., preferentemente menor que aproximadamente 30% en peso, e incluso con mayor preferencia menor que aproximadamente 20% en peso.
- Preferentemente, los homo- o copolímeros de propileno para dicha segunda capa exterior (d) tienen un índice de fusión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 g/10 min, con mayor preferencia de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 12 g/10 min, aún con mayor preferencia de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 g/10 min (medido por medio de la norma ASTM D1238 a 230 °C, 2,16 kg).
- Dicha segunda capa exterior (d) también puede contener una mezcla de uno o más homo- y/o copolímeros de etileno con uno o más homo- y/o copolímeros de propileno, en cualquier proporción. También puede comprender una mezcla de una proporción importante de uno o más polímeros del grupo de homo- y copolímeros de etileno y homo- y copolímeros de propileno, con una proporción menor de uno o más de otros poliolefinas o poliolefinas modificadas, tales como homopolímeros de polibuteno, copolímeros de buteno-(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)- $\alpha$ -olefina, ionómeros, copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina injertados con anhídrido, copolímeros de etileno-acetato de vinilo injertados con anhídrido, homopolímero de propileno injertados con anhídrido, copolímeros de etileno-acetato de vinilo modificados con caucho, y similares.
- Dichos polímeros adicionales se pueden mezclar con los polímeros básicos de dicha segunda capa exterior (d) en una cantidad que de manera típica es hasta aproximadamente 40% en peso, preferentemente hasta aproximadamente 30% en peso, con mayor preferencia hasta aproximadamente 20% en peso, y aún con mayor preferencia hasta aproximadamente 10% en peso.
- Sin embargo, en una forma de realización preferida dicha segunda capa exterior (d) consistirá esencialmente en uno o más polímeros seleccionados del grupo de homo- y copolímeros de etileno, y homo- y copolímeros de propileno.
- El espesor de dicha segunda capa exterior (d) por lo general es mayor que aproximadamente 10% del espesor total

de la estructura, preferentemente mayor que aproximadamente 15% e incluso con mayor preferencia mayor que aproximadamente 20%, de manera típica está comprendido entre aproximadamente 20 y aproximadamente 60%, preferentemente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 50% del espesor total de la película.

5 En una forma de realización preferida adicional, la película de acuerdo con la presente invención también contiene una capa central (e), que actúa como una capa de barrera de gas, que comprende un polímero de barrera de gas.

10 Por consiguiente, un objeto más específico de la presente invención es una película orientada de múltiples capas que comprende por lo menos una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una capa adhesiva interior adyacente (b) que comprende uno o más polímeros a base de etileno o propileno que contienen grupos polares, en la que una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15, está posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de la capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a la capa (b), una segunda capa de poliolefina sellable por calor exterior (d) y una capa central de barrera de gas (e).

15 Los ejemplos de polímeros de barrera de gas que se pueden emplear de manera adecuada para la capa de barrera de gas (e) son EVOH, PVDC, poliamidas, y mezclas de EVOH con poliamidas. Sin embargo, preferentemente la capa de barrera de gas (e) comprenderá EVOH y/o poliamidas y con mayor preferencia dicha capa de barrera comprenderá EVOH de manera opcional mezclado con una cantidad menor de uno o más componentes de poliamida.

20 En particular, dicha capa central comprenderá por lo menos 70%, aún con mayor preferencia por lo menos 80%, y aún todavía con mayor preferencia por lo menos 90% en peso de un solo EVOH o una mezcla de dos o más EVOH. Los ejemplos de EVOH que bien pueden ser empleados en la producción de películas de acuerdo con la presente invención son EVAL™ EC F151A o EVAL™ EC F101A, comercializado por Marubeni. El posible complemento al 100% en dicha capa central de barrera de gas de manera típica se hace de una o más poliamidas, o ya sea alifáticas o aromáticas, tales como aquéllos comúnmente indicados como nylon 6, nylon 66, nylon 6/66, nylon 12, nylon 6, 12, 25 nylon 6I/6T, nylon MXD6/MXDI, y similares. En tal caso, una poliamida preferida es nylon 6/12, un copolímero de caprolactama con lauro lactama, tal como GRILON™ CF 6S o GRILON™ W8361 fabricados por el EMS, MXD6/MXDI una copoliámda con unidades de metaxililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico, tal como GRILON™ FE458 fabricado por EMS o una multipoliámda con monómeros a partir de hexametildiamina, metaxililendiamina, ácido adípico y ácido sebáico, tales como XE3569 GRILON™ fabricado por EMS. Sin embargo pueden estar presentes otros plastificantes y/u otras resinas compatibles con EVOH, como se conoce en la técnica, además de o como alternativa a la poliamida.

30 De manera alternativa, el posible complemento al 100% en dicha capa central de barrera de gas puede estar hecho de uno o más plastificantes de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, los dioles de bajo peso molecular o trioles, por ej., 1,2-propanodiol, butanodiol, propanotriol o pentanodiol que son conocidos por incrementar la capacidad de estiramiento de las resinas de EVOH.

35 Todavía de manera alternativa, el posible complemento al 100% se puede hacer por mezclas de poliamidas con plastificantes de bajo peso molecular.

40 El espesor de dicha capa de barrera dependerá de las propiedades de barrera deseadas para la película final. Más en particular, su espesor se fijará con el fin de proporcionar la película global de múltiples capas con la Tasa de Transferencia de Oxígeno (OTR, por su sigla en inglés) deseada (evaluada siguiendo el método descrito en la norma ASTM D-3985 y por el uso de un instrumento OX-TRAN por Mocon). Para películas de alta barrera de gas por lo general se requiere una OTR menor que 50, preferentemente menor que 10, e incluso con mayor preferencia menor que 5 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d.atm, cuando se mide a 23 °C y 0% de humedad relativa. De manera típica, cuando se emplea EVOH como material de barrera de gas, de manera opcional mezclado con hasta un 20% en peso de una poliamida, esto 45 se consigue con capas de barrera de 2 a 6 µm de espesor. Sin embargo, se pueden emplear capas que contienen EVOH más gruesas o más delgadas dependiendo de las propiedades de barrera requeridas y de la composición particular de dicha capa que contiene EVOH.

50 La película puede contener capas centrales adicionales, tales como capas "de relleno" o capas "estructurales" (f), es decir, capas que se pueden usar para mejorar el abuso o la resistencia a la perforación de la película o simplemente para proporcionar el espesor deseado, las capas de "contracción", es decir capas que se pueden añadir para mejorar las propiedades de contracción de la película final, cuando se desea una película termocontráctil, y/o capas "de asistencia al sellado", es decir, capas interiores que se adhieren directamente a la segunda capa exterior (d) y favorecen la capacidad de sellado por calor de la película (como se describe por ejemplo en US-A-6.682.825 o en la Patente US-A-6.063.462), que son capas de poliolefina. Los polímeros adecuados para cualquiera de estas capas son en particular homo- y copolímeros de etileno, por ej., polietileno de baja densidad, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietileno lineales de baja densidad y polietileno lineales de muy baja densidad. El espesor de estas capas adicionales, si las hay, dependerá principalmente del espesor general deseado para la película.

Se pueden usar capas de unión adicionales (g), que pueden ser iguales o diferentes de la capa adhesiva (b) cuando

una o más capas centrales están presentes, para adherir mejor dichas capas a las adyacentes. El espesor de las capas de unión (g), así como también el espesor de la capa adhesiva (b) se mantiene por lo general tan bajo como sea posible en vista de los altos costos de estas resinas. Normalmente será de aproximadamente 1, preferentemente de aproximadamente 2, a aproximadamente 10, preferentemente de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ . Si bien las capas más finas de 1  $\mu\text{m}$  por lo general no son suficientes para proporcionar la adherencia deseada, las capas de unión más gruesas que 10  $\mu\text{m}$  bien pueden ser empleadas, pero sin proporcionar un incremento adicional en las propiedades de unión.

En una forma de realización preferida de la presente invención, la película tiene cuatro capas con una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables, una capa adhesiva (b) entre la segunda capa exterior (d) y la primera capa exterior (a), y una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15, posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de la capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a la capa (b).

En otra forma de realización preferida de la presente invención, la película tiene cinco capas con una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables, una capa central de relleno (f), tales como una capa de asistencia al sellado, adherida directamente a la segunda capa exterior (d), una capa adhesiva (b) entre la capa central de relleno (f) y la primera capa exterior (a), y una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15 posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de dicha capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a dicha capa adhesiva (b).

En todavía otra forma de realización preferida de la presente invención, la película tiene seis capas, con una primera capa exterior (A) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables, una capa central que contiene EVOH (e), una capa adhesiva (b) entre dicha capa central de barrera de gas (e) y la primera capa exterior (a), una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15 posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de dicha capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a dicha capa adhesiva (b), y una capa de unión (g) entre la capa central de barrera de gas (e) y la segunda capa exterior (d).

En todavía otra forma de realización preferida de la presente invención, la película tiene siete capas, con una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables, una capa central que contiene EVOH (e), una capa central de poliamida (f) entre la capa central de barrera de gas (e) y la primera capa exterior (a), adherida directamente a la capa de barrera de gas (e), una capa adhesiva (b) entre dicha capa de poliamida (f) y la primera capa exterior (a), una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15 posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de dicha capa (c) quede adherida directamente a la capa (a) y la otra quede adherida directamente a dicha capa adhesiva (b), y una capa de unión (g) entre la capa central de barrera de gas (e) y la segunda capa exterior (d).

En todavía otra forma de realización preferida, la película tiene ocho capas con una primera capa exterior (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad mayor que 15, una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables, una capa central que contiene EVOH (e), dos capas de poliamida (f y f), una adherida directamente a cada lado de la capa central de barrera de gas (e), una capa adhesiva (b) entre la primera capa exterior (a) y una de las capas de poliamida (f), una capa de unión (g) entre la otra capa de poliamida (f) y la segunda capa exterior (d) y una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres que se caracterizan por un % de cristalinidad menor que 15, posicionada entre las capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de dicha capa (c) quede adherida directamente a la capa de poliéster (a) y la otra quede adherida directamente a dicha capa adhesiva (b).

En todas las capas de la película, no sólo en las capas exteriores (a) y (d), los componentes poliméricos pueden contener cantidades apropiadas de aditivos normalmente incluidos en tales composiciones. Estos incluyen agentes de deslizamiento y antibloqueo tales como talco, ceras, sílice, y similares, antioxidantes, cargas, pigmentos y colorantes, inhibidores de reticulación, potenciadores de reticulación, absorbentes de UV, agentes antiestáticos, agentes o composiciones antiniebla, y aditivos similares conocidos por aquéllos con experiencia en la técnica de películas de envasado.

Preferentemente, la película de la presente invención tiene un espesor total de aproximadamente 10 a aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia, de aproximadamente 12 a aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , y, aún con mayor preferencia, de aproximadamente 14 a aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

La película de acuerdo con la presente invención se obtiene por medio de coextrusión seguida por orientación y, posiblemente, recocido o fijado por calor. Si bien la extrusión a través de un troquel redondo y la orientación a través de una burbuja atrapada es posible, preferentemente la película de la presente invención se obtiene por medio de extrusión en fusión de los polímeros o mezclas de polímeros usados para cada capa a través de un troquel plana, el enfriamiento rápido de la lámina de múltiples capas que sale del troquel de extrusión por medio de un rodillo de enfriamiento, la irradiación, de manera opcional, de la lámina moldeada obtenida de este modo para obtener la reticulación, el recalentado de esta cinta plana a la temperatura de orientación seleccionada de manera conveniente y el estiramiento, preferentemente biaxial, de la cinta calentada en una relación de estiramiento de por lo menos 2:1 en cada dirección, por un aparato tensor, de manera opcional, la estabilización de la película orientada obtenida por medio de un paso de recocido o fijación por calor y finalmente el enfriamiento de la película orientada de múltiples capas obtenida de este modo.

El proceso preferido para la fabricación de las películas de acuerdo con la presente invención implica la alimentación de los extrusores con las perlas de polímero o de mezclas de polímeros sólidos para las diversas capas, la fusión de las perlas de polímero en las extrusoras y después remitir las resinas fundidas de las capas en un troquel de extrusión plano en el que se combinan para dar la secuencia deseada. La cinta obtenida, que preferentemente es de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 2 mm de espesor, se enfría a continuación, ya sea por medio de un rodillo de enfriamiento, de manera típica con la ayuda de una cuchilla de aire o un sistema electrostático de sujeción para mantener la lámina en contacto con el rodillo de enfriamiento, o por el uso de un cuchillo de líquido como se describe en la Patente WO-A-95/26867, donde una capa continua y sustancialmente uniforme de agua o de cualquier otro líquido de refrigeración fluye sobre la superficie de la lámina que no contacta con el rodillo de enfriamiento. Sin embargo, se puede emplear cualquier otro medio conocido para el enfriamiento de la banda moldeada. La lámina enfriada se alimenta entonces de manera opcional a través de una unidad de irradiación, que de manera típica comprende una bóveda de irradiación rodeada por un blindaje. La lámina plana de hecho puede ser irradiada con electrones de alta energía (es decir, radiación ionizante) desde un acelerador transformador de núcleo de hierro. La irradiación se lleva a cabo para inducir la reticulación. La lámina plana preferentemente se guía a través de la bóveda de irradiación en los rodillos. De este modo, por medio de la combinación adecuada del número de rodillos y la trayectoria de la banda en movimiento dentro de la unidad de irradiación es posible obtener más de una exposición de la lámina a la radiación ionizante. En una forma de realización, la lámina se irradia a un nivel de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 kGy, preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 kGy, y con mayor preferencia de aproximadamente 20 a aproximadamente 120 kGy, en el que la cantidad más preferida de radiación depende de los polímeros empleados y el uso final de la película. Si bien la irradiación preferentemente se lleva a cabo en la lámina moldeada extruida justo antes de la orientación, como se describió con anterioridad, también se podría llevar a cabo, de manera alternativa o adicional, durante o después de la orientación.

La cinta irradiada de manera opcional se alimenta entonces a la zona de precalentamiento de un aparato tensor simultáneo, con o sin un paso previo a través de un horno calentado por IR. La temperatura del horno en dicha zona de precalentamiento, la longitud del mismo y el tiempo pasado por la banda que se desplaza en dicha zona (es decir, la velocidad de la banda) se pueden variar de manera conveniente con el fin de llevar la lámina hasta la temperatura deseada para la orientación biaxial. En una forma de realización preferida la temperatura de orientación está comprendida entre aproximadamente 90 °C y aproximadamente 140 °C y la temperatura de la zona de precalentamiento se mantiene entre aproximadamente 90 °C y aproximadamente 150 °C. En dicha zona de precalentamiento de la lámina se recorta pero aún no se estira. A partir de entonces, la lámina caliente, irradiada de manera opcional, y recortada resultante se dirige a la zona de estiramiento del tensor simultáneo. Se puede usar cualquier medio de estiramiento simultáneo en dicha zona. Sin embargo, preferentemente, los clips son propulsados a través de los bucles opuestos del bastidor del tensor por medio de un motor sincrónico lineal. Una línea adecuada para estiramiento simultáneo con la tecnología de motor lineal ha sido diseñado por Brückner GmbH y se anuncia como la línea LISIM®. Una línea alternativa para el estiramiento simultáneo de la cinta plana extruida es la línea MESIM®, basada en un pantógrafo, equipada con dos monorraíles separados en cada lado de la unidad de orientación. La configuración del tensor se puede variar dependiendo de las relaciones de estiramiento deseadas. Las relaciones de estiramiento que se aplican en dicho proceso por lo general están comprendidas entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 5:1 para el estiramiento MD y entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 5:1 para el estiramiento TD. Sin embargo, preferentemente se aplican relaciones de estiramiento más altas que 2,5:1 en ambas direcciones, en la que son más preferidos las relaciones de estiramiento más altas que 3:1 en ambas direcciones. La temperatura en la zona de estiramiento se mantiene cerca de la temperatura de orientación seleccionada. La película estirada se transfiere a continuación en una zona que, dependiendo de si se desea una película termocontraíble o no contraíble, puede ser una zona de relajación/recocido o fijado por calor, se calienta a una temperatura de aproximadamente 70 a 120 °C, o 130 a 170 °C respectivamente. Luego de dicho paso de recocido o fijado por calor la película se transfiere a una zona de enfriamiento donde por lo general aire, ya sea enfriado o mantenido a temperatura ambiente, se emplea para enfriar la película. Por lo tanto, la temperatura de dicha zona de enfriamiento de manera típica está comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 °C. Al final de la línea, los bordes de la película, que estaban agarrados por clips y no se han orientado, se recortan y la película termocontraíble o termoendurecible orientada de manera biaxial obtenida, luego se enrolla, con o sin corte previo de la banda de película a la anchura adecuada.

5 La película orientada de manera biaxial de la presente invención, cuando es termocontraible, puede tener una contracción libre total (contracción en MD + contracción en TD), a 120 °C, de aproximadamente 20 a aproximadamente 140 por ciento, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 130 por ciento, con mayor preferencia de aproximadamente 40 a aproximadamente 120 por ciento, aún con mayor preferencia de aproximadamente 50 a aproximadamente 110 por ciento, y aún con mayor preferencia de aproximadamente 60 a aproximadamente 100 por ciento.

La película orientada de manera biaxial de la presente invención, cuando está termoendurecida, tendrá una contracción libre total, a 120 °C, menor que 15 por ciento, preferentemente menor que 10 por ciento, con mayor preferencia menor que 8, y aún con mayor preferencia menor que 6 %.

10 La película obtenida se puede someter entonces a un tratamiento de descarga corona para mejorar las características de receptividad de impresión de la superficie de la película. La película obtenida también se puede revestir o pulverizar con, por ej., una composición antiniebla, con o sin un aglutinante para incorporar el aditivo antiniebla en la película; un humo líquido; una composición de transmisión de aroma; una composición antibacteriana o antimoho; etc., como se conoce en el campo.

15 La invención se ilustra de manera adicional por medio de los siguientes ejemplos, que se proporcionan con el propósito de representación, y no se han de interpretar como limitantes del alcance de la invención.

### Ejemplo 1

20 Una película de seis capas, de 35 µm de espesor termocontraible con la siguiente disposición de capas (d)/(g)/(e)/(b)/(c)/(a) donde las resinas usadas para las diferentes capas y el espesor de cada capa se presentan a continuación, se ha producido por medio de coextrusión a través de un troquel plano y luego se orientó en una línea de bastidor de tensor simultánea en las siguientes relaciones de orientación: MD 3,5:1 y TD 3,8:1.

25 (a) copolímero cristizable de tereftalato de (poli)etileno (PET9921W disponible comercialmente de Vordian) con un % de cristalinidad, evaluado por medio de DSC de 28, una Tm de 240 °C, y un punto de ablandamiento de Vicat de 140 °C, que contiene 5% en peso de una mezcla madre basada en PET que contiene agentes de deslizamiento y antibloqueo (11.5 µm);

(b) copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina homogéneo con un  $d = 0,905 \text{ g/cm}^3$  y un MFI = 1,3 g/10', modificado con anhídrido maleico (ADMER™ AT2146E de Mitsui) (3 µm);

(c) PETG con un % de cristalinidad, evaluado por medio de DSC, de menos de 5, una Tm no detectable, y un punto de ablandamiento de Vicat menor que 90 °C (Estar 6763 de Eastman) (2 µm);

30 (d) copolímero de etileno-octeno homogénea con una densidad de 0,902 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 1,0 g/10 min (Affinity™ PL1845G por Dow) que contiene 10% en peso de una mezcla madre basada en copolímero de etileno-acetato de vinilo (3,5% de contenido de acetato de vinilo) que contiene agentes de deslizamiento (3% en peso) y antibloqueo (0,9% en peso.) (13 µm);

(e) copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) (Soarnol A4412 por Nippon Gohsei) (2,5 µm);

35 (g) copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina homogéneo con una  $d = 0,905 \text{ g/cm}^3$  y un MFI = 1,3 g/10', modificado con anhídrido maleico (AT2146E ADMER™ por Mitsui) (3 µm).

40 Las siguientes temperaturas de orientación se usaron en la fabricación de la película: 105 °C (precalentamiento), 95 °C (estiramiento) y 100 °C (recocido). La película obtenida tenía una contracción libre a 120 °C de 20% (LS) y 20% (TS). La unión, es decir, la carga necesaria para separar dos capas de una estructura en una muestra delaminada de manera parcial, 25 mm de ancho y 100 mm de largo, se midió por medio de un medidor de tracción Instron de acuerdo con la norma ASTM F904. Mientras que las capas (a) y (c) no pudieron ser delaminadas, la resistencia de unión entre las capas (b) y (c) fue de 500 g/in.

### Ejemplo 2

45 La misma estructura obtenida con anterioridad se fijó por calor al llevar a cabo el paso de recocido a 190 °C en lugar de 100 °C. La película no mostró ningún comportamiento de contracción a 120 °C. La resistencia de unión probada entre las capas (b) y (c) fue como en el Ejemplo 1 y también en este caso la capa (c) no pudo ser delaminada de la capa (a).

### Ejemplo Comparativo 3

50 Una película que difiere de la del Ejemplo 1 por la ausencia de la capa (c) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La resistencia de unión entre las capas (a) y (b), probada por el mismo método descrito en el Ejemplo 1, fue de 200 g/in.

### Ejemplo Comparativo 4

Una película que difiere de la del Ejemplo 2 por la ausencia de la capa (c) se preparó siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. La resistencia de unión entre las capas (a) y (b), probada por el mismo método descrito en el Ejemplo 1, mostró ser 200 g/in.

5 Varias otras resinas se usan en una estructura de cinco capas de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4 como capas de unión (b): un copolímero de EVA modificado con anhídrido maleico (Orevac® 18211 por Arkema), un terpolímero de etileno-acetato de vinilo-anhídrido maleico (Orevac® 9318 por Arkema), y un polietileno injertado con anhídrido maleico (Admer® NF911E por Mitsui Chemicals), pero en ninguno de estos casos se obtuvo una resistencia de unión mayor que 200 g/in.

10 Las películas obtenidas de acuerdo con la presente invención se pueden usar en el envasado de productos alimenticios y no alimenticios como se conoce en la técnica. Para este propósito se pueden usar como tales en la forma de una película o laminado y, ya sea envuelta alrededor del producto o se pueden emplear como una tapa para cualquier recipiente adecuado tal como una bandeja, o pueden ser convertidos primero en recipientes flexibles, tales como bolsas o saquitos, por medio de técnicas convencionales muy conocidas para aquéllos con experiencia en la técnica. También se pueden acoplar una o varias capas a otras películas u hojas para obtener un material de  
15 envasado de rendimiento mejorado. El uso de estructuras con una resistencia de unión superior, desprovista de cualquier problema de delaminación, hace mejorar el nivel de hermeticidad del envase obtenido con la película. En particular, el nivel de hermeticidad medido sustancialmente de acuerdo con la norma ASTM 3078-84 por medio de un instrumento Dopak de un paquete obtenido al usar la película del Ejemplo 2 y al sellarla en un proceso HFFS, fue de 0,7 a 0,8 bar, mientras que el nivel de hermeticidad medido con el mismo tipo de paquete obtenido con la película  
20 del Ejemplo Comparativo 4, fue de 0,4 0,5 bar.

En una forma de realización más preferida, las películas no contraíbles por calor orientadas de manera biaxial de la presente invención se pueden emplear de manera conveniente en todos aquellos procesos que realmente usan láminas de poliéster orientadas de manera biaxial (BO-PET) o poliamida orientada de manera biaxial (BO-PA) laminada por pegamento a una película de barrera opcionalmente sellable por calor. Si bien el rendimiento de las  
25 películas de la presente invención en estos procesos de envasado es por lo menos comparable al obtenido con los laminados convencionales, debido a la notable rigidez de las películas de la presente invención, el proceso para la fabricación de los mismos es mucho más fácil y mucho más conveniente dado que se puede evitar cualquier paso de laminación, así como también el uso de cualquier pegamento y disolvente involucrado en el mismo y al mismo tiempo la ausencia de cualquier problema de delaminación se asegura el nivel de hermeticidad requerido o deseado.

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película orientada de múltiples capas que comprende por lo menos una capa (a) que comprende uno o más poliésteres y/o copoliésteres **caracterizada porque** tiene un % de cristalinidad mayor que 15, una capa (b) que comprende una o más resinas adhesivas a base de poliolefina modificada, y una capa (c) que comprende uno o más copoliésteres **caracterizada porque** tiene un % de cristalinidad menor que 15, posicionada entre dichas dos capas (a) y (b) de forma que una de las dos superficies principales de la capa (c) se adhiere directamente a la capa (a) y la otra se adhiere directamente a la capa (b), en la que dichas capas (a), (b), y (c) son coextruidas.
- 10 2. La película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1, que está orientada de manera biaxial.
3. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (a) es una capa exterior de la película.
- 15 4. La película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 3, que además comprende una segunda capa exterior (d) que comprende una o más poliolefinas termosellables.
5. La película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 4 que además comprende una capa central como barrera de gases (e).
- 20 6. La película orientada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el % de cristalinidad de los (co)poliésteres empleados para la capa (a) es mayor que 20, preferentemente mayor que 22 y con mayor preferencia mayor que 25.
7. La película orientada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el % de cristalinidad de los copoliésteres empleados para la capa (c) es menor que 12, preferentemente menor que 10, y con mayor preferencia menor que 8.
- 25 8. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las resinas de homopolíéster y/o copoliéster de la capa (a) tienen una Tm mayor que 220 °C, y preferentemente mayor que 230 °C.
9. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las resinas de homopolíéster y/o copoliéster de la capa (a) tienen una temperatura de ablandamiento de Vicat que es mayor que 110 °C, y preferentemente mayor que 120 °C.
- 30 10. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las resinas de copoliéster de la capa (c) no tienen una Tm detectable o una Tm menor que 200 °C, preferentemente menor que 190 °C.
11. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las resinas de copoliéster de la capa (e) tienen un punto de ablandamiento de Vicat menor que 110 °C, preferentemente menor que 100 °C.
- 35 12. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es termocontraíble.
13. La película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, que es termoendurecible.

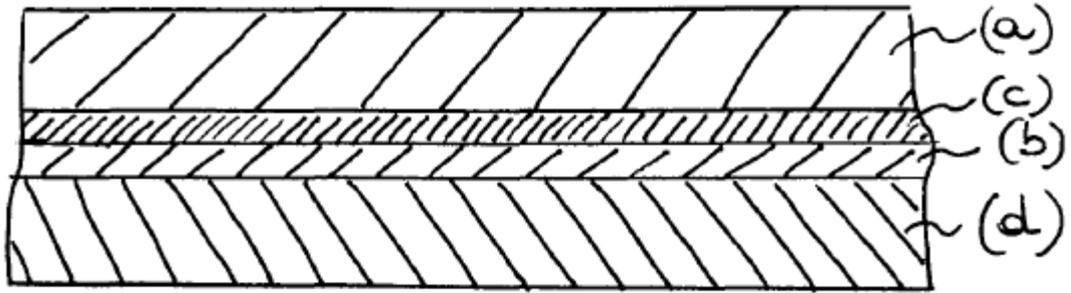


Fig. 1

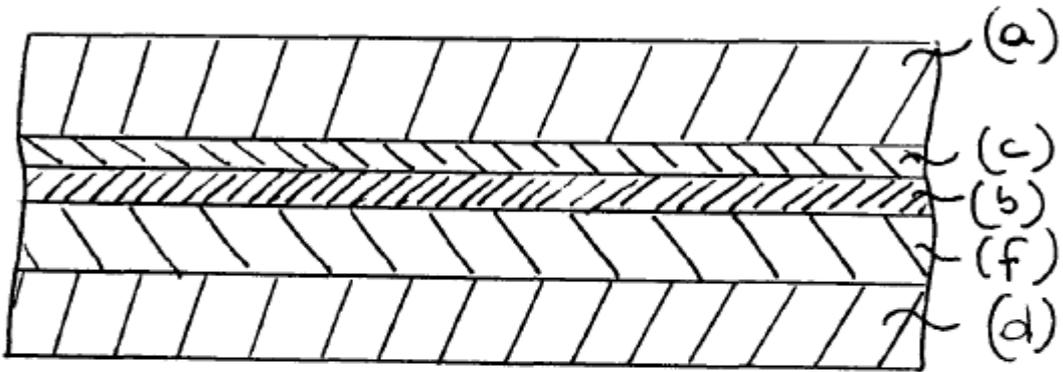


Fig. 2

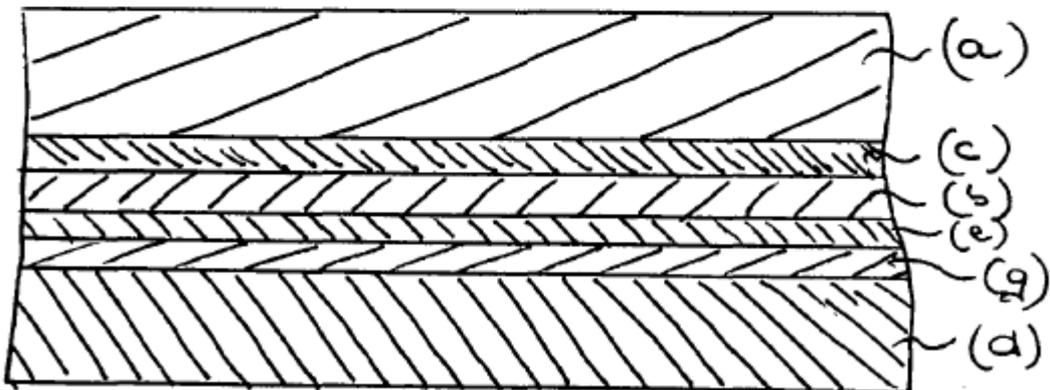


Fig. 3

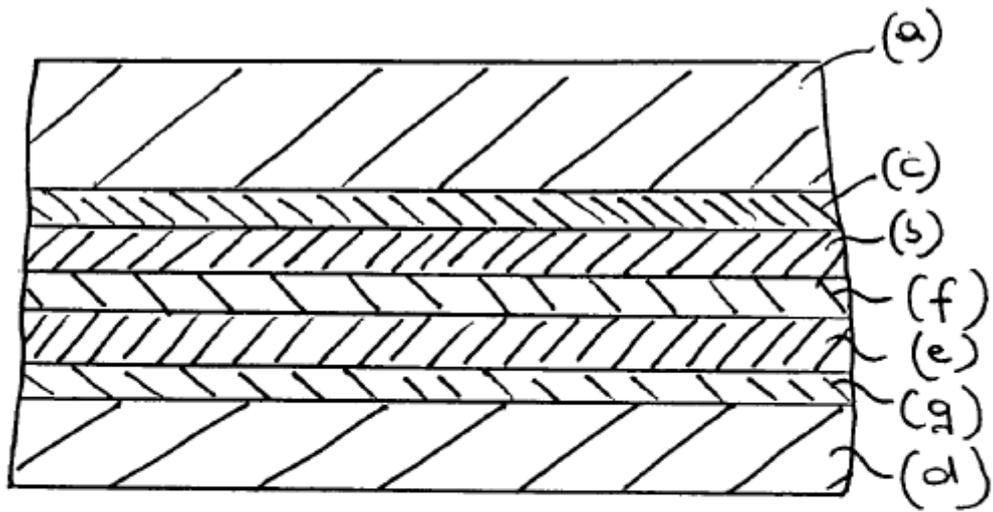


Fig. 4

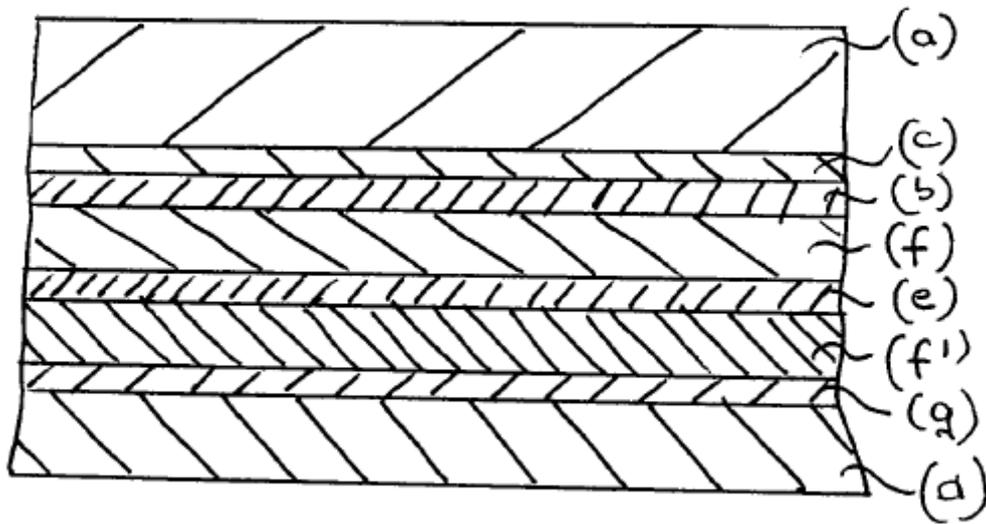


Fig. 5