(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 770 415**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2011 PCT/EP2011/073865**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085240**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11805040 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2655062**

(54) Título: **Películas termocontraíbles de múltiples capas que comprenden una pluralidad de múltiples capas**

(30) Prioridad:

22.12.2010 EP 10196680

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.07.2020

(73) Titular/es:

CRYOVAC, LLC (100.0%)
2415 Cascade Pointe Boulevard
Charlotte, NC 28208, US

(72) Inventor/es:

RE FRASCHINI, MARCO;
SPIGAROLI, ROMANO;
URSINO, FELICE y
D'APOLLO, FRANCESCA

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 770 415 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas termocontraíbles de múltiples capas que comprenden una pluralidad de múltiples capas

Campo técnico

La presente invención se refiere a películas termocontraíbles de barrera de gas de múltiples capas, que comprenden una pluralidad de microcapas y a su uso en artículos para embalaje, en particular artículos alimenticios, preferiblemente carne y queso.

Técnica antecedente

Durante varias décadas, los artículos de embalaje termocontraíbles se han utilizado para el embalaje de una variedad de productos. A través de los años, estos artículos de embalaje termocontraíbles se han formulado con el fin de tener una buena resistencia al abuso, mejores propiedades de barrera de gas y alta contracción libre a temperaturas más bajas.

Además, se han realizado varios esfuerzos en el campo técnico para mejorar la maquinabilidad de estas películas de embalaje termocontraíbles y para disminuir la aparición de fugas debido a la apertura accidental o la ruptura del paquete durante el procedimiento de embalaje o posterior manipulación. De hecho, los paquetes defectuosos resultan en una vida útil reducida debido al oxígeno atmosférico y los microbios que ingresan al paquete.

Todavía existe la necesidad de mejorar las propiedades mencionadas anteriormente aumentando la resistencia al abuso y a la propagación del rasgado, asegurando valores altos de contracción por calor a espesores comparables o, preferiblemente, incluso a espesores más bajos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que es posible obtener películas de embalaje dotadas con propiedades mecánicas mejoradas, capacidad de contracción óptima, muy buena capacidad de procesamiento, óptica satisfactoria y rendimiento de barrera de gas con un espesor comparable o incluso menor con respecto a las películas conocidas en la técnica.

Divulgación de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una película de múltiples capas de barrera de gas, termocontraíble que comprende:

- una capa (1) termosellable externa,

- una capa (2) central,

- una capa (4) de barrera interpuesta entre la capa (2) central y la capa (6) externa,

- una capa (6) externa,

caracterizado porque la capa (2) central comprende una secuencia de microcapas (a), donde dicha secuencia comprende al menos una resina A seleccionada entre LLDPE, EVA, VLDPE y ULDPE y una resina B seleccionada entre VLDPE, LDPE, m-LLDPE, EPB y LLDPE, en la que dicha secuencia de microcapas (a) comprende de 10 a 100 microcapas, el espesor total de la película es de 20 a 60 µm y el espesor de la capa central es de 10 a 50 µm.

Un segundo objeto de la presente invención es un recipiente flexible para el embalaje que se puede obtener por autosellado de una película de acuerdo con el primer objeto, tal como bolsitas, bolsas y tubos.

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

Un cuarto objeto de la presente invención es el uso de una película de acuerdo con el primer objeto para el embalaje, preferiblemente para el embalaje de alimentos.

<u>Definiciones</u>

Como se usa en la presente memoria, el término "película" incluye una red de plástico, independientemente de si es película o lámina.

Como se usa en la presente memoria, los términos "capa interior" y "capa interna" se refieren a cualquier capa de película que tiene sus dos superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película.

Como se usa en la presente memoria, el término "capa externa" se refiere a cualquier capa de película que tiene solo una de sus superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película

Como se usa en la presente memoria, las expresiones "capa de sellamiento", "capa de sellado", "capa de sellado térmico" y "capa sellante" se refieren a una capa externa implicada en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de la misma u otra película, y/u otro artículo que no sea una película.

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

Como se usa en la presente memoria, la expresión "capa de unión" se refiere a cualquier capa de película interna que tiene el propósito principal de adherir dos capas entre sí.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "dirección de la máquina", abreviada en la presente memoria "MD" o "dirección longitudinal", abreviada en la presente memoria "LD", 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 se forma la película durante la extrusión y/o el recubrimiento.

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

Como se usa en la presente memoria, las expresiones "termocontraíble", "que se encoge por calor" y similares, se refieren a la tendencia de la película a contraerse con la aplicación de calor, es decir, a contraerse al calentarse, de modo que el tamaño de la película disminuye mientras la película está en un estado sin restricciones. Tal como se usa en la presente memoria, dicho término se refiere a películas con una contracción libre en cada una de las máquinas y las direcciones transversales, medidas por ASTM D 2732, de al menos 5 % a 85 °C.

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

Como se usa en la presente memoria, el término "homopolímero" se usa con referencia a un polímero resultante de la polimerización de un monómero único, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único 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 al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término "copolímero" incluye el producto de reacción de copolimerización de etileno y una alfa-olefina, tal como 1-hexeno. Cuando se usa en términos genéricos, el término "copolímero" también incluye, por ejemplo, terpolímeros. El término "copolímero" también incluye copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

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

Como se usa en la presente memoria, el término "polímero homogéneo" se refiere a productos de reacción de polimerización de distribución de peso molecular relativamente estrecha y distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, ya que los polímeros homogéneos exhiben una secuencia relativamente uniforme de comonómeros dentro de una cadena, un reflejo de la distribución de la secuencia en todas las cadenas y una similitud de longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Este término incluye aquellos polímeros homogéneos preparados usando metaloceno u otros catalizadores de tipo de sitio único, así como aquellos polímeros homogéneos que se obtienen usando catalizadores Ziegler-Natta en condiciones de catálisis homogéneas. Los polímeros homogéneos se indican en la presente memoria con el prefijo m-, es decir, m-LLDPE.

Como se usa en la presente memoria, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, en el término poliolefina se incluyen homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico 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, copolímero de etileno-alfa-olefina, copolímero de propileno-alfa-olefina, copolímero de buteno-alfa-olefina, copolímero de éster insaturado con etileno, copolímero de ácido insaturado con etileno, (por ejemplo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de acrilato de etilen-butilo, copolímero de acrilato de etilen-metilo, copolímero de ácido etileno-acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico), copolímero de etileno-acetato de vinilo, resina ionomérica, polimetilpenteno, etc.

Como se usa en la presente memoria, el término "ionómero" se refiere a los productos de polimerización de etileno con un ácido orgánico insaturado, y opcionalmente también con un éster de alquilo de ácido orgánico insaturado (C1-C4), parcialmente neutralizado con un ion metálico mono o divalente, como litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y zinc. Los ácidos orgánicos insaturados típicos son el ácido acrílico y el ácido metacrílico porque son térmicamente estables y están disponibles comercialmente. Los ésteres de alquilo de ácido orgánico insaturado (C1-C4) son típicamente ésteres de (met)acrilato, por ejemplo acrilato de metilo y acrilato de isobutilo. También se pueden usar mezclas de más de un comonómero de ácido orgánico insaturado y/o más de un monómero de éster de alquilo de ácido orgánico insaturado (C1-C4) en la preparación del ionómero.

Como se usa en la presente memoria, el término "poliolefina modificada" incluye polímero modificado preparado copolimerizando el homopolímero de la olefina o copolímero de la misma con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, el éster o la sal metálica o similares. También incluye polímeros modificados obtenidos mediante la incorporación en el homopolímero o copolímero de olefina, mediante la mezcla o, preferiblemente, mediante injerto, un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similares, o un derivado del mismo como el anhídrido, el éster o la sal metálica o similares.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "copolímero de etileno-alfa-olefina" se refiere a materiales heterogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad usualmente en el intervalo de aproximadamente 0,910 g/cm^3 a aproximadamente 0,930 g/cm^3, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,930 g/cm^3 a aproximadamente 0,945 g/cm^3, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE) con una densidad más baja que aproximadamente 0,915 g/cm^3; y polímeros homogéneos tales como resinas homogéneas catalizadas por metaloceno EXACT ™ y EXCEED ™ obtenibles de Exxon, resinas AFFINITY™ de sitio único obtenibles de Dow, y resinas de copolímero de etileno-alfa-olefina homogéneas TAFMER™ obtenibles de Mitsui. Todos estos materiales generalmente incluyen copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de (C4-C10)-alfa-olefina tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en los cuales las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramas de cadena lateral o estructuras entrecruzadas.

Como se usa en la presente memoria, el término "adherido" incluye películas que se adhieren directamente entre sí mediante un sellado térmico u otro medio, así como películas que se adhieren entre sí mediante un adhesivo que está entre las dos películas. Como se usa en la presente memoria, el término "directamente adherida", como se aplica a las capas, se define como la adhesión de la capa del sujeto a la capa del objeto, sin una capa de unión, adhesivo u otra capa entre ellas. Por el contrario, como se usa en la presente memoria, la palabra "entre", como se aplica a una capa expresada como entre otras dos capas especificadas, incluye tanto la adherencia directa de la capa del sujeto a las otras dos capas entre las cuales se encuentra, como también la falta de adherencia directa a una o ambas de las otras dos capas entre las que se encuentra la capa sujeta, es decir, se pueden imponer una o más capas adicionales entre la capa de sujeto y una o más de las capas entre las que está la capa de sujeto.

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

Cuando se hace referencia a una capa o a una estructura general, el término "barrera de gas" se usa en la presente memoria para identificar capas o estructuras caracterizadas por una Tasa de Transmisión de Oxígeno (evaluada a 23 ºC y 0 % de HR de acuerdo con ASTM D-3985) menor que 500 cm^3/m^2·día·atm, preferiblemente inferior a 100 cm^3/m^2·día·atm.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la presente invención es una película multicapa que comprende:

- una capa (1) termosellable externa,

- una capa (2) central,

- una capa (4) de barrera de gas interpuesta entre la capa (2) central y la capa (6) externa,

- una capa (6) externa,

caracterizado porque la capa (2) central comprende una secuencia de microcapas (a), donde dicha secuencia comprende al menos una resina A seleccionada entre LLDPE, EVA, VLDPE y ULDPE y una resina B seleccionada entre VLDPE, LDPE, m-LLDPE, EPB y LLDPE, en el que dicha secuencia de microcapas (a) comprende de 10 a 100 microcapas, el espesor total de la película es de 20 a 60 µm y el espesor de la capa central es de 10 a 50 µm.

En una realización preferente, dicha secuencia de microcapas (a) comprende de 25 a 50 microcapas.

En una realización preferente, dicha secuencia (a) comprende al menos un par de resinas A y B seleccionadas entre los pares LLDPE / VLDPE, EVA / LDPE, VLDPE / m-LLDPE, EVA / EPB y ULDPE / LLDPE.

En una realización más preferente, dicha secuencia (a) consiste en un par de resinas A y B seleccionadas entre los pares LLDPE / VLDPE, EVA / LDPE, VLDPE / m-LLDPE, EVA / EPB y ULDPE / LLDPE.

En una realización preferente, dichas resinas A y B se mezclan (A+B), se alternan (A/B) o ambas se mezclan y alternan dentro de la secuencia (a).

En una realización preferente, la disposición y composición de microcapas en la secuencia (a) se selecciona entre (A+B)n , (A/B)n, (A/B)n/A, [A/(A+B)]n, [A/(A+B)]n/A and [(A+B)/B]n/(A+B) donde n es un número entero.

En una realización preferente, la relación en peso entre la resina A y la resina B en la capa central es de 9:1 a 1:9, preferiblemente de 7:3 a 3:7.

En una realización preferente, el espesor de la capa central es de 15 a 40 µm.

En la película de la presente invención, la resina A se selecciona entre LLDPE, EVA, VLDPE y ULDPE y la resina B entre VLDPE, LDPE, m-LLDPE, EPB y LLDPE.

Como se usa en la presente memoria, el término LLDPE se refiere a polietileno lineal de baja densidad que generalmente tiene un intervalo de densidad de 0,910 a 0,930 g/cm^3. El LLDPE es un polímero sustancialmente lineal con un número significativo de ramificaciones cortas (hecho por copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno), generalmente fabricado por el procedimiento Ziegler en un procedimiento de baja o alta presión.

Como se usa en la presente memoria, el término EVA se refiere a "copolímero de etileno-acetato de vinilo" (EVA), un copolímero formado a partir de monómeros de etileno y acetato de vinilo en el que las unidades de etileno están presentes en una cantidad mayor y las unidades de acetato de vinilo (VA) están presentes en una cantidad menor, preferiblemente VA de 4 a 28 %.

Como se usa en la presente memoria, el término VLDPE se refiere a un polietileno de muy baja densidad que tiene un intervalo de densidad de 0,880-0,915 g/cm^3. El VLDPE es un polímero sustancialmente lineal con altos niveles de ramificaciones de cadena corta, comúnmente realizado por copolimerización de etileno con alfa-olefinas de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno). El VLDPE se produce más comúnmente usando catalizadores de metaloceno debido a la mayor incorporación de comonómero exhibida por estos catalizadores.

Como se usa en la presente memoria, el término ULDPE se refiere a polietileno de densidad ultrabaja que tiene una densidad de 0,86 a 0,899 g/cm^3 y propiedades intermedias entre las de cauchos de copolímero de etileno-alfa-olefina y polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE). Bajo este término, también se indican los plastómeros. Las resinas ULDPE se preparan mediante el procedimiento Ziegler en presencia de un sistema de catalizador Ziegler.

Como se usa en la presente memoria, el término LDPE se refiere a polietileno de baja densidad que tiene generalmente un intervalo de densidad de 0,910 a 0,940 g/cm^3. El LDPE generalmente tiene un alto grado de ramificación de cadena corta y larga y se produce por polimerización por radicales libres.

Como se usa en la presente memoria, el término m-LLDPE se refiere a un polietileno producido con un catalizador de metaloceno, que generalmente tiene una densidad que varía de 0,91 a 0,950 gr/cm^3, preferiblemente de 0,91 a 0,925 gr/cm^3.

Como se usa en la presente memoria, el término EPB se refiere a terpolímeros de etileno-propileno-buteno, que generalmente tienen una densidad de 0,870 a 0,900 gr/cm^3.

La capa (1) termosellable externa de la presente película comprende una o más resinas seleccionadas independientemente del grupo que consiste en homopolímero de polietileno, copolímero de etileno-alfa-olefina heterogéneo u homogéneo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, ionómero y mezclas de los mismos en cualquier proporción.

Las resinas preferidas serán copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros lineales de etileno-alfa-olefina, homogéneos o heterogéneos, y mezclas de dos o más de estas resinas. Dicha primera capa externa será la capa de termosellado y las resinas preferidas para esta capa tendrán una temperatura de inicio de sellado inferior a 110 °C, más preferiblemente una temperatura de inicio de sellado inferior a 105 °C, y aún más preferiblemente una temperatura de inicio de sellado inferior a 100 °C.

La capa (4) de barrera de gas de la película de la presente invención comprende al menos una resina de barrera de gas generalmente seleccionada entre copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas y copolímeros basados en acrilonitrilo. Las resinas preferidas son típicamente PVDC, EVOH, poliamidas/copoliamidas y mezclas de EVOH con poliamidas/copoliamidas. La resina más preferida es PVDC. Este término incluye copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero monoetilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero monoetilénicamente insaturado puede usarse en una proporción de 2-40 % en peso, preferiblemente 4-35 % en peso, del PVDC resultante. Los 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. Se prefiere particularmente utilizar un copolímero con cloruro de vinilo o (met)acrilato de alquilo (C1-C8), tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, como los comonómeros. También es posible usar una mezcla de PVDC diferentes, 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. Las mezclas de PVdC y policaprolactona (como las descritas en la patente EP2064056 B1, ejemplos 1 a 7) también son posibles y particularmente útiles para productos alimenticios que respiran tales como algunos quesos. El PVDC puede contener aditivos adecuados como se conoce en la técnica, es decir, estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, eliminadores de ácido clorhídrico, etc., que pueden agregarse por razones de procesamiento o para controlar las propiedades de barrera de gas de la resina.

Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico se emplearán preferiblemente cuando se requiera una flexibilidad particularmente buena o cuando se fabrique una estructura irradiada completamente coextrudida porque el EVOH resiste la irradiación sin degradarse, hasta un nivel de energía muy alto. Se usarán solos o mezclados con una o más poliamidas y/o copoliamidas.

Las poliamidas y copoliamidas también pueden emplearse solas como resinas de barrera de gas. Particularmente preferidas en este caso son las poliamidas/copoliamidas parcialmente aromáticas tales como la poliamida formada por policondensación entre metaxililendiamina y ácido adípico (MXD6), la poliamida formada a partir de hexametilendiamina y ácido tereftálico o ácido isoftálico (6T, 61), la copoliamida formada a partir de hexametilendia, ácido tereftálico y ácido isoftálico (6I/6T) y la copoliamida formada a partir de metaxililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico (MXD6 / MXDI).

En general, se prefieren las poliamidas/copoliamidas amorfas o semicristalinas.

Una vez que se ha seleccionado la resina de barrera de gas, su espesor se establecerá para proporcionar la tasa de transmisión de oxígeno (OTR) deseada. Las estructuras de alta barrera tendrán una OTR (evaluada a 23 °C y 0 % HR de acuerdo con ASTM D-3985) por debajo de 100 cm^3/m^2·día·atm y preferiblemente por debajo de 80 cm^3/m^2·día·atm y serán particularmente adecuadas para embalaje de carne, incluyendo carne roja fresca y carne procesada. Se preferirá una OTR más alta para el embalaje, por ejemplo la mayoría de los quesos donde generalmente se prefieren OTR de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 cm^3/m^2·día·atm y se prefieren principalmente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 cm^3/m^2·día·atm.

La capa (6) externa de la película de la presente invención comprende cualquier material termoplástico adecuado tal como cualquier poliamida, poliolefina, poliolefina modificada o cualquier mezcla de los mismos.

Sin embargo, las resinas preferidas para la capa (6) externa son homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno, y los más preferidos son los copolímeros de etileno-alfa-olefina, particularmente aquellos con una densidad de aproximadamente 0,895 a aproximadamente 0,925 g/cm^3, y más preferiblemente de aproximadamente 0,900 y aproximadamente 0,920 g/cm^3, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, particularmente aquellos con un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 4 a aproximadamente 14 % en peso, ionómeros y sus mezclas.

Pueden estar presentes capas adicionales, tal como por ejemplo capas de unión, para mejorar la adhesión entre capas.

Se pueden disponer capas de unión entre las capas respectivas en caso de que no se garantice una adhesión suficiente entre capas adyacentes. La resina adhesiva puede comprender preferiblemente una o más poliolefinas, una o más poliolefinas modificadas o una mezcla de las anteriores. Ejemplos específicos, no limitativos, de los mismos pueden incluir: copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-(met) acrilato, copolímeros de etileno-alfa-olefina, cualquiera de los anteriores modificados con funcionalidades carboxílicas o preferiblemente anhídrido, elastómeros y una mezcla de estas resinas

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 se incluyen preferiblemente en las capas externas o en una de las capas externas, mientras que otros se agregan preferiblemente a las capas internas. Estos aditivos incluyen agentes antideslizantes y antibloqueo, tal como talco, ceras, sílice y similares, antioxidantes, estabilizantes, plastificantes, agentes de carga, pigmentos y colorantes, inhibidores de entrecruzamiento,

potenciadores de entrecruzamiento, absorbentes de UV, agentes antiestáticos, agentes o composiciones antiniebla, y aditivos similares conocidos por los expertos en la técnica de las películas de embalaje.

Las películas de acuerdo con la presente invención son termocontraíbles, es decir, muestran un % de contracción libre en cada dirección de al menos 5 % a 85 ºC (de acuerdo con ASTM D2732). Sin embargo, preferiblemente muestran un % de contracción libre a 85 °C por encima de 10 en al menos una dirección, más preferiblemente un % de contracción libre a 85 °C por encima de 10 en cada dirección. Las películas preferidas también son aquellas que muestran un % de contracción libre superior a 15 en al menos una dirección a una temperatura de 85 °C y más preferido aquellas que muestran un % de contracción libre superior a 20 en al menos una dirección a una temperatura de 85 °C. Aún más preferido son aquellas películas que muestran un % de contracción libre a 85 °C, que es superior a 15 en cada dirección, y lo más preferido son aquellas películas que muestran un % de contracción libre a 85 °C, que es superior a 20 en cada dirección.

Las películas de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse adecuadamente mediante el denominado procedimiento de burbuja atrapada, que es un procedimiento conocido típicamente utilizado para la fabricación de películas termocontraíbles para el embalaje en contacto con alimentos. De acuerdo con dicho procedimiento, la película de múltiples capas se coextrude preferiblemente a través de un troquel redondo equipado con un conjunto de microcapa como el descrito en el documento US2010/0227136 para obtener un tubo de material polimérico fundido que se enfría inmediatamente después de la extrusión sin expandirse, opcionalmente se entrecruza, luego se calienta a una temperatura que está por encima de la Tg de todas las resinas empleadas y por debajo de la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, típicamente pasándola a través de un baño de agua caliente, o alternativamente pasándola a través de un horno IR o un túnel de aire caliente, y se expande, aún a esta temperatura, por presión de aire interna para obtener la orientación transversal y por una velocidad diferencial de los rodillos de presión que retienen la "burbuja atrapada" así obtenida, para proporcionar la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación típicas estarán comprendidas entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 en cada dirección y preferiblemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 5 en cada dirección. Después de haber sido estirada, la película se enfría rápidamente mientras conserva sustancialmente sus dimensiones estiradas para congelar de alguna manera las moléculas de la película en su estado orientado y enrollarlas para su posterior procesamiento.

El entrecruzamiento se obtiene típicamente haciendo pasar el tubo aplanado a través de una cámara de irradiación donde es irradiado por electrones de alta energía. Dependiendo de las características deseadas, esta dosis de irradiación puede variar de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 kGy, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 kGy.

Dependiendo del número de capas en la estructura, puede ser aconsejable o necesario dividir el paso de coextrusión: primero se formará un tubo, con la capa (1) en el interior del tubo; este tubo se enfriará rápidamente y antes de someterlo al paso de orientación se recubrirá por extrusión con las capas restantes, se enfriará nuevamente rápidamente, opcionalmente se entrecruzará y luego se pasará a la orientación. Durante el recubrimiento por extrusión, el tubo se inflará ligeramente para mantenerlo en forma de tubo y evitar que se colapse.

El paso de recubrimiento puede ser simultáneo, coextrudiendo todas las capas restantes por completo, para adherir simultáneamente todas, una sobre la otra, al tubo enfriado obtenido en el primer paso de coextrusión, o este paso de recubrimiento puede repetirse tantas veces como las capas que se van a agregar.

El paso de recubrimiento por extrusión también se requiere claramente cuando se desea una película solo parcialmente entrecruzada. Como ejemplo, en el caso de estructuras de barrera que comprenden una capa de PVDC que podría degradarse/decolorarse por irradiación, podría ser deseable evitar el entrecruzamiento de la capa de PVDC. En este caso, el paso de irradiación se realizará después de la extrusión del primer grupo de capas, que no comprendería la capa barrera de PVDC, y antes del recubrimiento por extrusión.

Como alternativa, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por extrusión plana (coextrusión o recubrimiento por extrusión) a través de un multiplicador tal como el descrito en WO2010015402 y estiramiento biaxial mediante un procedimiento tensor simultáneo o secuencial.
Aún alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse laminando con calor o con pegamento redes obtenidas por separado, conteniendo cada una solo parte de la secuencia de capas de película.

La película de la presente invención puede usarse como una película plana, y cuando se usa como una película plana para, por ejemplo aplicaciones de tapa de bandeja o de Formado-Llenado-Sellado, preferiblemente, sin embargo, la película de la presente invención se usará como un tubo o una bolsa para formar un paquete de una manera convencional.

En una realización preferente, la película se obtiene como una película tubular sin costura y se puede enrollar y luego usar como tal para hacer bolsas de tamaño adecuado en la planta de embalaje del cliente o se puede convertir en bolsas en la planta de fabricación de películas. En particular, las bolsas con sellado final (ES) se forman individualmente sellando y cortando transversalmente la película tubular sin costura a medida que se coloca plana,

mientras que las bolsas con sellado lateral (TS) se pueden hacer cercenando la película tubular sin costura a lo largo de uno de sus bordes después de lo cual es sellada transversalmente y seccionada en bolsas. Los sellos laterales son las costuras de sellado y corte y la parte inferior de la bolsa es el borde no cercenado de la película. Otros procedimientos de fabricación de bolsas y bolsitas conocidos en la técnica pueden adaptarse fácilmente para hacer receptáculos o recipientes a partir de la película multicapa de acuerdo con la presente invención.

En el embalaje, el producto se cargará en una bolsa termocontraíble hecha de la película de la invención, la bolsa se evacuará normalmente y el extremo abierto de la misma se cerrará mediante contracción por calor o aplicando un clip, por ejemplo de metal. Este procedimiento se lleva a cabo ventajosamente dentro de una cámara de vacío donde la evacuación y la aplicación del clip o sellado térmico se realiza automáticamente. Después de que la bolsa se retira de la cámara, se contrae al aplicar calor. Esto se puede hacer, por ejemplo, sumergiendo la bolsa llena en un baño de agua caliente o transportándola a través de una ducha de agua caliente o un túnel de aire caliente, o mediante radiación infrarroja. El tratamiento térmico producirá una envoltura apretada que se ajustará estrechamente al contorno del producto allí.

Una bolsa termocontraíble de una película de la invención tiene amplias aplicaciones, particularmente para carne, aves y algunos productos lácteos. De hecho, las propiedades de contracción de la película garantizarán una contracción relativamente completa de la bolsa alrededor del producto, de modo que la bolsa no se arrugue, ofreciendo así un paquete atractivo. La bolsa tendrá propiedades mecánicas que le permitirán sobrevivir físicamente al procedimiento de llenado, evacuación, sellado, cierre, contracción por calor, encajonado, envío, descarga y almacenamiento en el supermercado minorista, y una rigidez suficiente para mejorar también su procedimiento de carga.

Las películas de la presente invención han resultado ser fácilmente procesables y obtenibles con una estabilidad mejorada del procedimiento, reproducibilidad y una mejor apariencia del tubo. Durante la fabricación se observó un aumento en la relación de orientación de aproximadamente 10-20 % y/o una temperatura de orientación baja. Estas películas pueden mostrar, entre otras cosas, un efecto de rizado reducido y, en general, propiedades mecánicas, de contracción, ópticas y de maquinabilidad equilibradas y/o mejoradas.

La presente invención puede entenderse adicionalmente haciendo 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 en las reivindicaciones adjuntas.

En los siguientes ejemplos, se han empleado las resinas indicadas en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Tipo	Nombre Comercial	Caudal de fusión/Índice (g/ 10min)	Densidad (g/cm^3)	Reblandecimiento de Vicat	Punto de fusión
EPB1	Eltex PKS359	5,0 ([9])	0,895 ([10])	na	131°C([11])
EVA1	Escorene FL00112 ultra	0,5 ([1])	0,936 ([4])	79,4 °C ([8])	96,1 °C ([4])
EVA2	Elvax 3165	0,7 ([1])	0,94 ([2])	69 °C ([8])	89 °C ([6])
EVA3	Evatane 1003VN4	0,5 ([1])	0,935 ([2])		
EVA4	Escorene FL 00014 ultra	0,25 ([1])	0,937 ([4])	76 °C ([3])	92 °C ([4])
EVA5	Escorene FL00212 ultra	2,50 ([1])	0,933 ([4])	72 °C ([3])	93 °C ([4])

Tipo	Nombre Comercial	Caudal de fusión/Índice (g/ 10min)	Densidad (g/cm^3)	Reblandecimiento de Vicat	Punto de fusión
EVA6	Greenflex FF35	0,70 ([1])		75 °C ([3])	102 °C ([12])
EVA7	Escorene FL00309	3,00 ([1])	0,929 ([4])	74 °C ([3])	96 °C ([4])
EVA8	Elvax 3170	2,50 ([1])	0,94 ([2])	65 °C ([3])	87 °C ([6])
LLDPE1	Dowlex 2045S	1,0 ([9])	0,92 ([2])	108 °C ([3])	122 °C ([5])
LLDPE2	Stamylex 1046F	4,4 ([9])	0,919 ([10])	98 °C ([7])	122 °C (DSC)
LLDPE3	Attane 4606G	3,3 ([9])	0,911 ([2])	90 °C ([7])	
m-LLDPE1	Exceed 2018CA	2 ([1])	0,918 ([4])		117,2 °C ([4])
m-LLDPE2	Exact 1007	6,6 ([9])	0,910 ([10])	88 °C([14])	104 °C ([6])
m-LLDPE3	Exceed 1018 CA	1,0 ([1])	0,918 ([4])		119 °C ([4])
PA1	Ultramid C33 L01		1,12 ([10])		196 °C ([15])
PVDC1	Ixan PV910		1,71		
PVDC2	Ixan PV 915		1,71		155 °C
TIE1	Plexar PX3227	1,7	0,913 ([13])	82 °C([3])	
TIE2	Bynel 3101	3,2 ([9])	0,943 ([2])	65 °C ([3])	87 °C ([6])
ULDPE1	Affinity EG 8100	1,0 ([1])	0,87 ([2])	42,8 °C ([3])	55 °C ([5])
VLDPE1	Attane SL4102	1,0 ([9])	0,905 ([2])	84 °C ([3])	122 °C ([5])
VLDPE2	Affinity PL1880G	1,0 ([1])	0,902 ([2])	86,1 °C([3])	98,9 °C ([5])
VLDPE3	Attane 4607G	4,0 ([9])	0,904 ([2])	72 °C ([7])	
VLDPE4	Affinity PL1281G1	6,0([1])	0,900 ([2])		99 °C ([5])
VLDPE5	Affinity PL1881G	1,0 ([1])	0,904 ([2])	86,1 °C ([3])	100 °C (5)
Claves: [1]ASTM D-1238 , [2]ASTM D-792, [3]ASTM D-1525, [4]Procedimiento Exxon Mobil, [5]Procedimiento Dow, [6]ASTM D3418, [7]ISO306A, [8]ASTM D-1525, [9]ISO 1133, [10]ISO 1183, [11]ASTM 3417, [12]Procedimiento Polimeri Europa, [13]ASTM D 1505, [14]ISO306, [15]ISO 3146					

Los ejemplos se han recogido en las tablas 5 a 9.

Clave para las tablas 5-9

La composición central de capa (2) se expresa como una fórmula en la que las resinas A y B, se informa su porcentaje en una mezcla o alternancia en capas adyacentes, la presencia o no de una capa terminal y el número total de capas (n) en la secuencia (a). El signo + se usa para mezclas, el signo / indica una alternancia de capas. La letra C se usa para ejemplos comparativos.

En particular, la siguiente Tabla 2 resume las fórmulas (17 ejemplos de acuerdo con la presente invención y 17 estructuras comparativas) que se han detallado en las Tablas 5 a 9:

Tabla 2

Tabla	Secuencia (a)	n	Número de capas en secuencia (a)	Ejemplos	Resina A	Resina B
5.1	(A+B)n	n=1	1	C1 C2	LLDPE1	VLDPE1
5.1	(A+B)n	n=49	49	1 2	LLDPE1	VLDPE1
5.1	(A/B)n	n=1	2	C3	LLDPE1	VLDPE1
5.1	(A/B)n/A	n=24	49	3	LLDPE1	VLDPE1
6.1	(A+B)n	n=1	1	C4	VLDPE1	m-LLDPE1
6.1	(A+B)n	n=49	49	4	VLDPE1	m-LLDPE1
6.1	(A/B)n	n=1	2	C5 C6	VLDPE1	m-LLDPE1
6.1	(A/B)n/A	n=24	49	5 6	VLDPE1	m-LLDPE1
7.1	[A/(A+B)]n	n=1	2	C7 C8	EVA2	EPB1
7.1	[A/(A+B)]n/A	n=24	49	7 8	EVA2	EPB1
7.1	(A/B)n	n=1	2	C9	EVA2	EPB1
7.1	(A/B)n/A	n=24	49	9	EVA2	EPB1
8.1	(A+B)n	n=1	1	C10 C11	ULDPE1	LLDPE3
8.1	(A+B)n	n=49	49	10 11	ULDPE1	LLDPE3
8.1	[A/(A+B)]n	n=1	2	C12	ULDPE1	LLDPE3
8.1	[A/(A+B)]n/A	n=24	49	12	ULDPE1	LLDPE3
9.1	(A+B)n	n=1	1	C13 C15 C16	EVA1	VLDPE1
9.1	(A+B)n	n=49	49	13	EVA1	VLDPE1
9.1	(A/B)n	n=1	2	C14 C17	EVA1	VLDPE1
9.1	(A/B)n/A	n=24	49	14 17	EVA1	VLDPE1
9.1	[(A+B)/B]n/(A+B)	n=24	49	15	EVA1	VLDPE1
9.1	[(A+B)/B]n/(A+B)	n=12	25	16	EVA1	VLDPE1

Los procedimientos de prueba utilizados para las evaluaciones de propiedades se resumen en la siguiente Tabla 3:

Tabla 3

Atributo	Procedimiento de prueba
Contracción libre	ASTM D2732
Punción a 23 °C	Procedimiento interno véase descripción abajo
Punción a 90 °C	Procedimiento interno véase descripción abajo
Abuso en línea	Procedimiento interno véase descripción abajo
Módulo elástico a 23°C	ASTM D882
Resistencia a la tracción y alargamiento en rotura	ASTM D 882
Turbiedad después de contracción	ASTM D1003 (en muestra contraída)
Propagación del rasgado	ASTM D1938

Contracción libre: es el cambio porcentual dimensional en un espécimen de película de 10 cm x 10 cm cuando se somete a un calor seleccionado; se ha medido siguiendo el Procedimiento de Prueba Estándar ASTM D 2732, sumergiendo el espécimen durante 5 segundos en un baño de agua caliente a 85 °C.

Punción a 23 °C: la resistencia a la punción es la fuerza de resistencia que surge al empujar un punzón contra una superficie de película flexible. Se fija una muestra de película en un soporte de muestra conectado a una celda de compresión montada en un dinamómetro (un medidor de tracción Instron); cuando se inicia el dinamómetro, se aplica un punzón (una esfera de punzado, de 5 mm de diámetro, soldada en un émbolo) contra la muestra de película a una velocidad constante (30 cm/min) y la fuerza necesaria para punzar la muestra es gráficamente grabada.

Punción a 90 °C: como se indicó anteriormente, pero ajustando la temperatura del punzón a 90 °C y la velocidad del dinamómetro a 35 cm/min.

La resistencia al abuso en línea se midió de acuerdo con un procedimiento de prueba interno. La "resistencia al abuso en línea" es la capacidad de una estructura para soportar sin romper las operaciones de embalaje, es decir cargar, aspirar, sellar, contraer y recoger los productos a través de un transportador de rodillos inactivo. Esta es una evaluación de la resistencia de un material al abuso mecánico durante una operación de embalaje en una línea de embalaje bien definida. La línea de embalaje está estandarizada (tanto los componentes como el diseño) para poder comparar los resultados obtenidos en diferentes muestras. El objeto de esta prueba es proporcionar un procedimiento para discriminar y clasificar bolsas de diferente estructura a nivel de laboratorio en cuanto a sus propiedades mecánicas. El procedimiento para probar esta propiedad, por lo tanto, está diseñado para simular tanto como sea posible las condiciones más drásticas que podrían ocurrir en las líneas de embalaje. Para realizar esta prueba, las bolsas que se van a examinar se llenan con bloques metálicos de peso constante (630 g), se vacían (vacío residual por debajo de 1 kPa), se sellan en las condiciones que el experto en la técnica puede establecer para el material específico bajo prueba y se encogen a 85 °C en agua caliente en un tanque de inmersión. Los paquetes obtenidos de este modo se comprueban en busca de fugas (debido a la abrasión mecánica y la punción de la película) y la resistencia al abuso en línea se evalúa por el porcentaje de rechazos. Esta prueba tiene un significado relativo y su objetivo es indicar si se espera que una estructura dada tenga, en la planta del cliente, más o menos resistencia al abuso que una bolsa estándar utilizada para la comparación.

Módulo elástico a 23 °C: ha sido evaluado por ASTM D 882.

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura (ASTM D 882).

La resistencia a la tracción representa la carga de tracción máxima por unidad de área de la sección transversal original de la muestra de prueba requerida para romperla, expresada como kg/cm^2.

El alargamiento en la rotura representa el aumento en la longitud del espécimen, medida en el momento de la ruptura expresada como porcentaje de la longitud original.

Las mediciones se realizaron con un medidor de tracción Instron equipado con una celda de carga tipo CM (1-50 kg), en una cámara ambiental configurada a 23 °C, en especímenes almacenados previamente a 23 °C y 50 % de HR durante un mínimo de 24 horas. Las medidas de tracción y alargamiento se registraron simultáneamente y los resultados informados son los valores promedio.
Turbiedad después de la contracción: se usó un procedimiento interno para esta prueba. La preparación de la muestra siguió a ASTM D2732, luego se siguió a ASTM D1003 para la medición de turbiedad. Se recortaron al menos 3 especímenes de prueba para cada material a un tamaño de 15 cm x 15 cm, se colocaron en un par de pinzas de metal y se sometieron a un procedimiento de contracción en agua caliente a 85 °C durante 5 segundos y luego se enfriaron en un baño de agua fría durante 5 segundos. Luego, la muestra se dejó secar, se montó en el soporte de la muestra y se midió la turbiedad siguiendo ASTM D1003.

Propagación de rasgado (ASTM -D1938): este procedimiento de prueba cubre la determinación de la fuerza necesaria para propagar un rasgado en películas de plástico y láminas delgadas a 23 °C. Los especímenes se cortan tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal y deben consistir en tiras de 75 mm de largo por 25,4 mm de ancho y deben tener una ranura longitudinal limpia de 50 mm de largo. Las dos lenguas de los especímenes se aseguran a las dos mordazas de la máquina de prueba (dinamómetro), una de las dos mordazas se fija y la otra se permite mover en la dirección opuesta. Luego se registra la carga necesaria para propagar el rasgado a través de toda la porción no cercenada de 25 mm y el valor promedio de la curva de resistencia al rasgado se calcula en g. Los valores de propagación de rasgado de las películas de la presente invención también se informaron como un aumento porcentual en comparación con los ejemplos comparativos.
Los resultados logrados en las pruebas anteriores se han resumido cualitativamente de acuerdo con las siguientes claves:

Tabla 4

+	Comparable a no multiplicado
++	Mejor que no multiplicado
+++	Mucho mejor que no multiplicado

Las películas de múltiples capas de acuerdo con la presente invención (Ejemplos 1-17) y las películas comparativas (Ejemplos C1-C17) se han preparado mediante coextrusión a través de un troquel redondo como se describe en el documento US2010/0227136 de un sustrato que consiste en una primera capa (1) termosellable externa, una capa (2) central, y opcionalmente una capa (3) de unión, seguido de enfriamiento de la película tubular de múltiples capas extrudida, irradiación y recubrimiento de extrusión de la misma con una capa (4) de barrera, una segunda capa (5) de unión opcional y una capa (6) de abuso externa. El tubo obtenido se enfría después rápidamente y se orienta biaxialmente pasándolo a través de un baño de agua caliente, luego se infla para obtener una orientación transversal y se estira para obtener una orientación longitudinal. Las relaciones de orientación fueron de aproximadamente 3,6 a aproximadamente 4,4.

Las siguientes tablas 5 a 9 a continuación muestran las resinas utilizadas para las diferentes capas y su disposición, el espesor total/central y las propiedades de las presentes películas en comparación con las estructuras convencionales.

Tabla 5: resina A: LLDPE1/resina B: VLDPE1

Tabla 5.1

Ej. (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C1 (90)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	65 % LLDPE1 + 35 % VLDPE1 (1) (44)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1
1 (90)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	$(65\ \%\ LLDPE1 + 35\ \%\ VLDPE1)_{49}$ (49) (44)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1
C2 (80)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	65 % LLDPE1 + 35 % VLDPE1 (1) (39)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1
2 (80)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	$(65\ \%\ LLDPE1 + 35\ \%\ VLDPE1)_{49}$ (49) (39)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1
C3 (80)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	LLDPE1/ VLDPE1 (2) (39)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1
3 (80)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE3	$(LLDPE1/\ VLDPE1)_{24}$ /LLDPE1 (49) (39)	EVA4	PVDC1	70 %TIE2 + 30 %VLDPE1	80 % VLDPE5 + 20 % LLDPE1

Tabla 5.2

Ej n	Contracción (85 °C) LD/TD (%)		Punción 23 °C (gf)	Punción 90 °C (gf)	Abuso en línea a 630g (%)	Módulo elástico LD/TD (kg/cm^2)	Tensión LD/TD (kg/cm^2)	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
C1	22	30	12.655	1.920	61 %	1.815/1.990	875/780	300/240	18
1	25	31	13.225	1.978	37 %	2.255/2.180	850/810	280/290	17
C2	19	31	12.675	1.963	35 %	1.950/2.050	815/960	270/210	17
2	26	35	14.212	1.937	24 %	2.340/2.200	870/940	280/220	16
C3	25	35	10.350	1.819	43 %	1.750/1.980	840/860	270/190	19
3	25	35	13.247	1.858	57 %	2.550/2.310	810/730	260/215	17

Tabla 5.3

	Propagación de rasgado			
Ejemplo	LD (gf)	Incremento de LD (%)	TD (gf)	Incremento de TD (%)
C3	63	-	52	-
3	220	249	72	38

Tabla 5.4

Estructura de referencia no multiplicada	C1	
Número total de capas en la capa central	49	
Tipo de resinas	LLDPE/VLDPE	
Central: secuencia de capas	A+B/A+B//A+B	A/B//A
Ejemplo	1,2	3
Punción a 23 °C	+++	+++
Punción a 90 °C	+	+
Módulo elástico	+++	+++
Abuso en línea	+	+
Contracción libre a 85°C	++	+

De las tablas 5.2 a 5.4 anteriores, parece que las películas de acuerdo con la presente invención muestran una resistencia a la punción mejorada a 23 ºC, módulo elástico, propagación de rasgado y contracción libre.

Tabla 6: resina A: VLDPE2 / resina B: m-LLDPE

Tabla 6.1

Ej. (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C4 (58)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	80 % VLDPE2 + 20 % m-LLDPE1 (1) (24)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1
4 (58)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	(80 % VLDPE2 + 20 % m-LLDPE1)$_{49}$ (49) (24)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1
C5 (58)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	VLDPE2/ m-LLDPE1 (2) (24)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1
5 (58)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	(VLDPE2 / m-LLDPE1)$_{24}$/ VLDPE2 (49) (24)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1
C6 (53)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	VLDPE2 / m-LLDPE1 (2) (22)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1
6 (53)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	(VLDPE2 / m-LLDPE1)$_{24}$/ VLDPE2 (49) (22)	EVA3	PVDC1	80 % TIE1 + 20 % TIE2	PA1

Tabla 6.2

Ej	Contracción 85°C LD/TD (%)	Punción a 23 °C (gf)	Punción a 90 °C (gf)	Abuso en línea a 630 g (%)	Módulo elástico LD/TD (kg/cm^2)	Tensión LD/TD (kg/cm^2)	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
C4	32/41	8.750	1.186	70 %	2.790/2.910	690/490	140/130	13
4	36/43	9.760	1.182	46 %	2.820/2.970	780/540	180/150	35
C5	29/40	7.580	1.271	59 %	2.600/2.670	490/470	140/120	15
5	36/42	9.920	1.152	37 %	2.670/2.660	700/540	190/150	27
C6	34/44	9.310	1.111	50 %	2.630/2.530	760/570	170/130	16
6	37/45	9.840	1.017	54 %	2.560/2.540	750/550	170/140	26

Tabla 6.3

Estructura de referencia no multiplicada	C4	
Número total de capas en la capa central	49	
Tipos de resina	VLDPE/m-LLDPE	
Central: secuencia de capa	A+B/A+B/./A+B	A/B/./A
Ejemplo	4	5, 6
Punción a 23 °C	++	+++
Punción a 90 °C	+	+
Módulo elástico	+	+
Abuso en línea	+++	+++
Contracción libre a 85 °C	++	++

A partir de las tablas anteriores, parece que las películas de acuerdo con la presente invención muestran una resistencia a la punción mejorada a 23 ºC, abuso en línea y contracción libre.

Tabla 7: resina A: EVA2 / resina B: EPB1

Tabla 7.1

Ej (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C7 (52)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	EVA2 / (70 % EPB1 + 30 % EVA2) (2) (16)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2
7 (52)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	$[EVA2 / (70 \% EPB1 + 30 \% EVA2)]_{24}$ / EVA2 (49) (16)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C8 (49)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	EVA2 / (70 % EPB1 + 30 % EVA2) (2) (15)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2
8 (49)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	$[EVA2 / (70 \% EPB1 + 30 \% EVA2)]_{24}$ / EVA2 (49) (15)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C9 (52)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	EVA2 / EPB1 (2) (16)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2
9 (52)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2 + 20 % m-LLDPE2	$(EVA2 / EPB1)_{24}$/ EVA2 (49) (16) EVA2 (49) (16)	EVA2	PVDC2	EVA2	70 % EVA1 + 30 % m-LLDPE2 30 % m-LLDPE2

Tabla 7.2

Ej n	Contracción (85 °C) LD/TD (%)		Punción 23 °C (gf)	Punción 90 °C (gf)	Abuso en línea a 630g (%)	Módulo elástico LD/TD (kg/cm^2)	Tensión LD/TD (kg/cm^2)	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
C7	31	43	5.050	779	59 %	2.680/2.690	820/720	180/220	41
7	31	43	7.213	783	41 %	2.740/2.640	820/670	180/200	53
C8	29	41	5.040	718	35 %	2.660/2.700	750/720	200/200	46
8	32	42	6.885	804	43 %	2.760/2.630	800/730	190/190	47
C9	31	39	5.760	948	24 %	3.330/3.480	840/840	210/230	28
9	33	38	7.302	922	37 %	3.210/3.390	850/680	230/230	54

Tabla 7.3

	Propagación de rasgado			
Ejemplo	LD (gf)	Incremento de LD (%)	TD (gf)	Incremento de TD (%)
C7	15	-	32	-
7	15	0	47	47

Tabla 7.4

Estructura de referencia no multiplicada	C7	
Número total de capas en la capa central	49	
Tipos de resina	EPB/EVA	
Central: secuencia de capa	A/A+B//A	A/B//A
Ejemplo	7, 8	9
Punción a 23°C	+++	+++
Punción a 90°C	+	+
Módulo elástico	+	+
Abuso en línea	+	+
Contracción libre a 85°C	+	+

De las tablas 7.2 a 7.4 anteriores, parece que las películas de acuerdo con la presente invención muestran una resistencia a la punción mejorada a 23 ºC y propiedades de rasgado.

Tabla 8: resina A: ULDPE1 / resina B: LLDPE3

Tabla 8.1

Ej (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C10 (45)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	50 %ULDPE1 + 50 %LLDPE3 (1) (13)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2
10 (45)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	(50 %ULDPE1 + 50 %LLDPE3) $_{49}$ (49) (13)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2
C11 (40)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	50 %ULDPE1 + 50 %LLDPE3 (1) (12)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2
11 (40)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	(50 %ULDPE1 + 50 %LLDPE3) $_{49}$ (49) (12)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2

(continuación)

Ej (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C12 (40)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	LLDPE3 / (50 %ULDPE1 + 50 %LLDPE3) (2) (10)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2
12 (40)	80 %VLDPE4 + 20 % m- LLDPE2	$[LLDPE3 / (50 \%ULDPE1 + 50 \%LLDPE3)]_{24}$ / LLDPE3 (49) (10)	EVA3	PVDC1	EVA3	VLDPE2

Tabla 8.2

Ej n	Contracción (85 °C) LD/TD (%)		Punción 23 °C (gf)	Punción 90 °C (gf)	Abuso en línea a 630 g (%)	Módulo elástico LD/TD (kg/cm^2)	Tensión LD/TD (kg/cm^2)	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
C10	40	46	5.130	512	56 %	2.820/2.460	650/620	100/160	15
10	37	44	5.400	416	50 %	2.510/2.300	780/740	170/200	15
C11	35	44	5.200	400	N.A.	2.490/2.300	640/750	110/150	18
11	44	49	6.680	303	81 %	2.970/2.640	660/840	130/150	11
C12	30	36	4.250	n.a	N.A.	2.360/2.350	780/760	160/190	32
12	41	47	6.330	380	67 %	2.770/2.570	630/800	120/140	10

Tabla 8.3

Estructura de referencia no multiplicada	C10	
Número total de capas en la capa central	49	
Tipo de resinas	ULDPE/LLDPE	
Central: secuencia de capa	A+B/A+B//A+B	A/A+B//A
Ejemplo	11	12
Punción a 23°C	+++	+++
Punción a 90°C	+	+
Módulo elástico	++	+++
Abuso en línea	+	+
Contracción libre a 85°C	++	+++

De las tablas anteriores parece que las películas de acuerdo con la presente invención muestran una resistencia a la punción mejorada a 23 °C, módulo elástico y contracción libre a 85 °C.

Tabla 9: resina A: EVA1 / resina B: VLDPE1

Tabla 9.1

Ej (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
C13 (50)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1 (1) (20)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2

(continuación)

Ej (Tot μm)	1 Sellante	2 Composición central, número total de capas, espesor (μm)	3 Unión	4 Barrera	5 Unión	6 Externa
13 (50)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	(70 %EVA1 + 30 % VLDPE1)$_{49}$ (49) (20)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C14 (50)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	EVA1 / VLDPE1 (2) (20)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C15 (42)	80 % VLDPE4 +20 % m-LLDPE2	70 %EVA1/ 30 % VLDPE1 (1)(18)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
15 (42)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	(85 % EVA1 + 15 % VLDPE1/VLDPE1)$_{24}$ / (85 % EVA1 + 15 % VLDPE1) (49) (18)	No	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C16 (40)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1 (1)(17)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
16 (40)	80 % VLDPE4 +20 % m-LLDPE2	[(85 % EVA1 + 15 % VLDPE1)/ VLDPE1]$_{12}$ / (85 % EVA1 + 15 % VLDPE1) (25)(17)	no	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
C17 (42)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	EVA1/VLDPE1 (2) (15)	70 %EVA1 + 30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2
17 (42)	80 % VLDPE4 + 20 % m-LLDPE2	(EVA1/ VLDPE1)$_{24}$ / EVA1 (49) (15)	70 %EVA1 +30 % VLDPE1	PVDC1	No	70 %EVA1 + 30 % m-LLDPE2

Tabla 9.2

Ej n	Contracción (85 ºC) LD/TD (%)		Punción 23°C (gf)	Punción 90°C (gf)	Abuso en línea a 630g (%)	Módulo elástico LD/TD	Tensión LD/TD	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
						(kg/cm^2)	(kg/cm^2)		
C13	26	36	7.355	690	41 %	2.140/2.080	780/710	150/220	15
13	35	41	7.596	717	N.A.	2.630/2.830	920/920	160/170	15
C14	35	42	6.420	666	44 %	1.630/1.860	800/800	170/220	19
14	34	41	8.500	771	43 %	2.400/2.300	780/805	170/190	16

(continuación)

Ej n	Contracción (85 ºC) LD/TD (%)		Punción 23°C (gf)	Punción 90°C (gf)	Abuso en línea a 630g (%)	Módulo elástico LD/TD	Tensión LD/TD	Elongación LD/TD (%)	Turbiedad después de contracción (%)
						(kg/cm^2)	(kg/cm^2)		
C15	34	42	5.640	598	59 %	1.620/1.960	750/725	150/185	15
15	36	46	7.260	451	80 %	3.210/3.040	830/870	150/180	24,2
C16	20	34	6.413	686	80 %	2.680/2.830	762/804	120/200	12
C17	25	39	6.090	588	52 %	1.790/1.730	795/740	155/200	13
17	32	39	7.696	698	61 %	2.490/2.460	785/740	150/190	13

Tabla 9.3

	Propagación de rasgado			
Ejemplo	LD (gf)	Incremento de LD (%)	TD (gf)	Incremento de TD (%)
C14	19	-	92	-
14	19	0	212	130
C16	9	-	12	-
16	10	11	19	58

Tabla 9.4

Estructura de referencia no multiplicada	C13/C16			
Número total de capas en la capa central	49		25	
Tipos de resinas	EVA/VLDPE		EVA/VLDPE	
Central: secuencia de capas	A+B/A+B//A+B	A/B//A	A+B/B/A+B	A+B/B/A+B
Ejemplo	13	14	15	16
Punción a 23 °C	++	+++	+++	+
Punción a 90 °C	++	++	+	+
Módulo elástico	+++	+++	+++	+
Abuso en línea	+	+	+	++
Contracción libre a 85 °C	+++	+	++	+++

A partir de las tablas anteriores, parece que las películas de acuerdo con la presente invención muestran una resistencia a la punción mejorada a 23 °C, módulo elástico, contracción libre a 85 °C, abuso en línea y propagación de rasgado.

En conclusión, las películas de acuerdo con la presente invención muestran una mejora general de las propiedades mecánicas (punción a 23 °C, módulo elástico, abuso en línea y propagación de rasgado), una mejora de contracción libre (a 85 °C) independientemente de las resinas involucradas y su secuencia.

Además, durante la fabricación, se observó una mejora en la estabilidad del procedimiento, en particular una inflación de la burbuja más fácil, una mejor estabilidad de la burbuja (menos explosión de la burbuja) y, en particular, una disminución en las temperaturas de orientación y/o un aumento en la relación de estiramiento máxima alcanzable, como se demostró a través de las condiciones de orientación informadas en la Tabla 10. Los materiales extrudidos recogidos a la salida del troquel y enfriados se calentaron en un baño de agua y luego se orientaron. Se obtuvo una disminución de la temperatura del baño de agua y relaciones de orientación más altas para las películas de la presente invención permitiendo mejores propiedades mecánicas y mayor contracción.

Tabla 10

Ejemplos	Temperatura de baño (°C)	Relación de orientación LD - TD
C4 Ej. 4	94 91	3,6 – 3,4 3,8 – 3,6
C1 Ej. 1	98 96	3,8 – 3,2 4 – 3,7
C13 Ej. 13	89 88	3,8 – 3,65 4-4,1
C7 Ej. 7	94 88	4,3 – 3,65 4,3 - 4

Además, las películas presentes pueden mostrar una reducción en el efecto de rizado que, a su vez, da como resultado una mejor maquinabilidad de la película tanto a nivel de conversión como de cliente.

REIVINDICACIONES

1. Una película termocontraíble de barrera de gas de múltiples capas que comprende: - una capa (1) termosellable externa, una capa (2) central, una capa (4) de barrera de gas interpuesta entre la capa (2) central y la capa (6) externa y una capa (6) externa, **caracterizada porque** la capa (2) central comprende una secuencia de microcapas (a), comprendiendo dicha secuencia al menos una resina A seleccionada entre LLDPE, EVA, VLDPE y ULDPE y un resina B seleccionada entre VLDPE, LDPE, m-LLDPE, EPB y LLDPE, en la que

dicha secuencia de microcapas (a) comprende de 10 a 100 microcapas, el espesor total de la película es de 20 a 60 µm y el espesor de la capa central es de 10 a 50 µm.

2. La película de la reivindicación 1 en la que dicha secuencia de microcapas (a) comprende de 25 a 50 microcapas.

3. La película de las reivindicaciones 1 o 2 en la que dicha secuencia (a) comprende al menos un par de resinas A y B seleccionadas entre los pares LLDPE / VLDPE, EVA / LDPE, VLDPE / m-LLDPE, EVA / EPB y ULDPE / LLDPE .

4. La película de la reivindicación 3, en la que dicha secuencia (a) consiste en un par de resinas A y B seleccionadas entre los pares LLDPE / VLDPE, EVA / LDPE, VLDPE / m-LLDPE, EVA / EPB y ULDPE / LLDPE.

5. Las películas de las reivindicaciones 1 a 4 en las que dichas resinas A y B se mezclan (A+B), se alternan (A/B) o ambas se mezclan y alternan dentro de la secuencia (a).

6. La película de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la disposición y composición de microcapas en la secuencia (a) se selecciona entre (A+B)n, (A/B)n, (A/B)n/A, [A/(A+B)]n, [A/(A+B)]n/A y [(A+B)/B]n/(A+B), donde n es un número entero.

7. La película de las reivindicaciones 1 a 6 en la que la relación en peso entre la resina A y la resina B en la capa central es de 9:1 a 1:9, preferiblemente de 7:3 a 3:7.

8. La película de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el espesor de la capa central es de 15 a 40 µm.

9. La película de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la capa (1) termosellabe comprende una o más resinas seleccionadas independientemente del grupo que consiste en homopolímero de polietileno, copolímero de etileno-alfa-olefina heterogéneo u homogéneo, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, ionómero y mezclas de los mismos.

10. La película de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la capa (4) de barrera comprende al menos una resina de barrera de gas seleccionada entre copolímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas y copolímeros basados en acrilonitrilo, preferiblemente entre PVDC, EVOH, poliamidas/copoliamidas y mezclas de EVOH con poliamidas/copoliamidas, lo más preferiblemente dicha resina de barrera de gas es PVDC.

11. La película de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende además al menos una capa de unión.

12. La película de las reivindicaciones 1 a 11 que tiene un % de contracción libre en cada dirección de al menos 5 %, preferiblemente al menos 10 %, más preferiblemente al menos 15 %, incluso más preferiblemente al menos de 20 % a 85 ºC (ASTMD2732).

13. Un recipiente flexible para embalaje que se puede obtener mediante el sellado automático de la película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12.

14. El recipiente flexible de la reivindicación 13 en forma de una bolsa, una bolsita o un tubo.

15. Un paquete que comprende un recipiente de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 14 y un producto embalado en dicho recipiente.

16. Uso de una película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12 para embalaje, preferiblemente para embalaje de alimentos.