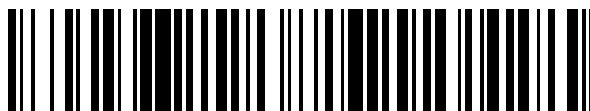


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 056**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/00</b>	(2006.01) <b>B29K 29/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01) <b>B29K 77/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/28</b>	(2006.01) <b>B32B 37/15</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01) <b>B29C 55/02</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01) <b>B29C 55/28</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/34</b>	(2006.01) <b>B29L 9/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01) <b>B29C 48/10</b>	(2009.01)
<b>B29K 96/00</b>	(2006.01) <b>B29C 48/21</b>	(2009.01)
<b>B32B 7/12</b>	(2006.01) <b>B29C 48/91</b>	(2009.01)
<b>B29K 23/00</b>	(2006.01) <b>B29C 48/88</b>	(2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/US2013/024022**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13116445**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13703306 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2809511**

54 Título: **Película multicapa que incluye copolímero de olefina cíclica**

30 Prioridad:

**31.01.2012 US 201261592870 P**  
**31.01.2012 US 201261592884 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.08.2020**

73 Titular/es:

**PERFORMANCE MATERIALS NA, INC. (100.0%)**  
**2211 H.H. Dow Way**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**HAUSMANN, KARLHEINZ y**  
**TROUILHET, YVES M.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 778 056 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Película multicapa que incluye copolímero de olefina cíclica

La invención se refiere a una estructura de película multicapa coextruida que comprende un copolímero de olefina cíclica que puede usarse en envasado tal como en aplicaciones de envasado de alimentos.

**5 Antecedentes de la invención**

En el campo del envasado, las películas multicapa tanto retráctiles como no retráctiles diseñadas para contener productos a menudo deben cumplir múltiples requisitos.

10 Por ejemplo, cuando se envasan productos que tienen bordes afilados o protuberancias similares a agujas, es importante que las películas multicapa utilizadas en el envasado de dichos productos tengan una excelente resistencia a la perforación.

15 Se puede proporcionar una solución a dichos requisitos de resistencia a la perforación mediante una película multicapa que comprende una capa que contiene poliamida, o mezclas de las mismas. Por ejemplo, el documento EP1296830 describe una película multicapa que comprende una capa intermedia de poliamida que tiene buenas propiedades de resistencia a la perforación, adecuada para envasar alimentos ultracongelados tales como costillas y mariscos tales como cangrejos.

Por otro lado, dichas películas multicapa también deben presentar otras propiedades, tales como la tendencia a contraerse por influencia de calor y adoptar la forma del artículo envasado, una propiedad conocida como "termocontracción".

20 En la mayoría de las aplicaciones de envasado, tales como las bolsas retráctiles utilizadas para alimentos y en particular para el envasado de carne, se requiere una "termocontracción" de al menos 40%, pero la inclusión de una capa de poliamida para mejorar la resistencia a la perforación generalmente también reduce la tendencia de una película multicapa a la termocontracción, por lo que debe alcanzarse un compromiso entre estas dos propiedades deseables.

25 Los ionómeros son conocidos por su excelente capacidad de termocontracción, y dependiendo del grado de neutralización del ionómero, la "termocontracción" de una película multicapa que comprende una capa de ionómero puede alcanzar 50% e incluso valores más altos.

30 Sin embargo, las películas multicapa que comprenden una capa de ionómero tienen una resistencia solo moderada a la perforación en comparación con estructuras multicapa similares que contienen componentes más rígidos tales como la poliamida y, por lo tanto, no se usan ampliamente para envasar bordes afilados o puntiagudos, tales como cortes de carne que tienen fragmentos óseos salientes o astillas.

Se cree que mezclas de poliamida y ionómero darían como resultado un material polimérico que combina la resistencia a la perforación de la poliamida y el comportamiento de termocontracción de los ionómeros, pero en un grado muy disminuido, haciendo que dichas composiciones sean menos deseables.

35 Existe la posibilidad de combinar varias capas en una película con el fin de producir una película que combine las ventajas de cada una de las capas individuales, pero dado que el coste económico de una película de este tipo aumenta con su complejidad, esto no siempre es ventajoso. En muchos casos, las películas multicapa deben construirse mediante operaciones de laminación secuenciales, lo cual añade gastos. Además, la inclusión de capas rígidas de poliamida con el fin de aumentar la resistencia a la perforación conduce a complicaciones desde un punto de vista ambiental, ya que el reciclaje de dichas estructuras es inherentemente problemático debido a la incompatibilidad química entre poliamidas y poliolefinas.

40

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una película multicapa que combine una buena resistencia a la perforación y, lo que es más importante, altas propiedades de "termocontracción" en una capa, que se pueda fabricar con bajo coste económico y que se pueda reciclar más fácilmente.

45 El documento EP1423408 describe capas sellantes que comprenden mezclas de ionómeros y polímeros de olefinas cíclicas que tienen una resistencia a la perforación relativamente buena, pero no menciona el comportamiento de termocontracción de dichas mezclas en películas multicapa orientadas.

El documento US 2010/003432 A1 describe una película multicapa de tipo lámina o tubo para el envasado de alimentos.

50 El documento US2004173491 describe películas multicapa orientadas biaxialmente que tienen propiedades de barrera y presentan resistencia a la perforación. En varios ejemplos, las películas tienen la estructura general LLDPE/unión/PA/EVOH/PA/unión/LLDPE sellante.

**Sumario de la invención**

Los problemas mencionados anteriormente se resuelven mediante una estructura de película multicapa coextruida que comprende

- 5 al menos dos capas resistentes a la perforación que comprenden al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;
- al menos una capa de barrera, en donde la al menos una capa de barrera está entre las al menos dos capas resistentes a la perforación;
- al menos una capa de unión; y
- al menos una capa sellante

- 10 en donde la estructura de película multicapa coextruida comprende en orden,
  - al menos una capa resistente a la perforación que comprende al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;
  - al menos una capa de unión; y
  - al menos una capa sellante;

- 15 en donde dicha capa de barrera está entre la al menos una capa resistente a la perforación y la al menos una capa sellante;

en donde la al menos una capa de barrera consiste esencialmente en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico entre al menos dos capas que comprenden cada una independientemente una poliamida o una mezcla de copolímero de olefina cíclica y polietileno o polipropileno o ionómero;

- 20 y en donde la película está orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.

La estructura de película multicapa se puede obtener por, o se obtiene por un procedimiento de triple burbuja y puede estar orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.

- 25 El procedimiento de triple burbuja permite la fabricación de estas estructuras en una sola etapa por coextrusión, en lugar de laminar una película externa orientada biaxialmente (p. ej., poliéster) con las capas que contienen mezclas de COC con poliolefinas o ionómeros. Esto puede reducir significativamente el coste de la película de envasado. También en este caso, la película entera está orientada en lugar de solo capas seleccionadas, lo que permite propiedades de contracción más consistentes.

- 30 La invención también proporciona un procedimiento (triple burbuja) para fabricar una estructura de película multicapa coextruida, que comprende coextruir una estructura de película multicapa con una película tubular coextruida; enfriar la estructura de película tubular multicapa coextruida en una primera burbuja; orientar la estructura de película tubular multicapa coextruida con calentamiento en una segunda burbuja para producir una película orientada; y relajar la película orientada con calentamiento en una tercera burbuja; en donde la estructura de película multicapa tubular comprende al menos dos capas resistentes a la perforación como se ha caracterizado anteriormente. Es decir, las capas resistentes a la perforación comprenden al menos un COC y al menos un ionómero o poliolefina. En un procedimiento preferido, la película orientada está orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.

- 35 Además, la invención proporciona un artículo, en particular un artículo de envasado, que comprende las estructuras de película multicapa mencionadas anteriormente.

**Breve descripción del dibujo**

- 40 La figura 1 muestra una visión general esquemática del procedimiento de triple burbuja de la invención, como se describe a continuación.

**Descripción detallada**

La invención proporciona una estructura de película multicapa coextruida que comprende

- 45 al menos dos capas resistentes a la perforación que comprenden al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;
- al menos una capa de barrera, en donde la al menos una capa de barrera está entre las al menos dos capas resistentes a la perforación;
- al menos una capa de unión; y

al menos una capa sellante

en donde la estructura de película multicapa coextruida comprende en orden,

al menos una capa resistente a la perforación que comprende al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;

5 al menos una capa de unión; y

al menos una capa sellante;

en donde dicha capa de barrera está entre la al menos una capa resistente a la perforación y la al menos una capa sellante;

10 en donde la al menos una capa de barrera consiste esencialmente en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico entre al menos dos capas que comprenden cada una independientemente una poliamida o una mezcla de copolímero de olefina cíclica y polietileno o polipropileno o ionómero;

y en donde la película está orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.

15 Una estructura de película multicapa preferida es aquella en la que la capa resistente a la perforación comprende al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero, al menos un copolímero de olefina cíclica y polietileno, o al menos un copolímero de olefina cíclica y polipropileno, la capa de unión comprende homopolímeros y/o copolímeros de olefina, preferiblemente homopolímeros o copolímeros de polietileno, homopolímeros o copolímeros de propileno, o mezclas de los mismos, o copolímeros de etileno, preferiblemente copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo, o polímeros o copolímeros modificados con funciones ácido, anhídrido o epóxido; y la capa sellante comprende homopolímeros y/o copolímeros de olefina elegidos entre polietileno, homopolímeros y copolímeros de propileno, copolímeros de etileno, preferiblemente copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico y sus correspondientes ionómeros, y/o mezclas de los mismos.

25 La resistencia a la perforación indica la capacidad relativa de un material para inhibir la progresión de la penetración de un objeto afilado una vez que éste lo ha perforado. Las pruebas diseñadas para medir la resistencia a la perforación son generalmente específicas de la aplicación y cubren elementos como techos, materiales de envasado, prendas protectoras y materiales resistentes a las agujas. Por ejemplo, un material resistente a la perforación puede resistir una fuerza de perforación específica por unidad de espesor, con una aguja de calibre 25 perpendicular al material, entre 0.1 a 150 N/mm, 0.1 a 100 N/mm, 1 a 50 N/mm, 1 a 20 N/mm, o 1 a 10 N/mm, 50 a 150 N/mm, 50 a 100 N/mm, o en forma de una energía específica por unidad de espesor en J/mm. Típicamente puede ser de 0.1 a 20 o de 1 a 10 J/mm.

30 La resistencia a la perforación se puede medir de acuerdo con una prueba DIN14477 o EN388 a una velocidad de 1 mm/min utilizando una varilla que tiene una bola esférica en su extremo, la varilla tiene un diámetro de 2 mm y la bola esférica tiene un diámetro de 2.5 mm. Preferiblemente, las películas como se describen en este documento tienen resistencia a la perforación en esta prueba de al menos 2 J/mm, tal como de 2 a 10 J/mm, preferiblemente de 3 a 8 J/mm.

35 La capa resistente a la perforación de las estructuras de película multicapa comprende al menos un COC y al menos un ionómero o poliolefina. Preferiblemente, la capa resistente a la perforación de la estructura de película multicapa coextruida puede carecer esencialmente de poliamidas tales como, por ejemplo, poliamidas semicristalinas y amorfas, es decir, la capa resistente a la perforación de la estructura de película multicapa coextruida puede no comprender una poliamida, tal como por ejemplo poliamidas semicristalinas y amorfas.

40 La capa resistente a la perforación puede comprender de 10 a 99, de 10 a 40, de 10 a 30, de 40 a 95, de 55 a 95, o de 60 a 95% en peso del COC, basado en el peso total de la capa resistente a la perforación.

El COC incluye copolímeros de monómeros cíclicos insaturados, y puede obtenerse por polimerización en cadena de uno o más monómeros cíclicos insaturados con uno o más monómeros lineales insaturados, tal como por ejemplo etileno, o puede obtenerse por metátesis de apertura de anillo de uno o más monómeros cíclicos insaturados y posterior hidrogenación.

45 Los ejemplos de monómeros cíclicos insaturados se pueden elegir de, sin limitación, norborneno y sus derivados, tales como por ejemplo 2-norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5,5-dimetil-2-norborneno, 5-butil-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metoxicarbonil-2-norborneno, 5-ciano-2-norborneno, 5-metil-5-metoxicarbonil-2-norborneno y 5-fenil-2-norborneno; ciclopentadieno y sus derivados tales como, por ejemplo, dicitlopentadieno y 2,3-dihidrociclopentadieno; y combinaciones de dos o más de los mismos.

50 Se pueden elegir ejemplos de monómero lineal insaturado, sin limitación, de alquenos que tienen de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, tales como por ejemplo alfa-olefinas, por ejemplo, etileno, propileno y butileno. Otros monómeros lineales insaturados se pueden elegir de 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoceno, ciclopenteno, ciclohexano, 3-metilciclohexeno, cicloocteno, 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-

hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, dicitropentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, tetraciclododeceno, 2-metiltetraciclododeceno y 2-etiltetraciclododeceno; o combinaciones de dos o más de los mismos. Preferiblemente, el monómero lineal insaturado es etileno.

5 Los ejemplos de COC obtenidos mediante la polimerización en cadena de uno o más monómeros cíclicos insaturados con uno o más monómeros lineales insaturados pueden incluir copolímeros de etileno y norborneno, etileno y tetraciclododeceno.

10 Los polímeros de COC son generalmente, o incluso completamente, amorfos, altamente transparentes y tienen propiedades de barrera frente a la humedad muy altas, aproximadamente el doble que el HDPE y cinco veces más que el LDPE. El COC se puede elegir entre copolímeros de olefina cíclica que tienen una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 60 a 150°C o de 70 a 100°C.

Los ejemplos de COC obtenidos por metátesis de apertura de anillo de uno o más monómeros cíclicos insaturados y posterior hidrogenación pueden incluir polinorborneno hidrogenado.

El COC se puede elegir de copolímeros de olefina cíclica que tienen al menos 15, de 15 a 90, o de 15 a 40 por ciento en moles de monómeros cíclicos insaturados.

15 Los polímeros de cicloolefina se pueden preparar con la ayuda de catalizadores de metales de transición. Los procedimientos de preparación se describen, por ejemplo, en los documentos DD-A-109 225, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, patentes de EE.UU. 5,869,586 y 6,068,936 y WO98/27126. La regulación del peso molecular durante la preparación puede realizarse ventajosamente usando hidrógeno. Los pesos moleculares adecuados también se pueden establecer mediante la selección dirigida del catalizador y las condiciones de reacción. Los detalles a este  
20 respecto se dan en las memorias descriptivas mencionadas anteriormente.

Los polímeros de cicloolefina adecuados son los productos vendidos con la marca registrada Topas® por Ticona.

La capa resistente a la perforación también puede comprender un ionómero basado en un copolímero ácido de E/X/Y donde E es etileno, X es un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado etilénico C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> e Y es un comonómero opcional seleccionado de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo.

25 Los ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados etilénicos C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> pueden elegirse, por ejemplo, entre ácido metacrílico y ácido acrílico.

El ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado etilénico C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> puede estar presente en una cantidad de 2 a 30, 5 a 20, o 12 a 19 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero ácido.

30 El comonómero opcional Y puede estar presente en una cantidad de 0.1 a 40, de 0.1 a 10% en peso, basado en el peso del copolímero E/X/Y, o no estar presente en absoluto.

Para formar el ionómero, las funciones ácido carboxílico presentes en el copolímero E/X/Y pueden neutralizarse al menos parcialmente en sales que contienen uno o más cationes de metales alcalinos, metales de transición o metales alcalinotérreos, tales como por ejemplo sodio, zinc, litio, magnesio o calcio.

35 Por lo tanto, se puede elegir un ionómero entre los copolímeros E/X donde E es etileno y X es ácido metacrílico al menos parcialmente neutralizado por zinc o sodio.

Los polímeros adecuados para usar en la presente invención son los ionómeros disponibles en el mercado con la marca registrada Surlyn® de E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont). Los ionómeros de ejemplo incluyen un copolímero de etileno con 15% de ácido metacrílico y un índice de fluidez (MFI) de 0,7, 58% neutralizado con Zn, y un copolímero de etileno, con 10% de ácido metacrílico y MFI de 1,5, 38% neutralizado con Zn.

40 La capa resistente a la perforación también puede comprender una poliolefina elegida entre homopolímeros de polietileno, copolímeros de polietileno, homopolímeros de polipropileno o copolímeros de polipropileno y/o mezclas de los mismos.

45 Ejemplos no limitantes de homopolímeros y/o copolímeros de polietileno (en los que el etileno es el comonómero principal) adecuados para usar como un componente de la capa resistente a la perforación o en capas de unión (descritas más adelante) en la estructura de película multicapa coextruida son, por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno de metaloceno (mPE).

50 Los homopolímeros y/o copolímeros de polietileno se pueden hacer por cualquier procedimiento disponible conocido en la técnica, incluidos los procedimientos de gas a alta presión, gas a baja presión, solución y suspensión que emplean sistemas catalíticos de Ziegler-Natta, metaloceno y complejos de metal de transición tardía convencionales.

Los homopolímeros y/o copolímeros de polipropileno tales como copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques y terpolímeros de propileno incluyen copolímeros de propileno (en donde el propileno es el comonómero principal) con

5 otras olefinas tales como etileno, 1-buteno, 2-buteno y los diversos isómeros de penteno, y terpolímeros de propileno tales como copolímeros de propileno con etileno y otra olefina, y copolímeros aleatorios (copolímeros estadísticos) que tienen propileno y el(los) comonómero(s) distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica en proporciones que corresponden a la relación de alimentación del propileno al(los) comonómero(s). Los copolímeros de bloques adecuados están formados por segmentos de cadena que consisten en homopolímero de propileno y segmentos de cadena que consisten, por ejemplo, en copolímeros aleatorios de propileno y etileno.

10 Los homopolímeros y/o copolímeros de polipropileno se pueden fabricar por cualquier procedimiento conocido (p. ej., usando el catalizador Ziegler-Natta, basado en compuestos organometálicos o en sólidos que contienen tricloruro de titanio). Los copolímeros de bloques se pueden fabricar de manera similar, excepto que el propileno generalmente se polimeriza primero por sí mismo en una primera etapa y después se polimerizan propileno y comonómeros adicionales tales como el etileno, en una segunda etapa, en presencia del polímero obtenido durante la primera. Debido a que los procedimientos para fabricar polipropilenos son bien conocidos por un experto en la técnica, la descripción de los mismos se omite en el presente documento por razones de brevedad.

15 El espesor de la capa resistente a la perforación puede depender del uso final específico de la estructura de película multicapa coextruida y puede variar de 5 a 60  $\mu\text{m}$  o de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . El espesor de la capa resistente a la perforación puede variar de 5 a 90%, de 10 a 70% o de 20 a 50% del espesor total de la estructura de película multicapa coextruida.

20 La estructura de película multicapa coextruida comprende al menos una capa de unión. La capa de unión sirve para adherir la capa resistente a la perforación a una capa sellante y/u otras capas adyacentes. En el caso en que la capa de unión sirve para adherir la al menos una capa resistente a la perforación a la al menos una capa sellante, la capa de unión es adyacente a al menos una capa sellante y la capa resistente a la perforación. Dicho de forma alternativa, la capa de unión está interpuesta entre la capa resistente a la perforación y la capa sellante.

La capa de unión puede comprender uno o más homopolímeros y/o copolímeros de olefina, como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el uno o más homopolímeros y/o copolímeros de olefinas se eligen entre homopolímeros y/o copolímeros de polietileno, homopolímeros y/o copolímeros de propileno, y/o mezclas de los mismos.

25 Una capa de unión destacada comprende uno o más copolímeros de etileno.

"Copolímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende unidades de repetición derivadas de etileno y al menos un monómero adicional. El monómero adicional puede ser otra  $\alpha$ -olefina, o un monómero con un grupo funcional polar.

30 Los copolímeros de etileno se pueden elegir entre copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo tales como copolímeros de etileno y (met)acrilato de metilo, copolímeros de etileno y (met)acrilato de etilo, copolímeros de etileno y (met)acrilato de butilo, o combinaciones de dos o más de los mismos.

"(Met)acrilato de alquilo" se refiere a acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo.

35 En el caso en que la capa de unión comprende un copolímero de etileno, el copolímero de etileno puede ser un copolímero de etileno y  $\alpha$ -olefina que comprende etileno y una  $\alpha$ -olefina de 3 a 20 o de 4 a 8 átomos de carbono.

40 La densidad de los copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina puede variar de 0.860  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 0.925  $\text{g}/\text{cm}^3$ , de 0.860  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 0.91  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o entre 0.880  $\text{g}/\text{cm}^3$  a 0.905  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Las resinas hechas por catálisis de tipo Ziegler-Natta y por metaloceno o catálisis de sitio único están incluidas siempre que se encuentren dentro de los intervalos de densidad así descritos. Las resinas de metaloceno o de sitio único útiles en el presente documento son (i) aquellas que tienen una relación I-10/I-2 menor que 5.63 y una Mw/Mn (polidispersidad) mayor que (I-10/I-2)-4.63 y (ii) aquellas basadas que tienen una relación I-10/I-2 igual o mayor que 5.63 y una polidispersidad igual o menor que (I-10/I-2) - 4.63. Las resinas de metaloceno del grupo (ii) pueden tener una polidispersidad mayor que 1.5 pero menor o igual que (I-10/I-2) - 4.63. Las condiciones y catalizadores que pueden producir resinas de metaloceno sustancialmente lineales se describen en la patente de EE.UU. 5,278,272. La referencia proporciona descripciones completas de la medición de los parámetros reológicos bien conocidos I-10 e I-2, que son valores de fluidez con diferentes cargas y, por lo tanto, condiciones de cizalladura. También proporciona detalles de las mediciones de la conocida determinación de la relación Mw/Mn, determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC).

45 Los copolímeros de etileno pueden ser copolimerizados de etileno con un monómero que comprende un grupo funcional polar tal como acetato de vinilo o (met)acrilatos de alquilo.

50 Cuando la capa de unión comprende un copolímero de etileno y acetato de vinilo, la cantidad relativa de unidades de acetato de vinilo copolimerizadas puede ser de 2 a 40, de 10 a 40, de 10 a 30 o de 15 a 28% en peso, basado en el peso total del copolímero de etileno y acetato de vinilo. Se puede usar una mezcla de dos o más copolímeros de etileno y acetato de vinilo diferentes como componentes de la capa de unión en lugar de un único copolímero.

55 Los copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo son copolímeros de etileno termoplásticos derivados de la copolimerización del comonómero etileno y al menos un comonómero de (met)acrilato de alquilo, en donde el grupo

alquilo contiene de uno a diez átomos de carbono y preferiblemente de uno a cuatro átomos de carbono.

5 Cuando la capa de unión comprende un copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo, la cantidad relativa de unidades de (met)acrilato de alquilo copolimerizadas puede ser de 0.1 a 45, de 5 a 35, o de 8 a 28 por ciento en peso, basado en el peso total del copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo. Un ejemplo de copolímero de etileno y (met)acrilato de alquilo es un copolímero de etileno y 16% de acrilato de etilo, índice de fluidez (MFI) de 1.

10 Los homopolímeros de olefinas y/o copolímeros de etileno pueden ser copolímeros modificados, lo que significa que los copolímeros están injertados y/o copolimerizados con funciones orgánicas. Los polímeros modificados para usar en la capa de unión pueden modificarse con funciones ácido, anhídrido y/o epóxido. Ejemplos de los ácidos y anhídridos utilizados para modificar los polímeros, que pueden ser ácidos mono, di o policarboxílicos, son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, éster monoetilico del ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, anhídrido itacónico, anhídrido maleico y anhídrido maleico sustituido, p. ej. anhídrido dimetil-maleico o anhídrido citrotónico, anhídrido náutico, anhídrido metil-náutico y anhídrido tetrahidroftálico, o combinaciones de dos o más de los mismos, prefiriéndose el anhídrido maleico.

15 Cuando el homopolímero y/o copolímero de olefina está modificado con ácido, puede contener de 0.05 a 25 por ciento en peso de un ácido, basado en el peso total del polímero modificado.

Cuando se usa un polímero modificado con anhídrido, puede contener de 0.03 a 10, o de 0.05 a 5 por ciento en peso de un anhídrido, basado en el peso total del polímero modificado.

20 Los ejemplos de epóxidos utilizados para modificar polímeros pueden incluir epóxidos insaturados que comprenden de cuatro a once átomos de carbono, tales como (met)acrilato de glicidilo, éter de alilo y glicidilo, éter de vinilo y glicidilo e itaconato de glicidilo, siendo particularmente preferidos los (met)acrilatos de glicidilo.

25 Los copolímeros de etileno modificados con epóxido pueden contener de 0.05 a 15% en peso de un epóxido, basado en el peso total del copolímero de etileno modificado. Los epóxidos utilizados para modificar los copolímeros de etileno pueden incluir (met)acrilatos de glicidilo. Un copolímero de etileno/(met)acrilato de glicidilo puede contener además unidades copolimerizadas de un (met)acrilato de alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Los (met)acrilatos de alquilo representativos incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de hexilo, o combinaciones de dos o más de los mismos. Destacan el acrilato de etilo y el acrilato de butilo. La  $\alpha$ -olefina puede seleccionarse del grupo de propileno, octeno, buteno y hexano, especialmente propileno.

Los copolímeros de etileno modificados pueden modificarse con funciones ácido, anhídrido y/o (met)acrilato de glicidilo.

30 Los homopolímeros y/o copolímeros de olefinas y los polímeros modificados están disponibles en el mercado con las marcas registradas APPEEL®, BYNEL®, ELVALOY® AC y ELVAX® de DuPont.

Los copolímeros de etileno se pueden producir por cualquier medio conocido por un experto en la técnica usando autoclave o reactores tubulares (p. ej., patentes de EE.UU. 3,404,134, 5,028,674, 6,500,888, 3,350,372 y 3,756,996).

El espesor de la capa de unión de la estructura multicapa puede estar entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ , 5 y 50  $\mu\text{m}$ , o 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

35 La estructura de película multicapa coextruida también comprende al menos una capa sellante. La capa sellante sirve para adherir la estructura de película a cualquier sustrato adecuado o a sí misma, y puede comprender uno o más homopolímeros y/o copolímeros de olefinas capaces de unirse por fusión sobre y a cualquier sustrato adecuado o a sí mismos por medios convencionales tales como el termosellado.

40 La capa sellante puede comprender homopolímeros y/o copolímeros de olefinas elegidos entre polietileno, homopolímeros y/o copolímeros de propileno, copolímeros de etileno tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico y sus correspondientes ionómeros, y/o mezclas de los mismos.

La capa sellante también puede incluir estos homopolímeros o copolímeros mezclados con otros polímeros. Por ejemplo, un polietileno se puede mezclar con polibutileno para proporcionar un sellante con capacidad de despegado mejorada.

45 Es de destacar una capa sellante que comprende al menos un ionómero tal como se ha descrito anteriormente. En la estructura de multicapa, el ionómero en la capa sellante es el mismo que en la capa resistente a la perforación o puede ser diferente.

La estructura de película multicapa comprende además al menos una capa de barrera, y dicha capa de barrera está entre la al menos una capa resistente a la perforación y la al menos una capa sellante.

50 La capa de barrera consiste esencialmente en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico entre al menos dos capas que comprenden cada una independientemente una poliamida o una mezcla de copolímero de olefina cíclica y polietileno o polipropileno o ionómero. La capa de barrera puede consistir en una capa de EVOH, que es adyacente y está entre dos capas que comprenden una poliamida o una mezcla de COC y polietileno, polipropileno o ionómero.

Expuesto de forma alternativa, la estructura de película multicapa coextruida también comprende una capa de barrera que puede consistir en una capa de EVOH flanqueada, en cada lado, por una capa que comprende poliamida, o una mezcla de COC y polietileno, polipropileno o ionómero. En algunas realizaciones, pueden estar presentes capa(s) de unión entre la capa de barrera y la capa que comprende poliamida o una mezcla de COC y polietileno, polipropileno o ionómero.

5 Una realización preferida es la estructura multicapa en donde la al menos una capa de barrera consiste en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) entre dos capas que comprenden una mezcla de copolímero de olefina cíclica y ionómero, polietileno o polipropileno, opcionalmente con capas de unión entre la capa de EVOH y las capas que comprenden una mezcla de copolímero de olefina cíclica y ionómero, polietileno o polipropileno.

10 Otra realización preferida es la estructura multicapa en la que la al menos una capa de barrera consiste en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) adyacente y entre dos capas que comprenden una poliamida.

Los polímeros de EVOH generalmente tienen un contenido de etileno de entre 15 por ciento en moles y 60 por ciento en moles, más preferiblemente entre 20 y 50 por ciento en moles. La densidad del EVOH disponible en el mercado generalmente varía entre 1.12 g/cm<sup>3</sup> hasta 1.20 g/cm<sup>3</sup>, teniendo los polímeros una temperatura de fusión en el intervalo entre 142°C y 191°C. Los polímeros de EVOH pueden prepararse mediante técnicas bien conocidas o pueden obtenerse de fuentes comerciales. Los copolímeros de EVOH pueden prepararse por saponificación o hidrólisis de copolímeros de etileno y acetato de vinilo. Por lo tanto, el EVOH también puede conocerse como copolímero de etileno y acetato de vinilo hidrolizado (HEVA). El grado de hidrólisis es preferiblemente de 50 a 100 por ciento en moles, más preferiblemente de 85 a 100 por ciento en moles. Además, el peso molecular promedio ponderado, M<sub>w</sub>, del componente EVOH útil en las estructuras de la invención, calculado a partir del grado de polimerización y el peso molecular de la unidad de repetición, puede estar en el intervalo de 5 000 Daltons a 300 000 Daltons siendo lo más preferido de 50 000 a 70 000 Daltons, tal como 60 000 Daltons.

Los polímeros de EVOH adecuados se pueden obtener de Eval Company of America o Kuraray Company of Japan con el nombre comercial EVAL™. EVOH también está disponible con el nombre comercial SOARNOL® de Noltex L.L.C. Los ejemplos de dichas resinas EVOH incluyen EVAL™ F101, EVAL™ E105, EVAL™ J102, y SOARNOL® DT2903, SOARNOL® DC3203 y SOARNOL® ET3803. Preferiblemente, el EVOH es orientable desde 3x3 a 10x10 de estirado sin pérdida en las propiedades de barrera por pinchado, estrangulamiento o roturas en la capa de EVOH.

De especial interés son las resinas de EVOH vendidas con el nombre comercial EVAL™ SP obtenidas de Eval Company of America o Kuraray Company of Japan que pueden ser útiles como componentes en las películas retráctiles laminadas de la presente invención. EVAL™ SP es un tipo de EVOH que presenta una mayor plasticidad y que es adecuado para su uso en aplicaciones de envasado que incluyen película retráctil. Los ejemplos de tales resinas de EVOH incluyen EVAL™ SP 521, EVAL™ SP 292 y EVAL™ SP 482. Los grados de EVAL™ SP de EVOH son más fáciles de orientar que las resinas EVAL™ convencionales. Estos polímeros de EVOH son una clase preferida para usar en las películas multicapa termorretráctiles orientadas de esta invención. Sin limitarse a la teoría, se cree que la mayor capacidad de orientación de las resinas de EVOH EVAL™ SP deriva de su estructura química, en particular el nivel relativamente alto de grupos hidroxilo adyacentes cabeza-cabeza en la cadena de polímero de EVOH. Por grupos hidroxilo adyacentes cabeza-cabeza se entiende unidades estructurales de 1,2-glicol. Por relativamente alto se entiende de 2 a 8% en moles de unidades estructurales de 1,2-glicol presentes en la cadena de polímero de EVOH. Preferiblemente, estarán presentes de 2,8 a 5,2% en moles de unidades de 1,2-glicol.

40 La capa de barrera está interpuesta entre dos capas resistentes a la perforación, o expuesto de forma alternativa, la al menos una capa de barrera es adyacente y está entre las al menos dos capas resistentes a la perforación.

Por consiguiente, la estructura de película multicapa comprende al menos dos capas resistentes a la perforación que comprenden al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina, preferiblemente en donde la poliolefina es polietileno o polipropileno; al menos una capa de barrera, en donde la al menos una capa de barrera está entre las al menos dos capas resistentes a la perforación; al menos una capa de unión; y al menos una capa sellante.

La estructura multicapa puede comprender además una capa externa que comprende una poliamida, policarbonato, poliéster, preferiblemente poli(tereftalato de etileno) o poliolefina.

50 La capa externa puede dar a la estructura de película multicapa coextruida resistencia mecánica y/o capacidad de impresión, y/o puede comprender además una o más capas funcionales adicionales tales como capas de barrera y/u otras capas funcionales ubicadas entre la al menos una capa resistente a la perforación y la al menos una capa sellante.

Por capa externa se entiende una capa que es la capa más externa de la estructura de película multicapa coextruida, en la cara opuesta a la de la capa sellante, es decir, una capa que forma la cara externa de la estructura en la cara opuesta a la de la capa sellante. Por ejemplo, en una estructura coextruida tubular tal como la formada en un procedimiento de triple burbuja, la capa externa es la capa que sirve como la cara exterior de la estructura tubular. En un envase que contiene un producto, la capa externa es la capa más alejada del producto.



La capa externa se puede elegir de policondensados tales como poliamidas, poliésteres y policarbonatos o de poliolefinas.

5 Las poliamidas (abreviadas en el presente documento como PA), también denominadas náilones, son productos de condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos y una o más diaminas, y/o uno o más ácidos aminocarboxílicos como el ácido 11-aminododecanoico y/o productos de polimerización por apertura de anillo de una o más lactamas cíclicas tales como caprolactama y lauro lactama. Las poliamidas pueden ser completamente alifáticas o semiaromáticas.

10 Las poliamidas de reaccionantes únicos tales como lactamas o aminoácidos, denominados poliamidas de tipo AB se describen en *Nylon Plastics* (editado por Melvin L. Kohan, 1973, John Wiley and Sons, Inc.) e incluyen nailon-6, nailon-11, nailon-12 o combinaciones de dos o más de los mismos. Las poliamidas preparadas a partir de más de un lactama o aminoácido incluyen nailon-6,12.

15 Otras poliamidas bien conocidas útiles como un componente de la capa externa incluyen las preparadas a partir de la condensación de diaminas y diácidos, denominadas poliamidas de tipo AABB (que incluyen nailon-66, nailon-610, nailon-612, nailon-1010 y nailon-1212), así como a partir de una combinación de lactamas, diaminas y diácidos tales como nailon-6/66, nailon-6/610, nailon-6/66/610, nailon-66/610, o combinaciones de dos o más de los mismos.

20 Las poliamidas completamente alifáticas utilizadas en la composición de resina se forman a partir de monómeros alifáticos y alicíclicos tales como diaminas, ácidos dicarboxílicos, lactamas, ácidos aminocarboxílicos y sus equivalentes reactivos. En este contexto, la expresión "poliamida completamente alifática" también se refiere a copolímeros derivados de dos o más de dichos monómeros y mezclas de dos o más poliamidas completamente alifáticas. Se pueden usar monómeros lineales, ramificados y cíclicos.

25 Los monómeros de ácido carboxílico comprendidos en las poliamidas completamente alifáticas incluyen, pero no se limitan a ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como, por ejemplo, ácido adípico (C6), ácido pimélico (C7), ácido subérico (C8), ácido azelaico (C9), ácido decanodioico (C10), ácido dodecanodioico (C12), ácido tridecanodioico (C13), ácido tetradecanodioico (C14) y ácido pentadecanodioico (C15). Las diaminas se pueden elegir entre las diaminas con cuatro o más átomos de carbono, que incluyen, pero no se limitan a tetrametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2 metilpentametilendiamina, 2-etiltetrametilendiamina, 2-metiloctametilendiamina; trimetilhexametilendiamina, meta-xililendiamina y/o mezclas de los mismos.

30 Las poliamidas semiaromáticas incluyen un homopolímero, un copolímero, un terpolímero o polímeros más avanzados formados a partir de monómeros que contienen grupos aromáticos. Uno o más ácidos carboxílicos aromáticos pueden ser ácido tereftálico o una mezcla de ácido tereftálico con uno o más de otros ácidos carboxílicos, tales como ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 2-metil-tereftálico y ácido naftálico. Además, el uno o más ácidos carboxílicos aromáticos se pueden mezclar con uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos, como se ha descrito anteriormente. Alternativamente, se puede usar una diamina aromática tal como meta-xililendiamina (MXD) para proporcionar una poliamida semiaromática, un ejemplo de la cual es MXD6, un homopolímero que comprende MXD y ácido adípico.

35 Las poliamidas preferidas descritas en el presente documento son homopolímeros o copolímeros en los que el término copolímero se refiere a poliamidas que tienen dos o más unidades de repetición molecular de amida y/o diamida. Los homopolímeros y copolímeros se identifican por sus respectivas unidades de repetición. Para los copolímeros descritos en el presente documento, las unidades de repetición se dan en orden decreciente de % en moles de unidades de repetición presentes en el copolímero. La siguiente lista ilustra las abreviaturas utilizadas para identificar monómeros y unidades de repetición en las poliamidas homopolímeros y copolímeros:

HMD	hexametilendiamina (o 6 cuando se usa en combinación con un diácido)
T	Ácido tereftálico
AA	Acido adípico
45 DMD	Decametilendiamina
6	ε-Caprolactama
DDA	Ácido decanodioico
DDDA	Ácido dodecanodioico
I	Ácido isoftálico
50 MXD	meta-xililendiamina
TMD	1,4-tetrametilendiamina

## ES 2 778 056 T3

4T	unidad de repetición de polímero formada a partir de TMD y T
6T	unidad de repetición de polímero formada a partir de HMD y T
DT	unidad de repetición de polímero formada a partir de 2-MPMD y T
MXD6	unidad de repetición de polímero formada a partir de MXD y AA
5 66	unidad de repetición de polímero formada a partir de HMD y AA
10T	unidad de repetición de polímero formada a partir de DMD y T
410	unidad de repetición de polímero formada a partir de TMD y DDA
510	unidad de repetición de polímero formada a partir de 1,5-pentanodiamina y DDA
6	unidad de repetición de polímero formada a partir de $\epsilon$ -caprolactama
10 610	unidad de repetición de polímero formada a partir de HMD y DDA
612	unidad de repetición de polímero formada a partir de HMD y DDDA
11	unidad de repetición de polímero formada a partir de ácido 11-aminoundecanoico
12	unidad de repetición de polímero formada a partir de ácido 12-aminododecanoico

15 En la técnica, el término "6" cuando se usa solo designa una unidad de repetición de polímero formada a partir de  $\epsilon$ -caprolactama. Alternativamente, "6" cuando se usa en combinación con un diácido tal como T, por ejemplo, 6T, el "6" se refiere a HMD. En unidades de repetición que comprenden una diamina y un diácido, se designa primero la diamina. Además, cuando se usa "6" en combinación con una diamina, por ejemplo 66, el primer "6" se refiere a la diamina HMD, y el segundo "6" se refiere al ácido adípico. Del mismo modo, las unidades de repetición derivadas de otros aminoácidos o lactamas se designan como números únicos que designan el número de átomos de carbono.

20 En diversas realizaciones, la composición de poliamida comprende una o más poliamidas seleccionadas de los siguientes grupos (en donde PA es la abreviatura de poliamida o "nylon-"):

25 Las poliamidas del grupo I pueden tener unidades de repetición semiaromáticas en la medida en que el punto de fusión sea inferior a 210°C y, en general, las poliamidas semiaromáticas del grupo tienen menos de 40 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas. Las unidades de repetición semiaromáticas se definen como aquellas derivadas de monómeros seleccionados de uno o más del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Las poliamidas destacables del Grupo I incluyen PA6/66, PA6/610, PA6/66/610, PA6/6T, PA1010, PA11 y PA12.

30 Las poliamidas del Grupo II tienen un punto de fusión de al menos 210°C, comprendiendo una poliamida alifática tal como poli(tetrametilenhexanodiamida) (PA46), poli( $\epsilon$ -caprolactama) (PA6), poli(hexametilenhexanodiamida/ $\epsilon$ -caprolactama) (PA66/6), poli(hexametilenhexanodiamida) (PA66), poli(hexametilenhexanodiamida/hexametilendecanodiamida) (PA66/610), poli(hexametilenhexanodiamida/hexametilendodecanodiamida) (PA66/612), poli(hexametilenhexanodiamida/decametilendecanodiamida) (PA66/1010), poli(hexametilenhexanodiamida) (PA610), poli(hexametilendodecanodiamida) (PA612), poli(hexametilentetradecanodiamida) (PA614), poli(hexametilenhexadecanodiamida) (PA616) y poli(tetrametilenhexanodiamida/2-metilpentametilenhexanodiamida) (PA46/D6). Las poliamidas destacables del Grupo II incluyen PA6, PA66, PA610 y PA612.

35 Las poliamidas del grupo III tienen un punto de fusión de al menos 210°C y comprenden

(aa) 20 a 35 por ciento en moles de unidades de repetición semiaromáticas derivadas de uno o más monómeros seleccionados de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen 8 a 20 átomos de carbono y diaminas alifáticas que tienen 4 a 20 átomos de carbono; y

40 (bb) 65 a 80 por ciento en moles de unidades de repetición alifáticas derivadas de uno o más monómeros seleccionados de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y una diamina alifática que tiene de 4 a 20 átomos de carbono; y lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Las poliamidas del Grupo III incluyen poli(tetrametilenhexanodiamida/tetrametilentereftalamida) (PA46/4T), poli(tetrametilenhexanodiamida/hexametilentereftalamida) (PA46/6T), poli(tetrametilenhexanodiamida/2-metilpentametilenhexanodiamida/decametilentereftalamida) (PA46/D6/10T), poli(hexametilenhexanodiamida/hexametilentereftalamida) (PA66/6T), poli(hexametilenhexanodiamida/hexametilenisoftalamida/hexametilentereftalamida) PA66/6I/6T, y poli(hexametilenhexanodiamida/2-metilpentametilenhexanodiamida/hexametilentereftalamida) (PA66/D6/6T). Una poliamida del Grupo III preferida es PA 66/6T.

50 Las poliamidas del Grupo IV no tienen punto de fusión e incluyen poli(hexametilenisoftalamida/hexametilentereftalamida) (PA6I/6T) y

poli(hexametilenisoftalamida/hexametilentereftalamida/hexametilenhexanodiamida) (PA6I/6T/66).

En diversas realizaciones, la poliamida es una poliamida del Grupo I, una poliamida del Grupo II, una poliamida del Grupo III o una poliamida del Grupo IV, respectivamente.

5 Son de destacar las poliamidas con una proporción más baja de unidades de metileno a grupos amida, especialmente aquellas con una proporción de cinco o menos unidades de metileno por grupo amida tales como PA6, PA66, PA6/66 y más especialmente PA6 y PA66. También son de destacar las poliamidas con una relación de unidades de metileno a grupos amida de 5 a 9, tales como PA612, PA610, PA612, PA6/610 y PA6/66/610.

10 Las poliamidas preferidas incluyen PA6, PA66, PA610, PA612, PA6/66, PA6/610, PA6/66/610, PA6/6T y combinaciones de las mismas. Las poliamidas más preferidas incluyen PA6, PA66, PA610, PA612, y combinaciones de las mismas, con PA6 la más preferida.

Las poliamidas también pueden ser mezclas de dos o más poliamidas. Las mezclas preferidas incluyen las seleccionadas del grupo que consiste en poliamidas del Grupo I y Grupo II, poliamidas del Grupo I y Grupo III, poliamidas del Grupo I y Grupo VI, poliamidas del Grupo II y Grupo III, poliamidas del Grupo II y Grupo IV.

15 Las poliamidas y los procedimientos para prepararlas son bien conocidos por los expertos en la técnica, por lo que su descripción se omite en aras de la brevedad.

Las poliamidas o sus copolímeros adecuados se pueden elegir entre poliamidas alifáticas o semiaromáticas que incluyen PA6, PA66, PA610, PA6T, PA6.66, PA10, PA11 o PA12. Es de destacar una mezcla de nailon-6 y nailon-66/610.

20 Los poliésteres y sus copolímeros adecuados se pueden elegir entre poliésteres alifáticos tales como poli(ácidos hidroxialcanoicos) tales como por ejemplo poli(ácido láctico) o poli(3-hidroxitbutirato) o entre poliésteres semiaromáticos tales como por ejemplo poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros tales como PETG, poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno) y poli(naftalato de etileno).

Los poliésteres y los procedimientos para prepararlos son bien conocidos por los expertos en la técnica, por lo que su descripción se omite en aras de la brevedad.

25 Las poliolefinas adecuadas para usar en la capa externa se pueden elegir de varios tipos de copolímeros de polietileno, polipropileno, poliestireno y etileno, como se ha descrito anteriormente.

30 Cada capa de la estructura de película multicapa coextruida puede comprender independientemente, basado en el peso de la capa, de 0.0001 a 20% de modificadores y otros aditivos, que incluyen sin limitación, plastificantes, modificadores de impacto, estabilizantes que incluyen estabilizantes de la viscosidad y estabilizantes hidrolíticos, lubricantes, antioxidantes, estabilizadores de luz UV, agentes antiempañamiento, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos u otros agentes colorantes, cargas, agentes retardantes de llama, agentes de refuerzo, agentes de injerto, agentes espumantes y de soplado y auxiliares de procesamiento conocidos en la técnica de composición de polímeros; por ejemplo agentes antibloqueo y agentes de liberación; y combinaciones de dos o más de los mismos. Estos aditivos pueden estar presentes en las composiciones poliméricas de cada una de las capas independientemente en cantidades de hasta 20, tal como de 0.01 a 7, o de 0.01 a 5% en peso.

35 Las estructuras de ejemplo pueden ser las estructuras multicapa coextruidas resumidas a continuación. En estas estructuras, las capas se enumeran de izquierda a derecha en orden desde la capa externa (más alejada del interior del envase o estructura tubular) hasta la capa interna (más cercana al interior del envase o estructura tubular). En estas estructuras, las capas externas incluyen poli(tereftalato de etileno) (PET) o poliamida (PA). Las capas resistentes a la perforación incluyen mezclas de copolímero de olefina cíclica y ionómero (COC+IO), mezclas de copolímero de olefina cíclica y polipropileno (COC+PP) y mezclas de copolímero de olefina cíclica y polietileno (COC+PE). Una capa de barrera de una sola capa puede ser EVOH. Las capas barrera multicapa incluyen COC+PE/unión/EVOH/unión/COC+PE, COC+IO/unión/EVOH/unión/COC+IO, COC+PP/unión/EVOH/unión/COC+PP y PA/EVOH/PA. Las capas sellantes incluyen polietileno (PE) y ionómero (IO). Las mezclas de polietileno y polibutileno (PE+PB) proporcionan capas sellantes con una capacidad de despegado más fácil. Las estructuras indicadas con un  
45 asterisco son estructuras según esta invención.

PET/unión/PE/COC+IO/unión/EVOH/unión/PE

PET/unión/PE/COC+PE/unión/EVOH/unión/PE

PET/unión/PE/COC+PP/unión/EVOH/unión/PE

PA/unión/PE/COC+IO/unión/EVOH/unión/PE

50 PA/unión/PE/COC+PE/unión/EVOH/unión/PE

PA/unión/PE/COC+PP/unión/EVOH/unión/PE

- PET/uni3n/PE/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/PE/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/PE/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PA/uni3n/PE/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- 5 PA/uni3n/PE/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PA/uni3n/PE/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+PE/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- 10 PET/uni3n/COC+PE/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+PP/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+PP/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- 15 PET/uni3n/COC+PE/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+PE/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+PP/COC+IO/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+PP/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/uni3n/PE
- 20 PET/uni3n/COC+PP/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/PE
- PET/uni3n/PP/COC+PP/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/PE
- PET/uni3n/PE/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/PE
- PET/uni3n/COC+IO/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/COC+IO/IO\*
- PET/uni3n/COC+PP/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/COC+PP/IO\*
- 25 PET/uni3n/COC+IO/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+IO/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE
- PET/uni3n/COC+IO/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/IO
- PET/uni3n/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/IO
- 30 PET/uni3n/COC+IO/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/IO
- PET/uni3n/PP/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE
- PET/uni3n/PE/COC+PE/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE
- PET/uni3n/PP/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/IO
- PET/uni3n/PE/COC+PE/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/IO
- 35 PET/uni3n/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/COC+PP/IO\*
- PET/uni3n/COC+PE/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/COC+PE/IO\*
- PET/uni3n/COC+IO/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/COC+IO/IO\*

PET/uni3n/COC+PP/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/COC+PP/IO\*

PET/uni3n/PE/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

PET/uni3n/PE/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

PET/uni3n/PE+COC/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

5 PET/uni3n/PE+COC/PE+COC/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE/PE+PB

PET/uni3n/lon/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

PET/uni3n/lon+COC/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

PET/uni3n/PP/PP+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE/PE+PB

PET/uni3n/PP+COC/PE+COC/uni3n/EVOH/uni3n/PE+COC/PE+PB

10 PET/uni3n/PP+COC/PE+COC/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE+COC/PE+PB\*

PET/uni3n/PP+COC/PE+COC/uni3n/PA/EVOH/PA/uni3n/PE/PE+PB.

En realizaciones particulares, la capa sellante de ion3mero y la capa de COC+IO, COC+PE o COC+PP pueden mejorar a3n m3s la resistencia a la perforaci3n y la capacidad de contracci3n y reducir la tendencia de la estructura de la pel3cula multicapa coextruida a curvarse.

15 Una estructura de pel3cula que no pertenece a la invenci3n comprende las capas de PET/uni3n/capa resistente a la perforaci3n/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/uni3n/PE en donde el PET representa una capa externa de poli(tereftalato de etileno), la capa resistente a la perforaci3n comprende una mezcla de cop3l3mero de olefina c3clica y ion3mero o cop3l3mero de olefina c3clica y polipropileno, la capa de barrera comprende COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE, y PE representa una capa sellante de polietileno.

20 Una estructura de pel3cula que pertenece a la invenci3n comprende las capas de PET/uni3n/capa resistente a la perforaci3n/COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE/capa resistente a la perforaci3n/IO en donde el PET representa una capa externa de poli(tereftalato de etileno), cada capa resistente a la perforaci3n comprende independientemente una mezcla de cop3l3mero de olefina c3clica y ion3mero o cop3l3mero de olefina c3clica y polipropileno, el COC+PE/uni3n/EVOH/uni3n/COC+PE es una estructura de capa de barrera, e IO representa una capa sellante de ion3mero.

25 Los autores de la invenci3n descubrieron sorprendentemente que es posible producir la estructura multicapa coextruida por coextrusi3n y orientaci3n mediante un procedimiento de triple burbuja. El procedimiento puede comprender coextruir las capas de la estructura de pel3cula multicapa descrita anteriormente para producir una pel3cula multicapa coextruida tubular; enfriar la estructura de pel3cula multicapa tubular coextruida en una primera burbuja; orientar (p. ej., mono o biaxialmente) la estructura de pel3cula multicapa tubular coextruida con calentamiento en una  
30 segunda burbuja; y relajar la estructura de pel3cula multicapa tubular coextruida orientada con calentamiento en una tercera burbuja.

35 En el procedimiento de triple burbuja, la estructura de pel3cula multicapa coextruida tubular se puede calentar en la segunda burbuja a una temperatura entre la temperatura de transici3n v3trea de la capa resistente a la perforaci3n y el punto de fusi3n de la capa resistente a la perforaci3n, tal como a una temperatura de 60 a 95°C, o de 75 a 95°C

40 En el procedimiento, la estructura de pel3cula multicapa tubular coextruida se puede calentar en la tercera burbuja a una temperatura entre la temperatura de transici3n v3trea de la capa resistente a la perforaci3n y el punto de fusi3n de la capa resistente a la perforaci3n, a una temperatura que es inferior a la temperatura en la segunda burbuja, o la estructura de pel3cula multicapa coextruida se puede calentar en la tercera burbuja a una temperatura de 65 a 95°C, o de 75 a 95°C, o en los casos de LLDPE a temperaturas de 95 a 125°C, o PP a temperaturas de 95 a 136°C.

Este procedimiento de triple burbuja puede permitir la fabricaci3n de estructuras de pel3cula multicapa coextruidas que comprenden al menos dos capas resistentes a la perforaci3n que tienen excelentes propiedades de barrera, as3 como buenas propiedades mec3nicas, excelente comportamiento termorretr3ctil y transparencia.

45 La etapa de coextruir las capas se puede llevar a cabo conectando m3ltiples alimentadores que procesan los materiales correspondientes, generalmente en forma de granulados, a extrusoras conectadas a una boquilla circular o anular para formar una pel3cula multicapa tubular de una manera conocida en la t3cnica.

El COC y al menos un ion3mero o poliolefina de la capa resistente a la perforaci3n se pueden alimentar a la extrusora en forma de una "mezcla de sal y pimienta" por m3todos conocidos en la t3cnica para as3 formar la capa correspondiente en la pel3cula multicapa coextruida tubular.

50 Los pol3meros que forman la capa de uni3n y que forman la capa sellante pueden alimentarse a la extrusora por

métodos conocidos en la técnica para así formar capas correspondientes en la estructura de película multicapa coextruida tubular.

5 En el caso en el que la película multicapa coextruida comprende una capa externa que le da a la estructura de película multicapa coextruida resistencia mecánica y/o capacidad de impresión, o comprende una o más capas funcionales adicionales, los materiales correspondientes pueden alimentarse, de una manera conocida en la técnica, en la extrusora conectando alimentadores adicionales y redirigiendo la masa fundida a las áreas deseadas de la boquilla circular o anular.

10 Con referencia a la Figura 1, se presenta un diagrama esquemático del procedimiento de triple burbuja. La primera burbuja B1 está formada en un extremo por la estructura de película multicapa tubular que tiene un diámetro D1 que sale de la boquilla circular o anular de la extrusora, y en el otro extremo por el conjunto de rodillos R1 que forman el extremo herméticamente cerrado de la primera burbuja B1.

En la primera burbuja B1, la película multicapa tubular que sale de la boquilla y que tiene un diámetro inicial D1, se enfría o temple rápidamente, de tal manera que se obtenga una cantidad mínima de cristalización en la estructura.

15 Dicho enfriamiento rápido, o templado, se obtiene preferiblemente templando rápidamente la película multicapa coextruida tubular que sale a través de un primer baño de agua W1 que tiene una temperatura de 0.1°C a 50°C, más preferiblemente de 0.1°C a 25°C y una longitud de 0.4 a 5 m, preferiblemente de 1 a 3 m. El tiempo de permanencia en el baño de agua W1 puede ajustarse al intervalo de 1 a 20 segundos, más preferiblemente de 10 a 20 segundos.

20 Después de enfriar, la estructura de película multicapa coextruida tubular ahora solidificada se hace pasar a través de un conjunto de rodillos que están sumergidos en un segundo baño de agua W2 que tiene una temperatura de 60 a 95°C. El segundo baño de agua tiene una longitud variable de 0.4 a 5 metros y el tiempo de permanencia en este baño, dependiendo de la velocidad de la línea de película, puede ser de 1 a 20 segundos, más preferiblemente de 10 a 20 segundos.

25 El segundo baño de agua W2 precalienta la película multicapa coextruida tubular solidificada que pasa a una temperatura en la que se puede estirar sin rasgar, de más de 60°C, preferiblemente de 60°C a 95°C, más preferiblemente de 75°C y 95°C. En términos más generales, la película multicapa coextruida tubular solidificada se calienta a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la capa que tiene la temperatura de transición vítrea más alta, que en el caso de la presente invención es la capa resistente a la perforación.

30 El segundo baño de agua W2 puede reemplazarse o complementarse con cualquier medio de calentamiento adecuado, tal como, por ejemplo, un soplador de aire caliente, un calentador IR o bobinas de calentamiento. En el caso de que el segundo baño de agua W2 se complemente con un soplador de aire caliente, el soplador de aire caliente puede ajustarse a una temperatura de 140 a 160°C, que calentará la película multicapa coextruida tubular a una temperatura de 75°C a 95°C debido a la baja capacidad calorífica del aire, y el soplador de aire caliente se ubica preferiblemente inmediatamente después del segundo conjunto de rodillos de presión R2 que sellan el extremo aguas arriba (hacia la extrusora) de la segunda burbuja.

35 Después de precalentarse en el segundo baño de agua W2, la estructura de película multicapa coextrusionada tubular ahora ablandada se infla para formar la segunda burbuja. La formación de la estructura de película multicapa coextruida tubular ablandada permite que la estructura sea orientada por estirado tanto en dirección de la máquina/axial (MD) como en dirección transversal/radial (TD) en la segunda burbuja B2, al mismo tiempo.

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

45 El estirado en la dirección transversal/radial (TD) se puede lograr ajustando la presión P1 dentro de la segunda burbuja B2. Para ajustar la presión P1, se puede ajustar la distancia L1 entre un primer conjunto de rodillos de presión R2 que forman el extremo aguas arriba cerrado herméticamente (hacia la extrusora) de la segunda burbuja B2, y un segundo conjunto de rodillos de presión R3 que forman el extremo aguas abajo herméticamente cerrado (lejos de la extrusora) de la segunda burbuja B2. La reducción de la distancia L1 entre los dos conjuntos de rodillos de presión (R2 y R3) aumentará la presión P1, mientras que el aumento de la distancia L1 disminuirá la presión P1 dentro de la segunda burbuja. Después de estirar en la dirección transversal/radial (TD), el diámetro inicial D1 de la estructura de película multicapa coextruida tubular ablandada se puede aumentar a un diámetro D2, en donde la relación entre D2 y D1 es de 2 a 5, preferiblemente de 2.5 a 3.5.

Mientras pasa a través del tercer conjunto de rodillos de presión R3, la estructura de película multicapa coextruida tubular estirada se aplanará para ser transportada más fácilmente.

55 Después de pasar a través del conjunto de rodillos de presión R3, la estructura de película multicapa coextruida tubular se pasa a través de un cuarto conjunto de rodillos de presión R4 que forman el extremo aguas arriba cerrado

herméticamente (hacia la extrusora) de la tercera burbuja B3, y un quinto conjunto de rodillos de presión R5 que forman el extremo aguas abajo cerrado herméticamente (lejos de la extrusora) de la tercera burbuja B3.

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

10 Generalmente, esto se puede lograr ajustando la presión P2 en la tercera burbuja B3 de modo que la presión P2 sea menor que la presión P1. La presión se ajusta modificando la distancia L2 entre el cuarto y el quinto conjunto de rodillos de presión (R4 y R5) de la tercera burbuja B3, cuyo ajuste de presión puede modificar el diámetro D3. La relación de relajación está dada por la relación de D3/D2, mientras que D3 es normalmente menor que D2 y, simultáneamente, la relación de D3/D2 es menor que 1. Típicamente, la relación de D3/D2 puede ser de 0.8 y 0.95, más preferiblemente entre 0.85 y 0.9.

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

15 Generalmente, esto se puede lograr ajustando la velocidad V5 del quinto conjunto de rodillos de presión R5 de modo que V5 sea menor que V4. La relación de relajación viene dada por V5/V4, mientras que V5 es normalmente menor que V4 y simultáneamente la relación de V5/V4 es menor que 1. Típicamente, la relación de V5/V4 puede ser de 0.8 a 0.95, más preferiblemente de 0.85 a 0.9.

20 La temperatura de la estructura de la película multicapa coextruida en la tercera burbuja, la presión P2 y la relación de V5/V4 se pueden ajustar individualmente o en paralelo para lograr una película multicapa coextruida tubular que presenta una termocontracción en el intervalo de 1 a 60 por ciento, más preferiblemente de 30 a 60 por ciento, en dirección de la máquina/axial (MD) y/o dirección transversal/radial (TD), cuando se mide por inmersión de una muestra en un baño de agua a una temperatura de 85°C durante 10 segundos.

25 La película multicapa tubular se relaja en la tercera burbuja B3 con calentamiento. Con el fin de mantener la película multicapa tubular a una temperatura entre la temperatura de transición vítrea de la capa resistente a la perforación y el punto de fusión de la capa resistente a la perforación en la segunda burbuja, se puede usar un medio de calentamiento adecuado, tal como un calentador IR, calentador de vapor o aire caliente.

30 Preferiblemente, la temperatura de la estructura de película multicapa coextruida en la tercera burbuja B3 es menor que en la segunda burbuja con la condición de estar entre la temperatura de transición vítrea de la capa resistente a la perforación y el punto de fusión de la capa resistente a la perforación.

Después de pasar por el quinto conjunto de rodillos de presión R5, la película multicapa coextruida tubular se pasa a través de un conjunto de rodillos, se aplanan y se almacena en un rodillo S.

35 Opcionalmente, la película multicapa coextruida tubular que sale del quinto conjunto de rodillos de presión R5 se puede cortar en bandas por un lado con un cuchillo de corte en bandas K para producir una película multicapa coextruida plana que se puede almacenar en un rollo S.

El procedimiento anterior proporciona la fabricación de una película multicapa coextruida que comprende al menos una capa resistente a la perforación, preferiblemente orientada mono o biaxialmente, al menos una capa de unión y al menos una capa sellante.

40 La estructura de película multicapa coextruida se puede usar en particular en aplicaciones de envasado, tales como en la fabricación de bolsas retráctiles, pero también se puede usar en aplicaciones que no son de envasado, tales como, por ejemplo, la fabricación de cintas o productos textiles para aplicaciones de construcción, paisajismo o prendas de vestir.

45 La invención proporciona además un artículo de envasado que comprende una estructura de película multicapa coextruida según la invención. En particular, el artículo de envasado puede usarse para el envasado de ingredientes alimentarios que tienen bordes afilados, puntiagudos y/o cortantes, tales como por ejemplo café, arroz, carne que contiene hueso o astillas de hueso, o fideos secos.

La estructura de película multicapa coextruida puede usarse en el artículo de envasado como una película de tapa o como una película retráctil.

### Ejemplos

50 Los materiales utilizados en los ejemplos expuestos a continuación son los siguientes, identificados por las respectivas marcas registradas y designaciones comerciales.

PET: poliéster poli(tereftalato de etileno), disponible en el mercado como Lighter C93 de Lighter.

## ES 2 778 056 T3

Unión1: copolímero de acrilato de etileno, índice de fluidez (MFR, determinado según ASTM D 1238 a 190°C/2.16 kg) de 2, disponible en el mercado como Bynel® 22E780 de DuPont.

Unión2: LLDPE modificado (injertado) con anhídrido maleico, disponible en el mercado como Bynel® 41E850 de DuPont.

Unión3: poliolefina injertada con anhídrido maleico disponible en el mercado como Admer™ SF730.

5 PE: polietileno de baja densidad disponible en el mercado como LDPE 2420F, de Dow Chemical Company.

COC: un copolímero de COC de etileno y norborneno con un MFR (según ASTM D 1238 a 230°C/2.16 kg) de 6 y una temperatura de transición vítrea (Tg) de 65°C, disponible en el mercado como Topas® 9506F-500 de TICONA.

PA: nailon-6, disponible en el mercado como Grilamid® F40 de EMS Chemie.

CoPA: copolímero de nailon-66/610 disponible en el mercado como Grilon® G 20 de EMS Chemie.

10 CoPP: copolímero de polipropileno disponible en el mercado como Adsyl® 6C30F de Lyon-Bassell.

EVOH: copolímero de etileno y alcohol vinílico disponible en el mercado con la designación SP2904, de EVAL.

ION1: copolímero de etileno con 15% de ácido metacrílico y un índice de fluidez (MFI) de 0.7, 58% neutralizado con Zn.

mPE: un copolímero de etileno-hexeno catalizado con metaloceno, disponible en el mercado con la designación Exceed™ 2018 de ExxonMobil Chemical

15 AB: mezcla madre antibloqueo de dióxido de silicio que contiene aproximadamente 10% en peso de dióxido de silicio.

Las películas sopladas multicapa como se resumen en la Tabla 1 y 2 se pueden preparar en una máquina de película soplada de triple burbuja fabricada por Kuhne Anlagenbau equipada con 11 extrusoras con bombas de engranajes y tornillos con relaciones de longitud/diámetro definidas pero diferentes para diferentes materiales. Las composiciones para cada una de las capas tal como se resumen en las Tablas 1 y 2, se alimentaron a las extrusoras respectivas de la extrusora de triple burbuja. Los materiales se alimentaron desde alimentadores separados a extrusoras separadas y se coextruyeron a través de una boquilla anular para proporcionar películas multicapa coextruidas. Las extrusoras se hicieron funcionar con perfiles de temperatura como sigue para los materiales utilizados en las capas.

20

Material	De la zona de alimentación a la zona final (de izquierda a derecha)
PET	230-260-260-260-260-260-280-280°C
Poliolefinas y COC	185-195-220-220-220-220-220-220°C
PA	250-250-250-250-250-250-250-250°C
EVOH	175-195-200-200-200-200-200-200°C

La temperatura final de la masa fundida en la boquilla estaba entre 250 y 260°C.

25 Se preparó una película de envasado soplada típica y se resume en la Tabla 1 como ejemplo comparativo C1. Esta estructura contenía un núcleo de copolímero de polipropileno sin una capa barrera o una capa resistente a la perforación.

Tabla 1

Capa (de fuera a dentro)	Proporción de alimentación (% del total)	Espesor nominal (micrómetros)	Ejemplo comparativo C2 Composición
1	10	6.4	98 PET/2 AB
2	7	4.5	Unión 3
3	28	17.9	CoPP
4	4	2.6	CoPP
5	5	3.2	CoPP
6	8	5.1	CoPP
7	6	3.8	CoPP
8	8	5.1	CoPP
9	5	3.2	CoPP
10	4	2.6	Unión3
11	15	9.6	97 IOPN1/3 AB
Resistencia a la perforación (J/mm)		1.1-1.4	



Esta película tenía una resistencia a la perforación relativamente baja.

Las estructuras que contienen capas de barrera se muestran en la Tabla 2. El ejemplo de referencia 1 tiene una estructura idéntica al ejemplo comparativo C2, excepto que se usó una mezcla de polietileno-COC, una composición resistente a la perforación, en lugar de polietileno en las capas 3 y 4. Las extrusoras se configuraron para trabajar con la siguiente relación de salida: 7/7/30/6/5/8/6/8/5/3/15 (en %).

5

Tabla 2

Capa (de fuera a dentro)	Espesor nominal (micrómetros)	Ejemplo comparativo C2 Composición	Ejemplo de referencia 1 Composición
1	3	98 PET/2 AB	98 PET/2 AB
2	3	Unión1	Unión1
3	12.6	PE	80 PE/20 COC
4	2.5	PE	80 PE/20 COC
5	2.1	Unión2	Unión2
6	3.4	80 PA/20 CoPA	80 PA/20 CoPA
7	2.5	EVOH	EVOH
8	3.4	80 PA/20 CoPA	80 PA/20 CoPA
9	2.1	Unión2	Unión2
10	1.2	80 PE/20 mPE	80 PE/20 mPE
11	6.3	72 PE/15 mPE/10 PB/3 AB	72 PE/15 mPE/10 PB/3 AB
Resistencia a la perforación (J/mm)		--	2.2

Las películas resultantes se probaron para determinar la resistencia a la perforación de acuerdo con una prueba DIN14477 o EN388 a una velocidad de 1 mm/min utilizando una varilla que lleva una bola esférica en su extremo, teniendo la varilla un diámetro de 2 mm y teniendo la bola esférica un diámetro de 2.5 mm. En estas pruebas, la varilla se colocó en contacto con la capa interior (capa 11). Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. El ejemplo de referencia 1 tenía buena resistencia a la perforación.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una estructura de película multicapa coextruida que comprende
  - al menos dos capas resistentes a la perforación que comprenden al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;
- 5 al menos una capa de barrera, en donde la al menos una capa de barrera está entre las al menos dos capas resistentes a la perforación;
  - al menos una capa de unión; y
  - al menos una capa sellante
 en donde la estructura de película multicapa coextruida comprende en orden,
- 10 al menos una capa resistente a la perforación que comprende al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina;
  - al menos una capa de unión; y
  - al menos una capa sellante;
 en donde dicha capa de barrera está entre la al menos una capa resistente a la perforación y la al menos una capa sellante;
- 15 en donde la al menos una capa de barrera consiste esencialmente en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico entre al menos dos capas que comprenden cada una independientemente una poliamida o una mezcla de copolímero de olefina cíclica y polietileno o polipropileno o ionómero;
  - y en donde la película está orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.
- 20 2. La estructura de película multicapa según la reivindicación 1, en donde la estructura de película multicapa se puede obtener por, o se obtiene por un procedimiento de triple burbuja.
3. La estructura de película multicapa según la reivindicación 1 o 2, en donde la al menos una capa resistente a la perforación comprende al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero, al menos un copolímero de olefina cíclica y polietileno, o al menos un copolímero de olefina cíclica y polipropileno, la capa de unión comprende
  - 25 homopolímeros y/o copolímeros de olefina, preferiblemente homopolímeros o copolímeros de polietileno, homopolímeros o copolímeros de propileno, o mezclas de los mismos, o copolímeros de etileno, preferiblemente copolímeros de etileno y  $\alpha$ -olefina, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno y (met)acrilato de alquilo, o polímeros o copolímeros modificados con funciones ácido, anhídrido o epóxido; y la capa sellante comprende homopolímeros y/o copolímeros de olefina elegidos entre polietileno, homopolímeros y copolímeros de
    - 30 propileno, copolímeros de etileno, preferiblemente copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico y sus correspondientes ionómeros, y/o mezclas de los mismos.
4. La estructura según cualquier reivindicación precedente, en donde la al menos una capa de barrera consiste en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) entre dos capas que comprenden una mezcla de copolímero de olefina cíclica y ionómero, polietileno o polipropileno, opcionalmente con capas de unión entre el capa de EVOH y
  - 35 las capas que comprenden una mezcla de copolímero de olefina cíclica y ionómero, polietileno o polipropileno.
5. La estructura según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la al menos una capa de barrera consiste en una capa de copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH) adyacente a y entre dos capas que comprenden una poliamida.
6. La estructura de película multicapa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes,
  - 40 en donde las al menos dos capas resistentes a la perforación comprenden al menos un copolímero de olefina cíclica y al menos un ionómero o poliolefina, en donde la poliolefina es polietileno o polipropileno.
7. La estructura de cualquier reivindicación precedente, que comprende además una capa externa que comprende una poliamida, policarbonato, poliéster, preferiblemente poli(tereftalato de etileno) o poliolefina.
8. La estructura de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las capas de PET/unión/capa
  - 45 resistente a la perforación/COC+PE/unión/EVOH/unión/COC+PE/capa resistente a la perforación/IO en donde el PET representa una capa externa de poli(tereftalato de etileno), cada capa resistente a la perforación comprende independientemente una mezcla de copolímero de olefina cíclica y ionómero o copolímero de olefina cíclica y polipropileno, el COC+PE/unión/EVOH/unión/COC+PE es una estructura de capa de barrera, e IO representa una capa sellante de ionómero.

9. La estructura según cualquier reivindicación precedente, en donde la capa resistente a la perforación comprende de 10 a 99 por ciento en peso del al menos un copolímero de olefina cíclica, basado en el peso total de la capa resistente a la perforación.
- 5 10. Un artículo de envasado que comprende una estructura de película multicapa coextruida como se ha caracterizado en cualquier reivindicación precedente.
11. Un procedimiento para fabricar una estructura de película multicapa coextruida, que comprende
- coextruir una estructura de película multicapa en una película tubular coextruida;
- enfriar la película tubular coextruida en una primera burbuja;
- 10 orientar la película tubular coextruida con calentamiento en una segunda burbuja para producir una película orientada; y
- relajar la película orientada con calentamiento en una tercera burbuja;
- en donde la estructura de película multicapa tubular comprende al menos dos capas resistentes a la perforación como se ha caracterizado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 15 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde la película orientada está orientada monoaxialmente u orientada biaxialmente.

