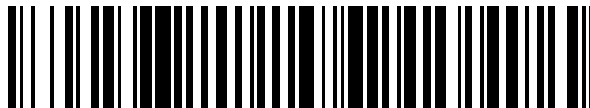


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 902 883**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)
<b>B32B 37/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 1/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2018 PCT/EP2018/051063**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18134224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2018 E 18700371 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021 EP 3571048**

54 Título: **Películas de embalaje termorretráctiles no entrecruzadas multicapa**

30 Prioridad:

**17.01.2017 EP 17151884**

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

**30.03.2022**

73 Titular/es:

**CRYOVAC, LLC (100.0%)  
2415 Cascade Pointe Blvd  
US-Charlotte, NC 28208, US**

72 Inventor/es:

**ZANABONI, GIULIANO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 902 883 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Películas de embalaje termorretráctiles no entrecruzadas multicapa

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a películas de embalaje termorretráctiles no entrecruzadas de barrera multicapa y a recipientes flexibles fabricados con ellas, tales como bolsas, bolsitas y similares, útiles para el embalaje de artículos, en particular de alimentos.

### 10 **Técnica antecedente**

15 Las películas de embalaje termorretráctiles de barrera multicapa se han utilizado para el embalaje de una variedad de productos. Las películas de barrera termorretráctiles se convierten muy habitualmente en bolsas para embalar productos alimentarios frescos o procesados (es decir, cocinados).

20 Una bolsa de barrera protege un producto alimentario (por ejemplo, la carne) del deterioro y la contaminación y evita la fuga del jugo o el líquido del embalado envasado. La bolsa de barrera también puede mostrar información impresa sobre el producto embalado. La bolsa de barrera se sella y, usualmente se retrae con calor de manera apretada alrededor del producto. En consecuencia, la película termoplástica de la que está hecha la bolsa de barrera (es decir, la "película de la bolsa de barrera") es termorretráctil, posiblemente con una alta retracción libre total. Además, la película de la bolsa de barrera es preferentemente capaz de formar rápidamente un sello de calor que se mantendrá en o por debajo de la temperatura de retracción de calor. La película de la bolsa de barrera también presenta características ópticas agradables (es decir, alto brillo y baja turbidez).

25 A lo largo de los años, se han realizado varios esfuerzos en el ámbito técnico para mejorar la apariencia y el rendimiento del embalaje final, optimizando las propiedades de retracción, ópticas, mecánicas y de sellado de las películas utilizadas en estos embalajes.

30 En lo que respecta a las propiedades de retracción, una película de embalaje ideal debe tener el equilibrio correcto de retracción libre, tensión de retracción máxima y tensión de retracción residual para proporcionar embalajes tensos con una apariencia atractiva y una funcionalidad satisfactoria, que deben conservarse bajo las condiciones de embalaje y almacenamiento más comunes y a lo largo de toda la vida del embalaje.

35 Esto es particularmente cierto para el embalaje al vacío de productos cárnicos, en particular de productos cárnicos frescos. Tras la evacuación de la atmósfera del embalaje, seguida del sellado térmico de la película, el embalaje cerrado resultante debe encogerse firmemente alrededor del producto cárnico. Una película dotada de una retracción libre suficientemente alta se retrae contra el producto, reduciendo el exceso de película que sobresale del producto embalado y mejorando el aspecto y la función del envase. Además, una película con una tensión residual de retracción adecuada, que se mide a las temperaturas típicas del frigorífico, puede evitar la relajación del embalaje.

40 Como es sabido por el experto en el campo de las películas retráctiles, la termoretracción es una propiedad que se confiere a través de la orientación de la cinta o tubo intermedio. La temperatura y la entidad de la retracción están influenciadas por las características de la cinta (por ejemplo, número, espesor, posición, resinas y posible entrecruzamiento de las capas), por el equipo de orientación y por las condiciones del procedimiento (por ejemplo, orientación de burbuja o plana, estiramiento simultáneo o secuencial, temperaturas, relaciones de estiramiento, etc.). Es deseable que la película sea fácilmente orientable y obtenible de forma estable y controlada, es decir, que la película esté dotada de una buena capacidad de procesamiento. Otros requisitos importantes del embalaje, para la percepción del consumidor, son las propiedades ópticas, es decir, su transparencia y su brillo. La transparencia permite al consumidor "ver a través" del embalaje e inspeccionar el producto y, además, un embalaje brillante es sin duda más atractivo. En particular, en el caso de las películas retráctiles de barrera, en las que la capa de barrera es, por ejemplo, EVOH o PVDC, el arrugamiento de la capa de barrera debido a la retracción puede causar un empeoramiento significativo de la óptica de la película, que resulta menos transparente y con turbidez. Por estas razones, es crucial preservar las propiedades ópticas de la película también después de la retracción, especialmente en el caso de las películas de barrera de alta retracción.

45 Las propiedades mecánicas de las películas de embalaje son también muy importantes durante las operaciones de fabricación, conversión y embalaje, así como para toda la vida útil del embalaje.

60 En particular, durante la fabricación de la película, generalmente se requiere cierta mecánica para poder orientar la estructura intermedia (cinta o tubo) sin que se rompa o estalle, especialmente bajo altas relaciones de estiramiento y/o bajas temperaturas de orientación.

Las propiedades mecánicas también son cruciales para el éxito de la fabricación de los embalajes.

5 Generalmente, las películas más rígidas presentan mejores rendimientos de maquinabilidad y conversión, es decir, son más adecuadas para ser utilizadas en determinados ciclos de embalaje, permitiendo mayores velocidades y menos rechazos. De hecho, una película con cierta rigidez está menos sujeta a arrugas, pliegues, atascos, formación de pliegues de sellado, rizados en los bordes y, en general, puede utilizarse más fácilmente con cualquier tipo de máquina de embalaje.

Las películas más rígidas permiten obtener embalajes flexibles más fáciles de cargar con el producto, ya que se mantienen abiertos durante la carga.

10 Además, las propiedades mecánicas también desempeñan un papel a nivel de embalaje, ya que las películas rígidas dan lugar a embalajes con una mayor resistencia a los impactos y menos aberturas o roturas (fugas), que pueden producirse accidentalmente durante el procedimiento de embalaje o la manipulación de los embalajes .

15 Los embalajes fabricados con películas con cierta mecánica se abren fácilmente, ya que al tirar de ellos, el desgarro inicial se propaga suavemente, permitiendo así la apertura del embalaje sin necesidad de utilizar tijeras o cuchillos.

Finalmente, las películas que son más rígidas muestran una mejor capacidad de impresión ya que generalmente no se arrugan.

20 Otra propiedad relevante de las películas de embalaje necesarias para la fabricación de embalajes herméticos es la capacidad de sellado. Es muy deseable proporcionar películas con buenas características de sellado, en particular una alta resistencia de sellado, especialmente películas capaces de sellar incluso si la superficie de sellado está contaminada, por ejemplo, por polvo, grasa, agua o sangre. La contaminación de la superficie de sellado es un inconveniente que se produce con frecuencia cuando los productos embalados -en particular los alimentos frescos  
25 tales como el pescado o la carne- liberan fluidos que ensucian el área de sellado y debilitan el sello, con posible fallo y pérdida de hermeticidad del embalaje.

30 Otra propiedad deseable relacionada con el sellado de las películas de embalaje es la llamada "capacidad de sellado de la pila", es decir, la posibilidad de que las bolsas puedan ser adecuadamente selladas por calor en la cámara de sellado incluso si están superpuestas, sin problemas de fuerza de sellado insuficiente y/o de sellado o adherencia entre las capas de abuso externas. Se conocen películas de embalaje multicapa dotadas con una o más de las propiedades deseadas anteriormente.

35 Por ejemplo, el documento WO2012076481A1 a nombre de Cryovac describe películas de embalaje termorretráctiles de barrera entrecruzadas multicapa que comprenden una capa exterior con base en poliolefina y capas internas hechas de mezclas de polietilenos y acrilatos.

40 El documento WO2015107127A1 a nombre de Cryovac muestra películas de embalaje termorretráctiles de barrera entrecruzadas multicapa que comprenden una capa exterior con base en poliéster, preferentemente capas internas con base en poliamida y capas internas de unión y núcleo convencionales.

45 El documento EP2077239A1 a nombre de Flexopack describe películas de embalaje termorretráctil de barrera entrecruzadas multicapa que comprende una capa exterior con base en poliéster y capas internas de núcleo convencional. El documento US6406763 a nombre de Cryovac se refiere a películas de embalaje termorretráctiles de barrera preferentemente entrecruzadas multicapa que comprenden una capa exterior con base en poliésteres, copolímeros de etileno-alfa-olefina o copolímeros en bloque de estireno-butadieno, preferentemente sin capas internas de resinas rígidas y capas internas de núcleo convencionales.

50 El documento EP2737999A1 a nombre de Flexopack describe películas de embalaje termorretráctiles de barrera preferentemente entrecruzadas multicapa, que comprenden una capa exterior posiblemente con base en poliésteres, al menos una capa interna de poliamida y capas internas de unión convencionales.

55 El documento WO2015181333A1 a nombre de Cryovac muestra películas de embalaje termorretráctiles de barrera no entrecruzadas multicapa que comprenden una capa exterior preferentemente con base en poliésteres, preferentemente al menos una capa interna de poliamida y capas internas de unión hechas de mezclas de adhesivos convencionales (copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados y EVA modificado).

60 El documento WO0198081A1 a nombre de Kureha divulga películas de embalaje termorretráctiles de barrera no entrecruzadas multicapa que comprenden una capa exterior preferentemente con base en poliésteres, al menos una capa interna de poliamida y capas internas de unión convencionales.

65 El documento EP1651438A1 a nombre de Cryovac muestra unas películas de embalaje termorretráctiles de alto módulo de barrera entrecruzadas de multicapa que comprenden una capa exterior gruesa de poliéster, capas internas de unión convencionales o una sola capa de poliolefina, sin capas internas que comprenden poliamidas o poliésteres. Estas láminas se orientaron con un marco de bastidor simultáneo a temperaturas de aproximadamente 110-120 °C y

se recocieron opcionalmente, por lo que a 85°C no se encogerían lo suficiente para conseguir la estanqueidad requerida del embalaje. En la técnica de las películas de embalaje, se han aplicado diferentes soluciones para impartir rigidez, solas o combinadas tal como, por ejemplo, el aumento del espesor de la película, la incorporación de una gran cantidad de resinas rígidas tales como las poliamidas o los poliésteres o los poliestirenos, o el entrecruzamiento de la estructura. Sin embargo, estas estrategias pueden tener consecuencias negativas en la fabricación de la película y en sus propiedades, en términos de eficiencia y costes globales del procedimiento, en particular por la escasa capacidad de orientación de la cinta, la baja retracción, la mala óptica y la insatisfactoria capacidad de sellado de la película.

En particular, en el caso de las películas retráctiles, se ha observado que un aumento de la rigidez suele dar lugar a unas propiedades de retracción libre demasiado bajas y a un empeoramiento de las características ópticas (por ejemplo, el brillo, la turbidez antes y después de la retracción).

La adición de resinas resistentes al abuso, en el presente documento también denominadas "resinas rígidas", en particular de polímeros de alto punto de fusión, tales como las poliamidas o los poliésteres particularmente aromáticos, dio lugar a otros problemas.

En primer lugar, cuando estas películas incorporan una capa de barrera que comprende PVDC, el diferente comportamiento térmico y la estabilidad de los polímeros de barrera con respecto a las resinas resistentes al abuso, dificultan el procedimiento de fabricación de la película. Los procedimientos convencionales con troqueles de extrusión tradicionales pueden dañar tanto la capa de PVDC que la película final no sería aceptable en términos de color, transmisión de oxígeno y/o óptica.

Además, para las formulaciones de películas complejas que comprenden capas de barrera (por ejemplo, EVOH o PVDC) y algunas capas de resinas rígidas, tales como los poliésteres y las poliamidas, la configuración del procedimiento de extrusión es más crítica y requiere varios ajustes de la línea antes de encontrar un buen compromiso entre el rendimiento del procedimiento y las propiedades de la película. Además, las formulaciones que incluyen capas de poliamida suelen verse afectadas por problemas de resistencia a la adherencia entre las distintas capas y por la formación de arrugas, lo que resulta perjudicial para la impresión. Por último, las resinas rígidas, especialmente las poliamidas, son bastante caras.

En cuanto al entrecruzamiento, además de complicar el procedimiento de fabricación, generalmente empeora la soldabilidad de las películas, especialmente por contaminación.

En conclusión, sigue existiendo la necesidad de nuevas películas de embalaje multicapa de barrera altamente retráctiles que no incluyan capas internas de poliamidas y poliésteres pero que, no obstante, estén dotadas de una buena estabilidad de procedimiento, buenas propiedades ópticas, especialmente después de la retracción, excelente capacidad de sellado, incluso a través de la contaminación, adecuada resistencia al abuso y al desgarro, y que puedan ser fabricadas con equipos convencionales.

#### **Resumen de la invención**

El Solicitante deseaba mejorar la soldabilidad, particularmente a través de la contaminación, para aumentar la retracción libre y posiblemente, al mismo tiempo, minimizar el contenido interno de resinas rígidas tales como la poliamida y los poliésteres en las películas de embalaje de barrera multicapa convencionales.

Una posibilidad de hacer más fácilmente soldables las resinas de la capa de sellado de las estructuras multicapa era evitar el entrecruzamiento durante su producción.

Sin embargo, la ausencia simultánea de entrecruzamiento y de cantidades significativas de resinas rígidas dentro de estas películas provocaba un deterioro de las propiedades mecánicas que hacía muy problemática la fabricación y el uso de estas estructuras en aplicaciones de embalaje convencionales.

El Solicitante ha descubierto sorprendentemente que es posible evitar tanto el entrecruzamiento como la incorporación de resinas rígidas en las películas de barrera multicapa para embalaje, y mantener al mismo tiempo un buen rendimiento mecánico, gracias a la presencia de capas internas de espesor y composición específicos.

En particular, el Solicitante ha descubierto que las capas internas del núcleo -de composición, espesor y posición seleccionados- insertadas en películas de embalaje de barrera multicapa no entrecruzadas convencionales, que incluyen una capa de sellado, una capa de barrera, una capa exterior de poliéster y ninguna capa interna de resinas rígidas, proporcionan sorprendentemente cintas que son altamente estirables y estables en la orientación y que dan lugar a películas con una retracción libre muy elevada, una buena unión entre las capas adyacentes, una excelente capacidad de sellado también a través de la contaminación, buenas propiedades ópticas, incluso después de la retracción, y una resistencia mecánica adecuada para aplicaciones de embalaje convencionales.

El contenido peculiar, en particular la selección de componentes y mezclas específicas de polietileno, el espesor y la

disposición adecuada de las capas del núcleo en dichas películas multicapa de barrera permiten evitar el entrecruzamiento de la cinta y la inclusión de una cantidad significativa de resinas rígidas, simplificando así el procedimiento de fabricación y reduciendo los costes. Además, dichas capas internas del núcleo contribuyen a preservar la capa de barrera de PVDC, si está presente, de la degradación térmica durante el procesamiento.

5 Las películas resultantes, aunque sean asimétricas, están dotadas de un rizado insignificante y son lo suficientemente rígidas como para tener un buen rendimiento, en particular son adecuadas para funcionar en cualquier máquina convencional de fabricación de bolsas, así como para ser impresas fácilmente.

10 Las películas multicapa termorretráctiles de acuerdo con la presente invención son adecuadas para su uso como materiales de embalaje de alimentos y más adecuadas, en particular, para el embalaje retráctil de carne fresca, queso, pescado, jamón, salchichas, diversas carnes procesadas y similares. Las películas multicapa termorretráctiles de acuerdo con la presente invención pueden convertirse en cualquier forma adecuada de acuerdo con las formas de embalaje previstas, tales como bolsas y tubos.

15 Es por tanto un primer objeto de la presente invención una película de embalaje no entrecruzada termorretráctil multicapa que comprende al menos:

una capa exterior de sellado (a), una capa exterior de poliéster (b), una capa interior de barrera de gas (c), una primera capa de núcleo (d1) situada entre la capa de sellado (a) y la capa de barrera de gas (c), una segunda capa de núcleo (d2) situada entre la capa de barrera de gas (c) y la capa exterior de poliéster (b), y ninguna capa interior que comprenda una proporción importante de poliamidas o poliésteres, caracterizada porque las capas de núcleo (d1) y (d2) no comprenden una proporción importante de resinas de unión, la relación porcentual del espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2) con respecto al espesor total de la película (r1) es del 35 % al 60 %, la relación porcentual del espesor de la capa exterior de poliéster (b) con respecto al espesor total de la película (r3) es del 3 % al 15 % y las capas de núcleo (d1) y/o (d2) comprenden independientemente una proporción mayoritaria de (I) una mezcla (B) de un componente de polietileno (e1) que no tiene una distribución bimodal de peso molecular y de una segunda resina (R) seleccionada entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y sus mezclas, en los que dicho componente de polietileno (e1) está presente en una cantidad de al menos el 40 % en peso y dicha segunda resina (R) está presente en una cantidad de entre el 10 % y el 60 % en peso con respecto al peso de la mezcla (B), y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a 2,2; o (II) un componente de polietileno (e2) que tiene una distribución bimodal del peso molecular, opcionalmente en mezcla con dicha segunda resina (R), en la que dicho componente de polietileno (e2) tiene una densidad de 0,900 g/cc a 0,910 g/cc y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a 2,2, o dicho componente de polietileno (e2) tiene una densidad de 0,905 g/cc a 0,915 g/cc y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a menos de 1,8.

40 Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento para fabricar una película de acuerdo con el primer objeto, que comprende al menos los pasos de:

– coextrusión, a través de un troquel redondo, de un sustrato tubular que comprende al menos

45 una capa exterior de sellado (a),  
una primera capa de núcleo (d1)  
una capa interior de barrera de gas (c), que comprende preferentemente cloruro de polivinilideno (PVDC);

– enfriar rápidamente dicho sustrato tubular a temperaturas de 5 °C a 15 °C, preferentemente de 7 °C a 10 °C, después de la extrusión;

50 – recubrir por extrusión el sustrato tubular con todas las capas restantes, obteniendo así una película tubular no orientada;

– enfriar rápidamente la película tubular no orientada a temperaturas de 5 °C a 30 °C, preferentemente de 8 °C a 25 °C;

55 – calentar la película tubular a una temperatura superior a la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas e inferior a la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, preferentemente a una temperatura menor que 100 °C, preferentemente menor que 95 °C;

– orientar biaxialmente la película tubular en relaciones de orientación de 2 a 6 en cada dirección, preferentemente de 3 a 5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales,

60 – enfriar rápidamente la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura de 4 °C a 30 °C, preferentemente de 5 °C a 1 °C.

Un tercer objeto de la presente invención es un tubo sin costuras hecho de una película de acuerdo con el primer objeto en el que la capa de sellado térmico es la capa más interna del tubo.

Un cuarto objeto de la presente invención es un recipiente flexible, tal como una bolsita o una bolsa, que se obtiene sellando por calor una película de acuerdo con el primer objeto a sí misma.

5 Un quinto objeto de la presente invención es un embalaje que comprende una película de acuerdo con el primer objeto de la presente invención y un producto embalaje allí, preferentemente un producto alimenticio.

### Definiciones

10 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "película" se refiere a una banda de plástico, independientemente de que sea una película, una lámina o un tubo. Tal y como se utilizan en el presente documento, los términos "capa interior" y "capa interna" se refieren a cualquier capa de la película que tenga sus dos superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

15 Tal y como se utilizan en el presente documento, los términos "capa interior" y "capa interna" se refieren a cualquier capa de la película que tenga sus dos superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

20 Tal y como se utilizan en este documento, las frases "capa sellante", "capa de sellado", "capa de sello" y "capa de sello térmico" se refieren a una capa exterior que interviene en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de la misma u otra película, y/o a otro artículo que no es una película.

25 Tal y como se utiliza en el presente documento, las palabras "capa de unión" o "capa adhesiva" se refieren a cualquier capa de película interior que tenga el propósito principal de adherir dos capas entre sí. Las capas de unión pueden estar dispuestas entre las respectivas capas en caso de que no se garantice una adhesión suficiente entre las capas adyacentes.

30 Tal y como se utiliza aquí, el término "capa de núcleo" se refiere a las capas internas que tienen una función distinta a la de servir de adhesivo o compatibilizador para adherir dos capas entre sí.

35 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "adherido" incluye las películas que se adhieren directamente entre sí mediante un sellado térmico u otros medios, así como las películas que se adhieren entre sí mediante un adhesivo que se encuentra entre las dos películas.

40 Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "directamente adherida", aplicada a las capas, se define como la adhesión de la capa en cuestión a la capa objeto, sin una capa de unión, adhesivo u otra capa entre ellas.

45 Por el contrario, tal y como se utiliza en el presente documento, la palabra "entre", aplicada a una capa expresada que está situada entre otras dos capas especificadas, incluye tanto la adherencia directa de la capa en cuestión a las otras dos capas entre las que se encuentra, como la falta de adherencia directa a una o ambas de las otras dos capas entre las que se encuentra la capa en cuestión, es decir, pueden imponerse una o más capas adicionales entre la capa en cuestión y una o más de las capas entre las que se encuentra la capa en cuestión.

50 Tal y como se utilizan en el presente documento, las frases "dirección longitudinal" y "dirección de la máquina", en el presente documento abreviadas "LD" o "MD", se refieren a una dirección "a lo largo" de la película, es decir, en la dirección de la película a medida que ésta se forma durante la coextrusión.

55 Tal como se utiliza en el presente documento la frase "dirección transversal" o "dirección cruzada", en el presente documento abreviada "TD", se refiere a una dirección a través de la película, perpendicular a la máquina o dirección longitudinal.

60 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "extrusión" se emplea con referencia al procedimiento de formación de formas continuas forzando un material plástico fundido a través de un troque, seguido de un enfriamiento o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través del troquel, el material polimérico de viscosidad relativamente alta se introduce en un tornillo giratorio de paso variable, es decir, un extrusor, que fuerza el material polimérico a través del troquel.

65 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "coextrusión" se refiere al procedimiento de extrusión de dos o más materiales a través de un único troquel con dos o más orificios dispuestos de forma que los extrudidos se fusionan y sueldan entre sí en una estructura laminar antes del enfriamiento, es decir, del enfriamiento rápido. La coextrusión puede emplearse en los procedimientos de soplado de películas y de recubrimiento por extrusión.

70 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "recubrimiento por extrusión" se refiere a los procedimientos por los que un "recubrimiento" de polímeros fundidos, que comprende una o más capas, se extrude sobre un "sustrato" sólido con el fin de recubrir el sustrato con el recubrimiento de polímero fundido para unir el sustrato y el recubrimiento, obteniendo así una película completa. Los términos "coextrusión", "coextrudido", "recubrimiento por

extrusión" y similares se refieren a procedimientos y películas multicapa que no se obtienen por simple laminación, es decir, pegando o soldando bandas preformadas.

5 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "orientación" se refiere a la "orientación en estado sólido", es decir, al procedimiento de estiramiento de la película colada realizado a una temperatura superior a la T<sub>g</sub> (temperaturas de transición vítrea) de todas las resinas que componen las capas de la estructura e inferior a la temperatura a la que todas las capas de la estructura están en estado fundido. La orientación del estado sólido puede ser monoaxial, transversal o longitudinal o, preferentemente, biaxial.

10 Tal y como se utilizan en el presente documento, las frases "relación de orientación", "relación de estiramiento" y "relación de estiramiento" se refieren al producto de la multiplicación del grado de expansión del material de la película de plástico en las dos direcciones perpendiculares entre sí, es decir, la dirección de la máquina y la dirección transversal. Así, si una película ha sido orientada al triple de su tamaño original en la dirección longitudinal (3:1) y al triple de su tamaño original en la dirección transversal (3:1), entonces la película total tiene una relación de orientación de 3x3 o 9:1.

15 Tal como se utiliza en el presente, el término "no entrecruzado" se refiere a una película, una cinta o sus partes, que no han sido sometidas a ningún procedimiento de entrecruzamiento, químicamente, por irradiación o por cualquier otro medio de entrecruzamiento.

20 Las películas no entrecruzadas se caracterizan típicamente por un bajo contenido de gel, por ejemplo menor que 5 % o 1 % (cuando se mide como se describe en la presente sección experimental)

25 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "contenido de gel" se refiere al grado relativo de entrecruzamiento dentro de un material polimérico. El contenido de gel se expresa como un porcentaje relativo (en peso) del polímero que ha formado enlaces carbono-carbono insolubles entre los polímeros y puede determinarse por el procedimiento de prueba ASTM D-2765-01 o por el procedimiento descrito en la presente sección experimental.

30 Tal y como se utiliza en el presente documento, las frases "termocontraíble", "termoencogible" y similares se refieren a la tendencia de la película orientada al estado sólido a encogerse tras la aplicación de calor, es decir, a contraerse al ser calentada, de manera que el tamaño de la película disminuye mientras la película está en un estado libre.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, las frases "retracción libre total" indican la suma del porcentaje de retracción libre en la dirección de la máquina (longitudinal) y el porcentaje de retracción libre en la dirección transversal (cruzada). La retracción libre total se expresa en porcentaje (%).

40 Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "estabilidad del procedimiento" es intercambiable con el término "capacidad de procesamiento" y se refiere a la estabilidad de la película durante la fabricación, en los niveles de extrusión, orientación y conversión.

45 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, e incluye los homopolímeros y los copolímeros.

50 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "homopolímero" se emplea con referencia a un polímero resultante de la polimerización de un único monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de mer, es decir, unidad repetitiva.

55 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "copolímero" se refiere a los 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 del etileno y una alfa-olefina, tal como el 1-hexeno. Cuando se utiliza en términos genéricos, el término "copolímero" también incluye, por ejemplo, los terpolímeros. El término "copolímero" también incluye los copolímeros aleatorios, los copolímeros en bloque y los copolímeros de injerto.

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

65

Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "polímero homogéneo" o "polímero obtenido por catálisis homogénea" se refiere a los productos de reacción de polimerización con una distribución de peso molecular relativamente estrecha y una distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos, ya que los polímeros homogéneos presentan una secuencia relativamente uniforme de los comonómeros dentro de una cadena, una distribución de la secuencia idéntica en todas las cadenas y una longitud similar de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Este término incluye aquellos polímeros homogéneos preparados utilizando metalocenos, u otros catalizadores de tipo sitio único, así como aquellos polímeros homogéneos que se obtienen utilizando catalizadores Ziegler Natta en condiciones de catálisis homogénea.

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

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

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "componente de polietileno" se refiere a un solo polietileno o a una mezcla de polietilenos, que son los componentes principales de las capas internas del núcleo (d1) y (d2). En la presente descripción, dicho componente de polietileno tiene preferentemente una densidad de 0,895 a 0,915 g/cc, medida de acuerdo con ASTM D792. Con esta expresión se quiere decir que el polietileno simple o la mezcla de polietilenos tiene preferentemente una densidad de 0,895 a 0,915 g/cc. En el caso de una mezcla de polietilenos, la densidad de uno o más de los polietilenos que componen dicha mezcla puede estar fuera del intervalo de 0,895 a 0,915 g/cc, siempre que la densidad de la mezcla esté dentro de dicho intervalo. Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "polietileno" se refiere a homopolímeros de polietileno o a copolímeros de etileno-alfa-olefina, es decir, copolímeros de etileno con una o más -olefinas (alfa-olefinas) tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1 o similares como un comonómero.

Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "copolímero de etileno-alfa-olefina" se refiere a polímeros heterogéneos y homogéneos tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad que suele estar en el intervalo de aproximadamente 0,900 g/cc a aproximadamente 0,930 g/cm<sup>3</sup>, polietileno lineal de media densidad (LMDPE) con una densidad que suele estar en el intervalos de aproximadamente 0,930 g/cc a aproximadamente 0,945 g/cc, y polietileno de muy baja y ultrabaja densidad (ULDPE) con una densidad inferior a aproximadamente 0,915 g/cc, típicamente en el intervalo de 0,868 a 0,915 g/cc, y tales como las resinas homogéneas EXACT™ y EXCEED™ catalizadas por metaloceno que se obtienen de Exxon, las resinas AFFINITY™ de sitio único que se obtienen de Dow, y las resinas homogéneas de copolímero de etileno-alfa-olefina TAFMER™ que se obtienen de Mitsui. Todos estos materiales incluyen generalmente copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-alfa-olefina tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en los que las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadena lateral o estructuras entrecruzadas.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "bimodal" se refiere a un polímero caracterizado por una distribución bimodal de peso molecular.

Tal como se utiliza en el presente documento, las frases "un copolímero de etileno-alfa-olefina o un componente de polietileno que tiene una distribución bimodal de peso molecular" y similares, se refieren a un polímero con al menos un componente identificable de mayor peso molecular y al menos un componente identificable de menor peso molecular. En un gráfico en el que el eje horizontal se expresa como el logaritmo del peso molecular (Log MW) un copolímero bimodal de etileno-alfa-olefina muestra al menos dos picos, como se muestra por ejemplo en la FIG. 1 del



documento US7193017. Tal y como se utiliza en el presente documento, las frases "un componente de polietileno que no tiene una distribución bimodal de peso molecular" y similares, se refieren al polietileno convencional que tiene una distribución clásica de peso molecular (curva de campana).

5 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "ionómero" se refiere a los productos de polimerización del etileno con un ácido orgánico insaturado, y opcionalmente también con un éster (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo de ácido orgánico insaturado, parcialmente neutralizado con un ion metálico mono o divalente, tal como litio, sodio, potasio, calcio, magnesio y zinc. Los ácidos orgánicos insaturados típicos son ácido acrílico y ácido metacrílico, que son térmicamente estables y están disponibles en el mercado. Los ésteres de ácidos orgánicos insaturados (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilo son típicamente ésteres de (me)acrilato, por ejemplo, acrilato de metilo y acrilato de isobutilo. En la preparación del ionómero también se pueden utilizar mezclas de más de un comonómero de ácido orgánico insaturado y/o más de un monómero de éster de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) de ácido orgánico insaturado .

15 Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "etileno/acetato de vinilo" (EVA) se refiere a un copolímero formado por monómeros de etileno y acetato de vinilo en el que las unidades de etileno están presentes en una cantidad mayoritaria y las unidades de acetato de vinilo están presentes en una cantidad menor. La cantidad típica de acetato de vinilo puede oscilar desde 5 % a 30 %, preferentemente desde 9 % a 28 %, más preferentemente desde 12 % a 20 % en peso.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "copolímeros de ácido acrílico" se refiere a homopolímeros y copolímeros obtenidos por polimerización de unidades monoméricas de ácido acrílico y/o metacrílico. Estas unidades monoméricas tienen la fórmula general: [H<sub>2</sub>C=C](R)(CO<sub>2</sub>H) donde R= H, grupo alquilo. Las resinas con base en ácido acrílico pueden formarse por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica y pueden incluir la polimerización del ácido acrílico o del ácido metacrílico en presencia de luz, calor o catalizadores tales como peróxidos de benzoilo, o por los ésteres de estos ácidos, seguida de saponificación. Las resinas con base en ácido acrílico preferidas incluyen copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico tales como copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (E/MAA) y mezclas de los mismos.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, la frase "copolímeros de acrilato" se refiere a homopolímeros y copolímeros obtenidos por polimerización de unidades monoméricas de acrilato. La unidad monomérica de acrilato se puede representar mediante la fórmula general: [H<sub>2</sub>C=C](R)(CO<sub>2</sub>R') donde R = H, grupo alquilo y R' = grupo alquilo igual o diferente que R. Las resinas con base en acrilato pueden formarse por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, tal como, por ejemplo, la polimerización del monómero de acrilato por los mismos procedimientos descritos para las resinas con base en ácido acrílico. Ejemplos de resinas con base en acrilato incluyen, pero no se limitan a, copolímero de metil/metacrilato (MMA), copolímero de etileno/acrilato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/metacrilato (EMA), copolímero de etileno/acrilato de butilo (EnBA) y mezclas de los mismos.

40 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "resina de unión o adhesiva" se refiere a las resinas caracterizadas por las propiedades de adhesión que se utilizan normalmente en las capas adhesivas. Las resinas de unión incluyen copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados con ácido o anhídrido, copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) modificados con ácido o anhídrido, copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA) modificado con ácido o anhídrido, VLDPE modificado con ácido o anhídrido, resinas de ionómero modificadas con ácido o anhídrido, EVA modificado con ácido o anhídrido. Entre los ejemplos de un ácido utilizado para la modificación ácida se encuentran ácido maleico, ácido itacónico y anhídridos de los mismos, ácido acrílico y ácido metacrílico.

45 Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "polímero modificado", así como frases más específicas tales como "copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado" y "poliolefina modificada" se refieren a dichos polímeros que tienen una funcionalidad de anhídrido, tal y como se define inmediatamente arriba, injertada en ellos y/o copolimerizada con ellos y/o mezclada con ellos.

50 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "modificado" se refiere a un derivado químico, por ejemplo, uno que tenga cualquier forma de funcionalidad de anhídrido, tal como anhídrido del ácido maleico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido fumárico, etc., ya sea injertado sobre un polímero o copolimerizado con un polímero y también incluye derivados de tales funcionalidades, tales como ácidos, ésteres y sales metálicas derivadas de los mismos.

60 Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "polímero que contiene anhídrido" y "polímero modificado con anhídrido" se refiere a uno o más de los siguientes: (1) polímeros obtenidos por copolimerización de un monómero que contiene anhídrido con un segundo monómero diferente, y (2) copolímeros injertados con anhídrido, y (3) una mezcla de un polímero y un compuesto que contiene anhídrido.

65 Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "poliamida" se refiere a los polímeros de alto peso molecular que tienen enlaces amídicos a lo largo de la cadena molecular, y se refiere más específicamente a las poliamidas sintéticas tales como los nailons. Este término abarca tanto las homo-poliamidas como las co-(o ter-) poliamidas. También incluye específicamente poliamidas o copoliamidas alifáticas, poliamidas o copoliamidas aromáticas y

poliamidas o copoliamidas parcialmente aromáticas, modificaciones de las mismas y mezclas de las mismas. Las homo-poliamidas se derivan de la polimerización de un solo tipo de monómero que comprende las dos funciones químicas típicas de las poliamidas, es decir, grupos amino y ácido, siendo dichos monómeros típicamente lactamas o aminoácidos, o de la policondensación de dos tipos de monómeros polifuncionales, es decir, poliaminas con ácidos polibásicos. Las copoliamidas, ter- y multipoliamidas se derivan de la copolimerización de monómeros precursores de al menos dos (tres o más) poliamidas diferentes. Como ejemplo en la preparación de las copoliamidas, se pueden emplear dos lactamas diferentes, o dos tipos de poliaminas y poliácidos, o una lactama por un lado y una poliamina y un poliácido por el otro. Los polímeros ejemplares son poliamida 6, poliamida 6/9, poliamida 6/10, poliamida 6/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6/12, poliamida 6/66, poliamida 66/6/10, modificaciones de las mismas y mezclas de las mismas. Dicho término también incluye poliamidas cristalinas o parcialmente cristalinas, aromáticas o parcialmente aromáticas.

Como se usa en el presente documento el término "poliéster" se refiere tanto a homo- como a copoliésteres, en los que homopolíesteres se definen como polímeros obtenidos de la condensación de un ácido dicarboxílico con un diol y copoliésteres se definen como polímeros obtenidos de la condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dioles.

Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "barrera de gas" cuando se refiere a una capa, a una resina contenida en dicha capa, o a una estructura global, se refiere a la propiedad de la capa, resina o estructura, de limitar hasta cierto punto el paso a través de sí misma de los gases.

Cuando se hace referencia a una capa o a una estructura global, el término "barrera de gas" se utiliza en el presente documento para identificar capas o estructuras caracterizadas por una Tasa de Transmisión de Oxígeno (evaluada a 23 °C y 0 % de H.R. de acuerdo con ASTM D-3985) menor que 500 cc/cc/m<sup>2</sup>·día·0,1 Mpa, preferentemente menor que 100 cc/m<sup>2</sup>·día·0,1 Mpa, incluso más preferentemente menor que 50 cc/m<sup>2</sup>·día·0,1 Mpa.

Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "recipiente flexible" incluye las bolsitas, que se pueden obtener, por ejemplo, con máquinas Horizontales o Verticales de sellado de forma, las bolsas con sello en el extremo, las bolsas con sello lateral, las bolsas con sello en L, las bolsas con sello en U, las bolsas con fuelle, los tubos con costura en la espalda y las carcasas sin costura.

Tal y como se utiliza en el presente documento, la frase "un tubo sin costuras" se refiere a un tubo desprovisto de cualquier sello, que generalmente está hecho de una película multicapa (co)extrudida a través de una matriz redonda, en la que la capa de sellado térmico (a) es la capa más interna del tubo.

Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "embalaje" incluye los embalajes fabricados a partir de dichos recipientes o tubos, colocando un producto en el artículo y sellando el artículo de forma que el producto quede sustancialmente rodeado por la película multicapa termorretráctil de la que está hecho el recipiente de embalaje.

En particular, el término "embalaje" incluye todos los diversos componentes utilizados en el embalaje de un producto, es decir, todos los componentes del producto embalado distintos del producto dentro del embalaje. El embalaje incluye, por ejemplo, un miembro de soporte rígido, todas las películas utilizadas para rodear el producto y/o el miembro de soporte rígido, un componente absorbente tal como una almohadilla, e incluso la atmósfera dentro del embalaje, junto con cualquier componente adicional utilizado en el embalaje del producto

Tal y como se utiliza en el presente documento, el término "bolsa" se refiere a un recipiente de embalaje que tiene una parte superior abierta, bordes laterales y un borde inferior. El término "bolsa" abarca las bolsas planas, las bolsitas, las carcasas (carcasas sin costura y carcasas con costura posterior, incluyendo las carcasas con cierre de solapa, las carcasas con cierre de aleta y las carcasas con costura posterior que tiene cinta de costura posterior allí). Diversas configuraciones de carcasa se divulgan en el documento US6764729 y diversas configuraciones de bolsas, incluyendo bolsas con cierre en L, bolsas con cierre posterior y bolsas con cierre en U (también denominadas bolsitas), se divulgan en el documento US6790468.

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

Tal y como se utiliza en el presente documento, los términos "capa de sellado", "capa de barrera de gas" o "capa de poliéster" se refieren a las capas que comprenden una proporción importante de resinas de sellado, de barrera de gas o de poliéster, respectivamente.

Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes son porcentajes en peso.

**Descripción detallada de la invención**

Un primer objeto de la presente invención, una película de embalaje no entrecruzada termorretráctil multicapa que comprende al menos:

- una capa exterior de sellado (a),
- una capa exterior de poliéster (b),
- una capa interior de barrera de gas (c),
- una primera capa de núcleo (d1) situada entre la capa de sellado (a) y la capa de barrera de gas (c),
- una segunda capa de núcleo (d2) situada entre la capa de barrera de gas (c) y la capa exterior de poliéster (b), y
- ninguna capa interior que comprenda una proporción importante de poliamidas o poliésteres,

caracterizado porque

- las capas de núcleo (d1) y/o (d2) comprenden independientemente una proporción mayoritaria de
  - (I) una mezcla (B) de un componente de polietileno (e1) que no tiene una distribución bimodal de peso molecular y de una segunda resina (R) seleccionada de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y mezclas de los mismos, en los que dicho componente de polietileno (e1) está presente en una cantidad de al menos 40 % en peso y dicha segunda resina (R) está presente en una cantidad del 10 % al 60 % en peso respecto al peso de la mezcla (B), o
  - (II) un componente de polietileno (e2) con una distribución bimodal de peso molecular, opcionalmente en mezcla con dicha segunda resina (R),
- las capas del núcleo (d1) y (d2) no contienen una proporción importante de resinas de unión,
- la relación porcentual del espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2) con respecto al espesor total de la película (r1) es del 35 % al 60 %, y
- la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a 2,2.

La presente película se caracteriza por una o más de las presentes características, tomadas solas o en combinación. Las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprenden una capa exterior de sellado (a).

La capa termosellable (a) comprende típicamente uno o más polímeros seleccionados entre copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros lineales homogéneos o heterogéneos de etileno-alfa-olefina, copolímeros de polipropileno (PP), copolímeros de etileno-propileno (EPC), ionómeros y mezclas de dos o más de estas resinas.

Polímeros particularmente preferidos, para la capa termosellable (a), son materiales heterogéneos como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,910 g/cc a aproximadamente 0,930 g/cc, polietileno lineal de densidad media (LMDPE) con una densidad generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,930 g/cc a aproximadamente 0,945 g/cc, y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE y ULDPE) con una densidad menor que aproximadamente 0,915 g/cc; y polímeros homogéneos tales como resinas homogéneas EXACT™ y EXCEED™ catalizadas por metaloceno obtenibles de Exxon, resinas AFFINITY™ de sitio único obtenibles de Dow, QUEO de Borealis, resinas de copolímero de etileno alfa olefina homogéneas TAFMER™ obtenibles de Mitsui. Todos estos materiales incluyen generalmente copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-alfa-olefina tal como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc., en los que las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas con relativamente pocas ramificaciones de cadena lateral o estructuras entrecruzadas.

Estos polímeros pueden mezclarse ventajosamente en diversos porcentajes para adaptar las propiedades de sellado de las películas en función de su uso en el embalaje, como bien saben los expertos en la técnica.

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

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

En general, las resinas preferidas para la capa termosellable (a) tienen una temperatura de inicio de sellado menor que 110 °C, más preferentemente una temperatura de inicio de sellado menor que 105 °C, y aún más preferentemente una temperatura de inicio de sellado menor que 100°C.

La capa termosellable (a) de la película de la presente invención puede tener un espesor típico comprendido en el intervalo de 2 a 35 micrómetros, preferentemente de 3 a 30 micrómetros, de 4 a 25 micrómetros, de 6 a 15 micrómetros.

Preferentemente, el porcentaje en peso de la capa termosellable (a) en el conjunto de la película está en el intervalo de 5 a 35 %, más preferentemente de 7 a 30 %, incluso más preferentemente de 10 a 25 %.

Las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprenden una capa exterior de poliéster (b). La capa exterior (b) proporciona fuerza (antiabuso) y resistencia al calor durante el paso de sellado.

5 Comprende uno o más poliésteres que tienen un punto de fusión mayor que el punto de fusión de los polímeros de la capa de sellado térmico (a), preferentemente mayor que 180 °C, 190 °C, 200 °C, 220 °C e incluso 240 °C.

Tal diferencia en los puntos de fusión de las resinas de poliéster de la capa (b) con respecto a las resinas selladoras de la capa (a) proporciona películas con una excelente capacidad de sellado de la pila.

10 Poliésteres se refiere a homopolímeros o copolímeros que tienen un enlace éster entre unidades monoméricas, que pueden formarse, por ejemplo, mediante reacciones de polimerización por condensación entre un ácido dicarboxílico y un glicol. El ácido dicarboxílico puede ser lineal o alifático, es decir, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico y similares; o puede ser aromático o aromático sustituido con alquilo, por ejemplo, diversos isómeros de ácido ftálico (es decir, ácido orto-ftálico), tal como ácido isoftálico (es decir, ácido meta-ftálico) y ácido tereftálico (es decir, ácido para-ftálico), así como ácido naftálico. Los ejemplos específicos de ácidos aromáticos sustituidos con alquilo -también denominados en el presente documento poliésteres aromáticos- incluyen los diversos isómeros del ácido dimetilftálico, tal como ácido dimetilisooftálico, ácido dimetilortoftálico, ácido dimetiltereftálico, los diversos isómeros del ácido dietilftálico, tales como ácido dietilisooftálico, ácido dietilortoftálico, los diversos isómeros del ácido dimetilnaftálico, tales como el ácido 2,6-dimetilnaftálico y el ácido 2,5-dimetilnaftálico, y los diversos isómeros del ácido dietilnaftálico. El ácido dicarboxílico puede ser alternativamente el ácido 2, 5-furandicarboxílico (FDCA). Los glicoles pueden ser de cadena recta o ramificados. Algunos ejemplos específicos son etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, diol de 4-butano, neopentilglicol y similares. Los glicoles incluyen glicoles modificados tales como 1, 4 ciclohexano dimetanol.

25 Los poliésteres adecuados incluyendo poli(etileno 2,6-naftalato), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno) y copoliésteres obtenidos mediante la reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más alcoholes dihidroxilados, tal como PETG, que es un copoliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

30 La capa exterior de poliéster (b) puede comprender uno o más poliésteres, preferentemente, uno o más poliésteres aromáticos.

35 Preferentemente, el poliéster es un poliéster aromático, seleccionado preferentemente de poli(etileno 2,6-naftalato), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), copoliésteres obtenidos mediante la reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos con uno o más alcoholes dihidroxilados, (tal como PETG) y sus mezclas, más preferentemente es poli(tereftalato de etileno) y copolímeros del mismo.

40 Los poliésteres preferidos son poliésteres de etilenglicol y ácido tereftálico, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET). Se da preferencia a los poliésteres que contienen unidades de etileno e incluyen, con base en las unidades de dicarboxilato, al menos 90 % en moles, más preferentemente al menos 95 % en moles, de unidades de tereftalato. Los poliésteres particularmente preferidos son los PET suministrados por Artenius o Ramapet de Indorama o las resinas de poliéster de Eastman.

45 Las capas que contienen poliéster pueden comprender cualquiera de los poliésteres mencionados anteriormente, ya sea solos o en mezcla.

50 En la realización preferida, la capa de poliéster consiste en una única resina de poliéster, siendo particularmente preferidos son los PET Ramapet N180, Ramapet W170 y PolyClear PET 5704 de Indorama, Hytrel 5553FG NC010 de DuPont o ATMER 7540 de Croda.

55 Preferentemente, el porcentaje en peso de los poliésteres de la capa exterior (b) con respecto al peso total de la película está comprendido entre al menos 3 %, 5 %, 7 % y como máximo 15 %, 12 %, 10 %.

Preferentemente, en la película de la invención, el poliéster sólo está presente en la capa exterior (b).

60 Preferentemente, el porcentaje en peso de los poliésteres en la capa exterior de poliéster (b) es mayor que 50 %, 70 %, 90 %, 95 %, más preferentemente mayor que 98 %, y lo más preferentemente es que esté compuesta sustancialmente por poliésteres. Las capas que comprenden poliéster pueden tener un espesor típico de al menos 1,5, al menos 2,0, al menos 2,5, al menos 3 micrómetros y de al menos 10, al menos 7, al máximo 5 micrómetros .

Preferentemente, la relación porcentual del espesor de la capa exterior de poliéster (b) con respecto al espesor total de la película (r3) es del 3 % al 15 %, preferentemente del 5 % al 10 %, más preferentemente del 6 % al 7 %.

Preferentemente, (r3) es menor que 10 %, más preferentemente menor que 7 %.

Preferentemente, los poliésteres de la capa exterior (b) tiene una viscosidad intrínseca IV no mayor que 0,80 MPa.seg, preferentemente menor que 0,75 MPa.seg, más preferentemente menor que 0,72 MPa.seg, medida de acuerdo con ASTM D4603-03.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, el término viscosidad intrínseca se define como el valor límite de la viscosidad reducida a una dilución infinita del polímero y se determina utilizando un viscosímetro capilar. Un procedimiento adecuado para la determinación de la viscosidad intrínseca es, por ejemplo, el procedimiento ASTM D4603-03.

10 Se pueden usar mezclas o combinaciones de homo- y / o copoliésteres para la capa externa (b), siempre y cuando preferentemente el poliéster que tiene una viscosidad intrínseca menor que 0,75 MPa.seg represente la mayor proporción de la capa base.

15 La película de acuerdo con el primer objeto de la presente invención comprende una capa interior de barrera de gas (c).

20 La capa interior de barrera de gas (c) de la película de la presente invención puede comprender materiales de alta barrera de oxígeno que tengan una permeabilidad al oxígeno, menor que  $100 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{día} - 0,1 \text{ Mpa}$  (evaluada a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y 0 % de humedad relativa, de acuerdo con ASTM D-3985), más preferentemente menor que 80 o 50 y más preferentemente menor que 25, a 10, a 5 e incluso inferior a  $1 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{día} - 0,1 \text{ Mpa}$ . Preferentemente, la capa interior de barrera de gas (c) comprende al menos un polímero de barrera de gas seleccionado entre polímeros de cloruro de vinilideno (PVDC), copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas, copolímeros con base en acrilonitrilo, poliésteres y mezclas de los mismos, más preferentemente seleccionados entre polímeros de cloruro de vinilideno (PVDC) y copolímeros de cloruro de vinilideno/acrilato de metilo o sus mezclas.

Preferentemente, la capa interior de barrera de gas (c) comprende al menos 80 %, 90 % 95 % de uno o más de los polímeros de barrera de gas enumerados anteriormente.

30 Preferentemente, la película de la presente invención comprende una capa de barrera de oxígeno interna (c) que comprende cloruro de polivinilideno (PVDC).

Preferentemente, la resina PVDC comprende un estabilizador térmico (es decir, un eliminador de HCl, por ejemplo, aceite de soja epoxidado) y un auxiliar de procesamiento lubricante, que, por ejemplo, comprende uno o más acrilatos.

35 El término PVDC incluye copolímeros de cloruro de vinilideno y al menos un monómero mono-etilénicamente insaturado copolimerizable con cloruro de vinilideno. El monómero mono-etilénicamente insaturado puede utilizarse en una proporción del 2-40 % en peso, preferentemente del 4-35 % en peso, del PVDC resultante. Ejemplos del monómero mono-etilénicamente insaturado pueden ser 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 ter-polímero. Es particularmente preferible utilizar un copolímero con cloruro de vinilo o aqluilo ( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) (met)acrilato, como acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo, como comonomeros. También es posible utilizar una mezcla de diferentes PVDC tal como, por ejemplo, una mezcla del copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo con el copolímero de cloruro de vinilideno con acrilato de metilo. Mezclas de PVDC y policaprolactona (como las descritas en la patente EP2064056 B1, ejemplo 1 a 7) son también posibles y particularmente útiles para la respiración de productos alimenticios tal como algunos quesos.

40 En tal caso, la película termorretráctil multicapa, objeto de la presente invención, puede presentar una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) que oscila entre 120 y 450, más preferentemente entre 180 y 450  $\text{cc}/\text{m}^2\text{día}$  0,1 Mpa a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y 0 % de humedad relativa (ASTM D-3985).

50 El PVDC puede contener aditivos adecuados conocidos en la técnica, es decir, estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, eliminadores de ácido clorhídrico, etc., que pueden añadirse por razones de procesamiento o/y para controlar las propiedades de barrera de gas de la resina. El PVDC preferido es IXAN PV910 suministrado por Solvin y SARAN 806 de Dow.

55 Preferentemente, la capa de barrera de gas (c) comprende al menos 85 % de PVDC, más preferentemente al menos 90 %, incluso más preferentemente al menos 95 %. En la realización más preferida, la capa de barrera (b) consiste en PVDC. La capa de barrera de gas (c) tiene típicamente un espesor de 0,1 a 30 micrómetros, preferentemente de 0,2 a 20 micrómetros, más preferentemente de 0,5 a 10 micrómetros, incluso más preferentemente de 1 a 8 micrómetros.

60 Las películas de la presente invención son típicamente películas de alta barrera, que muestran un OTR (evaluado a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y 0 % de H.R. de acuerdo con ASTM D-3985) por debajo de  $100 \text{ cc}/\text{m}^2\text{día}$ -0,1 Mpa y preferentemente por

debajo de 80 cc/ m<sup>2</sup>-día-0,1 Mpa y serán particularmente adecuadas para el embalaje de carne, incluyendo la carne roja fresca y la carne procesada.

5 La película de la presente invención comprende una primera capa de núcleo (d1) situada entre la capa de sellado (a) y la capa de barrera de gas (c) y una segunda capa de núcleo (d2) situada entre la capa de barrera de gas (c) y la capa exterior de poliéster (b).

10 Las capas de núcleo (d1) y (d2) primera y segunda pueden tener la misma o diferente composición. Preferentemente, tienen la misma composición.

15 En las presentes películas, cada una de las capas del núcleo (d1) y (d2) comprende independientemente una proporción mayor de una mezcla (B) como se define en el presente documento, preferentemente mayor que 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, más preferentemente mayor que 98 % en peso con respecto al peso de la capa (d1) o (d2), más preferentemente consisten sustancialmente en la mezcla (B) o en el componente de polietileno (e2).

20 Las capas del núcleo (d1) y (d2) no comprenden una proporción mayor de resinas de unión, preferentemente, no comprenden más del 30 %, 20 %, 10 %, 5 %, 1 % de resinas de unión, más preferentemente no contienen ninguna resina de unión. Las resinas de unión incluyen copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados con ácido o anhídrido, copolímeros de etileno-vinil-acetato modificados con ácido o anhídrido, copolímeros de ácido acrílico modificados con ácido o anhídrido y copolímeros de acrilato modificados con ácido o anhídrido.

En una realización preferida, las capas del núcleo (d1) y (d2) comprenden independientemente una proporción mayor de una mezcla (B), más preferentemente consisten en la mezcla (B).

25 La mezcla (B) comprende un componente de polietileno (e1) en cantidad de al menos 40 % en peso y del 15 % al 60 % en peso con respecto al peso de la mezcla (B) de una segunda resina (R) seleccionada de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y sus mezclas.

30 El componente de polietileno (e1) es un homopolímero de polietileno o un copolímero de etileno-alfa-olefina o una mezcla de los mismos, preferentemente que tienen una densidad de 0,895 a 0,915 g/cc, más preferentemente de 0,900 g/cc a 0,910 g/cc o de 0,902 a 0,905 g/cc, medidos típicamente de acuerdo con ASTM D792. En el caso de una mezcla, dicha densidad se refiere a la mezcla.

35 Preferentemente, la mezcla (B) comprende una proporción mayor de dicho componente de polietileno (e1), preferentemente comprende de 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) con respecto al peso de la mezcla.

40 Preferentemente, la mezcla (B) comprende de 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) y de 50 % a 10 %, preferentemente de 45 % a 15 % de la segunda resina (R) con respecto al peso de la mezcla.

Preferentemente, la mezcla (B) consiste en 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) y de 50 % a 10 %, preferentemente de 45 % a 15 % de la segunda resina (R) con respecto al peso de la mezcla

45 Los componentes de polietileno adecuados (e1) son, por ejemplo, AFFINITY PL 1880G, AFFINITY PL 1845G, ATTANE SL 4102G de DOW.

50 La segunda resina (R) comprendida en la mezcla (B) se selecciona de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y sus mezclas.

Los copolímeros preferidos de etileno-acetato de vinilo (R1) incluyen copolímeros formados a partir de monómeros de etileno y acetato de vinilo en los que el contenido de acetato de vinilo oscila preferentemente entre desde 5 % a 30 %, preferentemente desde 9 % a 28 %, más preferentemente desde 12 % a 20 % en peso.

55 Las resinas preferidas con base en ácido acrílico (R2) incluyen copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico tales como copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (E / MAA) y mezclas de los mismos. Las resinas con base en acrilato (R3) preferidas incluyen, pero no se limitan a, copolímero de metilo/metacrilato (MMA), copolímero de etileno/metacrilato (EMA), copolímero de etileno/acrilato de butilo (EBA) y mezclas de los mismos.

60 Las segundas resinas adecuadas son, por ejemplo, LOTRYL 17BA04 de Arkema, ELVALOY AC 1218, NUCREL 1202, Surlyn 1650, ELVAX 3165 de DuPont, ESCORENE ULTRA FL00119, ESCORENE FL 00212, Escorene Ultra LD 761.36 de ExxonMobil, 1003 VN 4 de Total Petrochemicals y EB524AA de Westlake Chemical.

65 La segunda resina (R) está presente en la mezcla (B) en una cantidad de al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 % a 60 % en peso, más preferentemente de 30 % a 40 % en peso con respecto al peso de la mezcla.

- 5 Preferentemente, las dos capas del núcleo (d1) y (d2) incluyen una proporción mayor de la misma mezcla (B). Preferentemente, de forma independiente, las capas del núcleo (d1) y (d2) incluyen la mezcla (B) en una cantidad mayor que 60 %, 70 %, 90 %, 95 %, más preferentemente mayor que 98 % en peso con respecto al peso de la capa de núcleo, más preferentemente consisten sustancialmente en la mezcla (B).
- 10 Preferentemente, tanto las capas del núcleo (d1) como (d2) incluyen la mezcla (B) en una cantidad mayor que 60 %, 70 %, 90 %, 95 %, más preferentemente mayor que 98 %, en peso con respecto al peso de la capa de núcleo, lo más preferentemente consisten sustancialmente en la mezcla (B).
- 15 Preferentemente, tanto las capas del núcleo (d1) como (d2) incluyen la misma mezcla (B) en cantidad mayor que 95 % en peso con respecto al peso de las capas de núcleo.
- Preferentemente, la mezcla (B) comprende una proporción mayor, preferentemente comprende de 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) y/o al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 % a 60 % en peso, más preferentemente de 30 % a 40 % en peso de dicha segunda resina (R) con respecto al peso de la mezcla (B).
- 20 Preferentemente, la mezcla (B) consiste en una proporción mayor, preferentemente comprende de 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) y/o al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 % a 60 % en peso, más preferentemente de 30 % a 40 % en peso de dicha segunda resina (R) con respecto al peso de la mezcla (B).
- 25 Preferentemente, la mezcla (B) consiste en un componente de polietileno (e1) y una segunda resina (R) seleccionada de copolímero de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y sus mezclas, en la que dicha segunda resina (R) está presente en una cantidad de al menos 15 % en peso, preferentemente de 15 % a 60 % en peso, más preferentemente de 30 % a 40 % en peso con respecto al peso de la mezcla. Preferentemente, las dos capas del núcleo (d1) y (d2) consisten en una mezcla (B), más preferentemente en la misma mezcla (B), en la que dicha mezcla (B) no incluye resinas de unión.
- 30 En otra realización, las capas centrales (d1) y/o (d2) comprenden una proporción mayor de un componente de polietileno (e2), que tiene(n) una distribución de peso molecular bimodal y preferentemente una densidad de 0,895 a 0,915 g/cc. Como se sabe, la densidad puede medirse de acuerdo con ASTM D792.
- 35 Preferentemente, las capas centrales (d1) y/o (d2) están constituidas independientemente por el componente de polietileno (e2) o están constituidas por el componente de polietileno (e2) en mezcla con hasta 50 % de dicha segunda resina (R), como se ha definido anteriormente. Preferentemente, dicha segunda resina (R) está presente en cantidad de 5 % a 40 %, preferentemente de 10 % a 35 %, más preferentemente de 15 % a 30 % en peso respecto al peso de la capa (d).
- 40 El componente de polietileno (e2) es un homopolímero de polietileno o un copolímero de etileno-alfa-olefina que tiene una distribución de peso molecular bimodal o una mezcla de los mismos.
- Preferentemente, el componente de polietileno (e2) tiene una densidad de 0,900 a 0,910 g/cc.
- 45 Preferentemente, las dos capas del núcleo (d1) y (d2) consisten en un componente de polietileno (e2) como se ha definido anteriormente.
- 50 El componente de polietileno (e2) se mezcla opcionalmente con una segunda resina (R) como se ha definido anteriormente.
- 55 Un componente de polietileno adecuado (e2), que tiene una distribución de peso molecular bimodal y una densidad de 0,895 a 0,915 g/cc es, por ejemplo, Evolve SP0510 de Prime Polymer Co. Ltd. En una realización, cuando las capas centrales (d1) y/o (d2) comprenden independientemente una proporción mayor de un componente de polietileno (e2) que tiene una distribución bimodal de peso molecular y una densidad de 0,905 a 0,915, la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es preferentemente menor que 2, preferentemente menor que 1,9, más preferentemente menor que 1,8.
- 60 El Solicitante ha encontrado sorprendentemente que un componente de polietileno (e1) o (e2) con una densidad preferentemente dentro de los intervalos mostrados anteriormente, cuando posiblemente se mezcla con dicha segunda resina (R) en la cantidad adecuada hace que el tubo intermedio sea fácilmente estirable incluso a temperaturas menores que 100 °C, menores que 95 °C o incluso menores que 90 °C. Además, la composición, la posición y el espesor de las capas centrales (d1) y (d2) dan lugar a películas finales con una retracción libre particularmente elevada.

Los componentes de polietileno (e1) y (e2) pueden consistir independientemente en un solo polietileno o en una mezcla de dos o más polietilenos.

5 El espesor total de la película multicapa no suele ser mayor que 250 micrómetros y puede seleccionarse en función del producto que se va a embalar y del procedimiento de embalaje. El espesor total de la película es preferentemente de 10 a 150 micrómetros, más preferentemente de 20 a 120 micrómetros, de 30 a 100 micrómetros, de 35 a 50 micrómetros.

10 En la presente película, la relación porcentual del espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2) con respecto al espesor total de la película (r1) es preferentemente de 35 % a 55 %, más preferentemente de 40 % a 50 %.

15 Con "espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2)" se entiende la suma del espesor de la primera capa de núcleo (d1) y del espesor de la segunda capa de núcleo (d2).

En la presente película, la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es preferentemente de 0,6 a 2,1, más preferentemente de 0,9 a 1,9.

20 La película de la presente invención puede incluir opcionalmente una o más capas interiores de unión. Pueden añadirse capas de unión adicionales, bien conocidas en la técnica, para mejorar la adhesión entre capas.

Las capas de unión incluyen típicamente una o más resinas de unión tales como copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados, copolímeros modificados, copolímeros acrílicos modificados y copolímeros de acrilato modificados.

25 El término "modificado" se refiere a los copolímeros que comprenden al menos una funcionalidad de anhídrido, como se define a continuación, injertada en ellos y/o copolimerizada con ellos y/o mezclada con ellos.

30 Preferentemente, dicha funcionalidad anhídrido se selecciona entre anhídrido del ácido maleico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido fumárico, e incluye derivados de dichas funcionalidades, tales como ácidos, ésteres y sales metálicas derivadas de los mismos. Se prefieren particularmente las calidades de anhídrido maleico. El copolímero de etileno-alfa-olefina modificado generalmente incluye copolímeros de etileno con uno o más comonomeros seleccionados de (C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)-alfa-olefina tales como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, etc. Los copolímeros de etileno-alfa-olefina modificados particularmente preferidos son Admer® NF 538E (polietileno de muy baja densidad modificado con anhídrido, densidad 0,91 g/cc, índice de fusión 4,1 g/10min a 190 °C, 2,16 kg), Admer® NF518E (polietileno modificado con anhídrido maleico, de baja densidad lineal, densidad 0,91 g/cc, índice de fusión 3,1 g/10min a 190 °C, 2,16 kg), Admer® QF551E, (índice de fluidez 5,2 g/10 min a 230 °C, 2,16 kg, densidad 0,89 g/cc) y Admer® NF911E (polietileno modificado con anhídrido maleico, baja densidad lineal, densidad 0,90 g/cc, índice de fluidez 2,5 g/10min a 190°C, 2,16 kg) comercializados por Mitsui Chemical. Otras resinas disponibles en el mercado que pueden utilizarse son, por ejemplo, Bynel 4125 de DuPont (índice de fluidez 2,5 g/10min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,926 g/cc), Plexar PX3243 de Lyondell Basell (índice de fluidez 4,5 g/10min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,927 g/cc) y Amplify TY 1354 de Dow (índice de fluidez 3,0 g/10min a 190 °C, 2,16 kg, densidad 0,92 g/cc).

45 El término "copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado" se refiere al copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una funcionalidad de anhídrido, como se ha definido anteriormente, injertado allí y/o copolimerizado con este y/o mezclado con este.

En el copolímero EVA modificado, las unidades de etileno están presentes en una cantidad mayor y las unidades de acetato de vinilo están presentes en una cantidad menor.

50 Algunos ejemplos de resinas EVA modificadas disponibles en el mercado son Bynel 3101 de DuPont, Bynel 30E671 de Du Pont, Orevac 18211 de Arkema.

55 Las resinas de unión modificadas con base en acrílico o acrilato son, por ejemplo, BYNEL CXA 21E787 de DuPont. La película de la invención puede comprender más de una capa de unión. La composición de las dos o más capas de unión puede ser la misma o diferente, dependiendo de la naturaleza química de las capas adicionales adyacentes a dichas dos capas de unión.

60 El espesor de la capa de unión (c) puede estar comprendido dentro del intervalo de 1 a 15 micrómetros, preferiblemente de 2 a 12 micrómetros, incluso más preferiblemente de 2,5 a 9 micrómetros.

Las películas de la presente invención pueden comprender además una o más capas internas adicionales que comprenden, preferentemente, resina con base en acrilato, etilvinilacetato (EVA) o poliolefinas. Preferentemente, una o más de dichas capas se colocan en la estructura de manera que se aisle la capa de PVDC de barrera de gas (b) de la tensión térmica durante el procesamiento.



Preferentemente, las capas adicionales tienen un espesor entre 2 y 30 micrómetros, preferentemente entre 3 y 20 micrómetros, incluso más preferentemente entre 3 y 15 micrómetros.

Preferentemente, las capas internas adicionales comprenden EVA, más preferentemente consisten en EVA.

La película de la presente invención no comprende ninguna capa interna que comprenda una proporción mayor de poliamidas o poliésteres.

Preferentemente, la película de la presente invención no comprende ninguna capa interna que comprenda más de 40 %, 30 %, 20 %, 10 % o 5 % de poliamidas o poliésteres. Más preferentemente, la presente película no comprende ninguna capa interior que comprenda poliamidas o poliésteres.

El número de capas de las películas de acuerdo con la presente invención es generalmente de 4 a 30, preferentemente de 6 a 20, y aún más preferentemente es menor que 20. En la realización preferida, el número de capas de las películas de acuerdo con la presente invención es de 6 a 15, incluso más preferentemente de 7 a 12.

En todas las capas de la película, los componentes poliméricos pueden contener cantidades apropiadas de aditivos normalmente incluidos en tales composiciones. Algunos de estos aditivos se incluyen preferentemente en las capas exteriores o en una de las capas exteriores, mientras que otros se añaden preferentemente a las capas interiores. Estos aditivos incluyen agentes deslizantes y antibloqueo tales como talco, ceras, sílice y similares, antioxidantes, estabilizadores, plastificantes, agentes de carga, pigmentos y colorantes, inhibidores del entrecruzamiento, potenciadores del entrecruzamiento, absorbentes de rayos UV, absorbentes de olores, eliminadores de oxígeno, 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 están orientadas, preferentemente biaxialmente orientadas, y son termocontraíbles.

Las presentes películas se caracterizan preferentemente por un % de retracción libre en dirección longitudinal o transversal de al menos 35 %, al menos 38 %, al menos 40 % a 85 °C en agua, de acuerdo con ASTM D2732.

Las presentes películas tienen preferentemente una retracción libre total a 85 °C mayor que 80 %, preferentemente mayor que 85%, más preferentemente es mayor que 90%. La retracción libre total es la suma de los valores de porcentaje de retracción libre medidos en las dos direcciones, longitudinal y transversal, de las películas de acuerdo con ASTM D2732.

Las presentes películas tienen preferentemente un valor de turbidez (%) después de la retracción a 85 °C en agua, medido de acuerdo con ASTM D1003 sobre muestras preparadas como se indica en la descripción, no mayor que 25, preferentemente menor que 20, más preferentemente menor que 16.

Las presentes películas, a pesar de no estar entrecruzadas y de carecer de capas internas de poliamidas y poliésteres, tienen una buena propagación lineal del desgarro, como se ha demostrado en la prueba preliminar descrita en la presente parte experimental.

Las películas de la presente invención muestran una buena procesabilidad, especialmente en términos de estabilidad de las burbujas, una distribución uniforme del espesor y planitud. Además, dichas películas son capaces de soportar relaciones de orientación en ambas direcciones, entre 2:1 y 6:1 en cada dirección, preferentemente entre 3:1 y 5:1 en cada dirección.

Además, las películas de la presente invención pueden imprimirse mediante cualquiera de los procedimientos de impresión conocidos en la técnica.

Las presentes películas no están entrecruzadas, es decir, en su fabricación no se someten a ningún tratamiento de entrecruzamiento parcial o total (incluyendo la irradiación por haz electrónico o la adición de reactivos de entrecruzamiento, etc.).

La ausencia de entrecruzamiento dentro de una estructura de película multicapa termoplástica se revela típicamente por el contenido de gel del componente de poliolefina, que puede determinarse por el procedimiento de prueba ASTM D-2765-01 o por el procedimiento descrito en la presente sección experimental.

La película de la invención tiene un contenido de gel insignificante, en el componente de poliolefina, típicamente menor que 10 %, 5 % o 1 %.

La película de la presente invención puede fabricarse por coextrusión, preferentemente por recubrimiento por extrusión como se describe en el documento US3891008 utilizando un troquel de película plana o circular que permite dar forma a la masa fundida de polímero en una película o tubo delgado.

5 Preferentemente, las presentes películas están orientadas biaxialmente, más preferentemente están orientadas biaxialmente de forma simultánea.

Preferentemente, las películas de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse mediante el llamado procedimiento de burbuja atrapada, que es un procedimiento conocido que se utiliza típicamente para la fabricación de películas termorretráctiles para el embalaje en contacto con alimentos. De acuerdo con dicho procedimiento, la película multicapa se coextruye preferentemente a través de un troquel redondo, para obtener un tubo de material polimérico fundido que se enfría rápidamente después de la extrusión sin ser expandido, y 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, normalmente pasándola por un baño de agua caliente, o alternativamente pasándola por un horno de infrarrojos o un túnel de aire caliente, y expandido, todavía a esta temperatura por presión de aire interna, para obtener la orientación transversal, y por una velocidad diferencial de los rodillos de arrastre que mantienen la "burbuja atrapada" así obtenida, para proporcionar la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación típicas para las películas de la presente invención pueden estar comprendidas entre 2:1 y 6:1 en cada dirección, preferentemente entre 3:1 y 5:1.

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 se enrolla para su posterior procesamiento. Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede obtenerse por extrusión plana (coextrusión o recubrimiento por extrusión) y, preferentemente biaxial, estiramiento mediante un procedimiento de marco de bastidor simultáneo o secuencial.

En una realización preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican mediante el llamado procedimiento de burbuja atrapada. Se prefiere especialmente el procedimiento de fabricación del recubrimiento por extrusión.

Las presentes películas multicapa no están entrecruzadas.

Dependiendo del número y de la naturaleza química de las capas de la estructura, en el caso de una capa de barrera de gas con base en PVDC (c), puede ser preferible dividir el paso de coextrusión: primero se formará un tubo "sustrato", con la capa termosellable (a) en el interior del tubo, que preferentemente comprende la capa de PVDC de barrera de gas (c)

Entre dicha capa y la capa de PVDC de barrera de gas (c) puede interponerse una capa de unión y/o una capa adicional. Este tubo se enfriará rápidamente y, antes de someterlo al tubo de orientación, se recubrirá por extrusión con las capas restantes ("recubrimiento"), se volverá a enfriar rápidamente y 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 hunda.

El paso de recubrimiento puede ser simultáneo, coextruyendo todas las capas restantes en conjunto, para adherirlas todas simultáneamente, una sobre otra, al tubo enfriado rápidamente obtenido en el primer paso de coextrusión, o bien este paso de recubrimiento puede repetirse tantas veces como capas se vayan a añadir. Es especialmente ventajoso mantener la capa de PVDC (c), térmicamente inestable, en el sustrato separada de las resinas de mayor fusión, si las hay, mediante la interposición de capas aislantes adicionales y/o la colocación de las resinas de mayor fusión, por ejemplo los poliésteres, en la estructura de recubrimiento, procesando así el sustrato a temperaturas más bajas y minimizando el intercambio de calor entre las capas.

Además, las películas de acuerdo con la presente invención tienen una buena procesabilidad.

En la realización preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por recubrimiento por extrusión a través de un troquel redondo seguido de una orientación de burbuja atrapada.

objeto de la presente invención que comprende al menos los pasos de:

- coextrusión, a través de un troquel redondo, de un sustrato tubular que comprende al menos
  - 60 una capa exterior de sellado (a),
  - una primera capa de núcleo (d1)
  - una capa interior de barrera de gas (c), que comprende preferentemente cloruro de polivinilideno (PVDC);
- enfriar rápidamente dicho sustrato tubular a temperaturas desde 5 a 15 °C, preferentemente entre 7 °C y 10 °C,

después de la extrusión;

- recubrir por extrusión el sustrato tubular con todas las capas restantes, obteniendo así una película tubular no orientada;
- 5 – enfriar rápidamente la película tubular no orientada a temperaturas de 5 °C a 30 °C, preferentemente de 8 °C a 25 °C;
- calentar la película tubular a una temperatura superior a la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas e inferior a la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, preferentemente a una temperatura menor que 100 °C, preferentemente menor que 95°C,
- 10 – orientar biaxialmente la película tubular en relaciones de orientación de 2 a 6 en cada dirección, preferentemente de 3 a 5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales,
- enfriar rápidamente la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura de 4 °C a 30 °C, preferentemente de 5 °C a 10 °C.

15 Otro procedimiento preferido para fabricar la película de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención, comprende los pasos de:

- coextrusión, a través de un troquel plano, de un sustrato plano que comprende al menos
- una primera capa exterior de sellado (a),
- una primera capa de núcleo (d1)
- 20 – una capa interior de barrera de gas (c) que comprende preferentemente cloruro de polivinilideno (PVDC);
- opcionalmente, una o más capas de unión y/o capas adicionales (f);
- enfriar rápidamente dicho sustrato a temperaturas entre 5-15 °C, preferentemente a 8-10°C, después de la extrusión;
- recubrir por extrusión del sustrato con todas las capas restantes, obteniendo así una cinta plana no orientada;
- 25 – enfriar rápidamente dicha cinta no orientada a temperaturas de 5°C a 30°C, preferentemente de 20°C a 30°C;
- calentar la cinta hasta una temperatura superior a la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas e inferior a la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas;
- orientar biaxialmente la cinta a por el marco de bastidor, secuencialmente o simultáneamente, preferentemente de manera simultanea, en relaciones de orientación de 2 a 6, preferentemente de 3 a 5 en cada una de las
- 30 – enfriar rápidamente la película orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura de 4 °C a 30 °C, preferentemente de 5 °C a 10 °C.

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

Preferentemente, la coextrusión del sustrato se realiza a temperaturas de 160 a 240 °C, preferentemente de 170 a 230 °C.

40 El paso de recubrimiento puede ser simultáneo, coextruyendo todas las capas restantes en conjunto, para adherirlas todas simultáneamente, una sobre otra, al tubo enfriado rápidamente obtenido en el primer paso de coextrusión, o el paso de recubrimiento puede repetirse tantas veces como el número de capas que se vayan a añadir.

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

La cinta o el tubo se orienta entonces biaxialmente.

50 La temperatura de calentamiento de orientación del tubo o de la cinta varía generalmente, por ejemplo, desde 70 y 98 °C, dependiendo de varios factores tales como la naturaleza y la cantidad de cada resina dentro del tubo, el espesor del tubo, las relaciones de orientación que deben alcanzarse, como es sabido por los expertos en la técnica.

55 Después de haber sido estirada, la película se enfría rápidamente, preferentemente con aire frío, a una temperatura entre 4 y 30 °C, preferentemente entre 5-10 °C, conservando sustancialmente sus dimensiones estiradas para congelar de alguna manera las moléculas de la película en su estado orientado y se enrolla para su posterior procesamiento.

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

En una realización preferida, las películas de acuerdo con el primer objeto de la presente invención se fabrican por recubrimiento por extrusión de troquel redondo seguido de una orientación de burbuja atrapada.

Alternativamente, la película de acuerdo con la presente invención puede ser obtenida por recubrimiento por extrusión plana y estiramiento biaxial mediante un procedimiento de marco de bastidor simultáneo o secuencial de rastreo.

5 Preferentemente, el presente procedimiento de fabricación incluye la preparación de un primer sustrato mediante la coextrusión de algunas de las capas de la estructura -al menos la primera capa exterior de sellado (a), la primera capa de núcleo (d1), la capa interior de barrera de PVDC (c) y, preferentemente, al menos una capa de unión y/o una capa adicional (f) y la posterior deposición sobre la misma de un recubrimiento que comprende, al menos, la capa de poliéster (b) y, opcionalmente, las capas restantes.

10 Se encontró que esta combinación de procedimiento y configuración de capas es particularmente ventajosa para preservar la integridad de las resinas PVDC de barrera y para impartir una alta resistencia al abuso y excelentes propiedades de retracción a las películas.

15 Las películas de la presente invención muestran una muy buena procesabilidad y son capaces de soportar altas relaciones de orientación. Por ejemplo, las relaciones de orientación para las películas de la presente invención pueden estar comprendidas entre 2 y 6 en cada dirección, preferentemente entre 3 y 5 en cada dirección, incluso más preferentemente entre 3,1 y 4,5 en cada dirección.

20 Un tercer objeto de la presente invención es un tubo sin costuras hecho de una película de acuerdo con el primer objeto en el que la capa de sellado térmico es la capa más interna del tubo.

El tubo sin costura puede fabricarse por extrusión o recubrimiento por extrusión a través de un troquel redondo de las capas de las presentes películas como se ha definido anteriormente, seguido de la orientación de la burbuja atrapada, como se ha descrito anteriormente.

25 El tubo sin costura resultante puede ser procesado directamente para proporcionar recipientes de embalaje flexibles o, alternativamente, puede ser convertido en una película plana por corte antes de ser enrollado en rodillos o ser reprocesado posteriormente.

30 Un cuarto objeto de la presente invención es un recipiente flexible, tal como una bolsita o una bolsa, que se obtiene sellando por calor una película de acuerdo con el primer objeto a sí misma.

35 El autosellado de la película de acuerdo con la presente invención puede realizarse en un modo de sellado de aletas y/o sellado de solapas, preferentemente haciendo que la capa termosellable se selle a sí misma, es decir, en un modo de sellado de aletas. Los recipientes flexibles termorretráctiles pueden tener la forma de una bolsa de cierre final (ES), una bolsa de cierre lateral (o TS transversal) o una bolsita .

40 En una realización, el recipiente flexible es una bolsa plana con sello de extremo hecha de un tubo sin costuras, teniendo la bolsa con sello de extremo una parte superior abierta, bordes laterales doblados primero y segundo , y un sello de extremo a través de un fondo de la bolsa.

En una realización, el recipiente flexible es una bolsa plana con sello lateral hecha de un tubo sin costuras, teniendo la bolsa con sello lateral una parte superior abierta, un borde inferior doblado y sellos laterales primero y segundo.

45 En una realización, el recipiente flexible es una bolsa con sello lateral plana, en forma de V, hecha de un tubo sin costuras, teniendo la bolsa con sello lateral una parte superior abierta, un borde inferior doblado, y sellos laterales primero y segundo. Dichos sellos laterales primero y segundo pueden estar completamente en ángulo con respecto a la parte superior abierta, proporcionando así una bolsa triangular o casi triangular o, preferentemente, pueden ser parcialmente rectas (es decir, perpendiculares a la parte superior abierta) y parcialmente en ángulo, confiriendo una forma más parecida a un trapecio.

50 En una realización, el recipiente flexible es una bolsita plana hecha mediante el sellado térmico de dos películas planas entre sí, teniendo la bolsita una parte superior abierta, un primer sello lateral, un segundo sello lateral y un sello inferior.

55 El recipiente flexible comprende opcionalmente al menos un iniciador de desgarro. Ventajosamente, las presentes películas están dotadas con una buena propagación lineal del desgarro.

60 Las películas de la presente invención también pueden suministrarse en rodillos y formarse como bolsitas en máquinas horizontales convencionales de forma-llenado-sellado tal como, por ejemplo, Envoltura de Flujo (HFFS), por ejemplo las suministradas por ULMA. En este tipo de máquina de embalaje, el producto se embala en una bolsita retraída alrededor del producto, teniendo dicha bolsita tres sellos: dos sellos transversales y uno longitudinal.

65 Las bolsitas también pueden formarse justo antes de ser llenadas, por ejemplo de acuerdo con los sistemas de embalaje de Sellado de Llenado de Forma Vertical (VFFS). El procedimiento VFFS es conocido por los expertos en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento US4589247. El producto se introduce a través de un tubo de

5 llenado central y vertical a una película tubular formada que ha sido sellada longitudinalmente y transversalmente en su extremo inferior. A continuación, se completa la bolsita sellando el extremo superior del segmento tubular y separando la bolsita de la lámina tubular situada encima. Otros procedimientos de fabricación de bolsas y bolsitas conocidos en la técnica pueden adaptarse fácilmente para fabricar recipientes con la película multicapa de acuerdo con la presente invención.

Un quinto objeto de la presente invención es un embalaje que comprende una película de acuerdo con el primer objeto y un producto embalado allí, preferentemente un producto alimenticio.

10 En el embalaje, el producto se cargará en una bolsa preferentemente termorretráctil fabricada con la película de la invención, la bolsa se evacuará normalmente, y el extremo abierto de la misma se cerrará mediante sellado térmico o aplicando un clip, por ejemplo, de metal. Este procedimiento se realiza ventajosamente dentro de una cámara de vacío en la que la evacuación y la aplicación del clip o del sello térmico se realizan automáticamente. Después de sacar la  
15 bolsa de la cámara, se termoretrae mediante la aplicación de calor. Esto puede hacerse, 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 embalado allí.

20 Un procedimiento común de embalaje de productos alimentarios y no alimentarios es mediante bolsitas fabricadas en máquinas de formar-llenar-sellar, tal como una máquina de Formar-Llenar-Sellar Horizontal (HFFS) o una máquina de Formar-Llenar-Sellar vertical (VFFS). Una máquina FFS, ya sea horizontal o vertical, suele incluir una formadora, para formar una banda plana de película en una configuración tubular, una selladora longitudinal, para sellar los bordes longitudinales superpuestos de la película en la configuración tubular, un transportador, para alimentar los productos en la película tubular uno tras otro en una configuración convenientemente espaciada, o un tubo de alimentación en  
25 el caso de una máquina VFFS, y una selladora transversal, para sellar la película tubular en una dirección transversal para separar los productos en paquetes discretos.

La selladora transversal puede ser operada para sellar simultáneamente el fondo de la bolsita principal y el frente de la bolsita siguiente y cortar los dos sellos así como el embalaje principal de la tubería sellada frontalmente.

30 Alternativamente, en el procedimiento HFFS, el sello transversal puede ser operado para cortar el paquete líder de la siguiente porción tubular y sellar el frente de dicha porción tubular creando así el fondo sellado de la siguiente bolsita frontal. De este modo, la bolsita principal que contiene el producto que se va a empaquetar tiene un sello longitudinal y un único cierre transversal. A continuación, se puede aspirar antes de que un segundo sello transversal lo cierre herméticamente. También en este caso, la película termoplástica preferentemente orientada y termorretráctil de la presente invención se emplea como material de embalaje y el embalaje envasado al vacío se retrae para conseguir la presentación/apariencia deseada.

40 En los procedimientos FFS, mientras que los sellos transversales son siempre sellos de aleta, el sello longitudinal puede ser un sello de aleta o un sello de solapa, es decir, un sello donde la capa más interna sellable por calor de la película se sella a la capa más externa de la misma película.

45 Los polímeros utilizados para el material de embalaje termoplástico y, en particular, para la capa de sellado térmico (a) se seleccionan de manera que proporcionen una alta resistencia de sellado. De hecho, esto garantiza que el recipiente flexible final proteja adecuadamente el producto embalado del entorno exterior, sin aperturas ni fugas accidentales.

50 La capa de poliéster más externa (b) se selecciona cuidadosamente por su resistencia al calor durante el paso de sellado. Por ejemplo, es ventajoso seleccionar para esta capa un polímero que tenga un punto de fusión mayor que la temperatura de sellado. Esta selección de resinas en el sellado y en las capas exteriores proporciona a los recipientes flexibles de la presente invención una excelente capacidad de sellado de la pila.

Además, los presentes recipientes se sellan fácilmente incluso a través de la contaminación.

55 Una bolsa termorretráctil de una película de la invención tiene amplias aplicaciones, preferentemente para el embalaje de alimentos, en particular para carne fresca, pescado, aves de corral, queso, carne procesada y ahumada, cerdo y cordero. De hecho, las excelentes propiedades de retracción de la película garantizan la retracción de la bolsa alrededor del producto, de modo que la bolsa no se arruga, ofreciendo así un embalaje atractivo. La bolsa tendrá una resistencia adecuada al maltrato para sobrevivir al procedimiento de llenado, evacuación, sellado, cierre, retracción  
60 por calor, encajado, envío, descarga y almacenamiento en el supermercado minorista, y una rigidez suficiente para su procedimiento de carga.

**Ejemplos**

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

- 5 En los siguientes ejemplos, se utilizaron los polímeros reportados en la Tabla 1 a continuación:

**Tabla 1**

TRADENAME	PROVEEDOR	ACRONYM
LOTRYL 17BA04	Arkema	EBA1
ELVALOY AC 1218	DuPont	EMA1
NUCREL 1202	DuPont	EMAA1
Surlyn 1650	DuPont	EMAA2
SCORENE ULTRA FL00119	ExxonMobil	EVA1
SCORENE FL 00212	ExxonMobil	EVA2
1003 VN 4	Total de productos petroquímicos	EVA3
ELVAX 3165	DuPont	EVA4
Scorene Ultra LD 761.36	ExxonMobil	EVA5
EB524AA	Química de Westlake	EVA6
BYNEL CXA 21 E787	DuPont	EMA md1
BYNEL 3101	DuPont	EVA md1
OREVAC 18211	Arkema	EVA md2
--	Mezcla de la casa	LLDPE AB AS
Habilitar 2010CB	ExxonMobil	LLDPE1
Superar 2018HA	ExxonMobil	LLDPE2
Evolue SP2020H	Mitsui Chemical	LLDPE3
GRILON CF6S	EMS-Grivory	PA 6/12
ULTRAMID C33	BASF	PA 6/66
Grivory G21 Natural	EMS-Grivory	PA6/6T
Ramapet W170	Indorama	PET1
Hytrel 5553FG NC010	DuPont	PET2
PolyClear PET 5704	Indorama	PET3
ATMER 7540	Croda	PETADD1
IXAN PV910	SolVin	PVDC
AFFINITY PL 1281G1	DOW	VLDPE1
QUEO 1007	Borealis	VLDPE2
AFFINITY PL 1880G	DOW	VLDPE3
AFFINITY PL 1845G	DOW	VLDPE4
ATTANE SL 4102G	DOW	VLDPE5
Evolue SP0510	Prime Polymer Co. Ltd	VLDPE6
XUS 61520.15L	DOW	VLDPE7
Compromiso 8003	DOW	VLDPE8
AFFINITY PL 1881G	DOW	VLDPE9

en la que

10

EBA1: copolímero experimental de etileno/butilacrilato

- EMA1: copolímero de acrilato de metilo y etileno, contenido de comonomero de 18 %, densidad de 0,940 g/cc, índice de fluidez de 2g/10min, punto de fusión de 94 °C, punto de ablandamiento Vicat de 60 °C
- EMAA1: copolímero de ácido metacrílico y etileno, contenido de comonomero proveedor de 12 %, densidad de 0,94 g/cc, índice de fluidez de 1,5 g/10 min, punto de fusión de 99 °C , número de pellas mín. 35 máx. 55 No., punto de ablandamiento Vicat de 75 °C
- EMA2: copolímero de ácido metacrílico y etileno, contenido de comonomero de 12,0 %, densidad de 0,940 g/, índice de fluidez de 1,50 g/10 min, punto de fusión de 97,0 °C, contenido de humedad máx. 0.06 %, punto de ablandamiento Vicat 73,0°C
- EVA1: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomero de 19 %, densidad de 0,942 g/cc, índice de fluidez de 0,650 g/10 min, punto de fusión de 85,00 °C, punto de ablandamiento Vicat de 62,00 °C
- EVA2: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomero de 12 %, densidad de 0,9330 g/cc, índice de fluidez de 2,50 g/10 min, punto de fusión de 93,0 °C
- EVA3: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomero de 13,5 %, densidad de 0,935 g/cc, índice de fluidez de 0,38 g/10 min, punto de fusión de 93 °C
- EVA4: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomero de 18,00 %, densidad de 0,940 g/cc, índice de fluidez de 0,70 g/10 min, punto de fusión de 87,0 °C, contenido de humedad máx. 0.3 %, punto de ablandamiento Vicat de 69,0 °C
- EVA5: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomeros de 27,0 % (E-204-2), contenido de comonomeros de 26,7 % (prueba ExxonMobil), densidad de 0,951 g/cc, índice de fluidez de 5,75 g/10 min, punto de fusión de 73 °C, punto de ablandamiento Vicat de 46 °C
- EVA6: copolímero de etileno-acetato de vinilo, contenido de comonomero de 14,5 %, densidad de 0,934 g/cc, índice de fluidez de 3,5 g/10 min, punto de fusión de 90 °C, punto de ablandamiento Vicat de 67 °C
- EMA md1 Copolímero de acrilato de metilo de etileno modificado con anhídrido maleico, densidad de 0,930 g/cc, índice de fluidez de 1,6 g/10 min, punto de fusión de 92 °C, punto de ablandamiento Vicat de 52 °C
- EVA md1 Copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado con anhídrido maleico, contenido de comonomero de 18,40, densidad de 0,943 g/cc, índice de fluidez de 3,20 g/10 min, punto de fusión de 87°C, punto de ablandamiento Vicat de 65 °C EVA-md2: contenido de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificado (anhídrido maleico) de 25,7 %, contenido de comonomero (acetato de vinilo) mín. 23,4% máx. 28 %, Densidad 0,95 g/cc, índice de fluidez de 3,5 g/10 min, punto de fusión de 72 °C
- LLDPE Polietileno lineal de baja densidad AB AS es una mezcla compuesta por LLDPE de 89 %: densidad de 0,918 g/cc, índice de fluidez 3,2 g/10 min, punto de fusión de 124 °C, aditivo deslizante (cera) de 3,50 %: densidad de 0,8150 g/cc, punto de fusión de 81,0 °C, aditivo de deslizamiento (WAX) de 3,50 %: densidad de 0,9950 g/cc, punto de fusión de 146,0 °C, aditivo AntiBlock (aluminosilicato de sodio) de 4,00 %: densidad de 1,05 g/cc
- LLDPE1: Polietileno lineal de baja densidad, densidad de 0,920 g/cc, índice de fluidez de 1,0 g/10 min, punto de fusión 115 °C
- LLDPE2: Polietileno lineal de baja densidad, densidad de 0,918 g/cc, índice de fluidez de 2,0 g/10 min, punto de fusión de 117 °C
- LLDPE3: Polietileno lineal de baja densidad, con una distribución bimodal del peso molecular densidad 0,915 g/cc, índice de fluidez de 2,1 g/10 min
- PA 6/12: Poliamida 6/12, densidad de 1,0500 g/cc, índice de fluidez de 5,75 g/10 min, índice de volumen de fusión de 195 ml/10min, punto de fusión de 130°C, contenido de humedad máx. de 0.10 %, viscosidad relativa de 1,80
- PA6/66: Poliamida 6/66, densidad e 1,12 g/cc, punto de fusión de 196°C, contenido de humedad máx. de 0,08 %, viscosidad relativa mín. 3.19 máx. 3.41
- PA 6I/6T: Poliamida 6I/6T, densidad 1,1800 g/cc, transición vítrea de 125 °C, índice de fluidez 25 g/10 min, contenido de humedad máx. de 0.1 %, índice de refracción de 1,58
- PET1: Tereftalato de polietileno, densidad de 1,4 g/cc, transición vítrea de 78 °C, Punto de fusión de 245 °C, viscosidad de la solución de 0,71 mPa.seg
- PET2: Tereftalato de polietileno, densidad de 1,2 g/cc, índice de fluidez de 8 g/10 min, punto de fusión 201 °C
- PET3: Tereftalato de polietileno, resina experimental
- PETADD1: Tereftalato de polietileno, densidad 1 g/cc
- PVDC: Cloruro de polivinilo, densidad a granel (aparente) de 0,78 min. g/cc, contenido de comonomero MA de 8,4 %, densidad 1,71 g/cc, tamaño de partícula mín. 220 micrómetros, viscosidad relativa mín. 1,44 máx. 1m48, viscosidad de la solución de 1,46 mPa.seg, contenido volátil máx. 0.3 %
- VLDPE1: Polietileno de muy baja densidad, contenido de comonomero 1-octeno de 13 %, densidad de 0,9001 g/cc, área de gel máx. 9 mm<sup>2</sup>, índice de fluidez de 6,0 g/10 min, relación de fluidez de 8
- VLDPE2: Polietileno de muy baja densidad, densidad 0,910 g/cc, índice de fluidez de 6,6 g/10 min, punto de fusión de 105°C, viscosidad de 88 mPa.seg
- VLDPE3: Polietileno de muy baja densidad, densidad de 0,902 g/cc, índice de fluidez de 1,1 g/10 min, punto de fusión de 99 °C, punto de ablandamiento Vicat de 86 °C
- VLDPE4: Polietileno de muy baja densidad, densidad de 0,910 g/cc, índice de fluidez de 3,5 g/10 min, punto de fusión de 103°C, punto de ablandamiento Vicat de 95 °C
- VLDPE5: Polietileno de muy baja densidad, punto de cristalización de 99 °C, densidad de 0,905 g/cc, índice de fluidez de 1 g/10 min, punto de fusión de 122 °C, punto de ablandamiento Vicat de 84 °C

## ES 2 902 883 T3

VLDPE6: Polietileno de muy baja densidad, con una distribución bimodal del peso molecular, densidad de 0,904 g/cc, índice de fluidez de 1,20 g/10 min

VLDPE7: Polietileno de muy baja densidad, contenido de comonomero de 11,5 %, densidad de 0,903 g/cc, índice de fluidez de 0,5 g/10 min, relación de fluidez mín. 8,5 máx. 9,5, punto de fusión de 122 °C, punto de ablandamiento Vicat de 100 °C

VLDPE8: Polietileno de muy baja densidad, densidad de 0,885 g/cc, índice de fluidez de 1 g/10 min, punto de ablandamiento Vicat de 63 °C

VLDPE9: Polietileno de muy baja densidad, densidad de 0,904 g/cc, índice de fluidez de 1 g/10 min, punto de fusión de 100 °C, punto de ablandamiento Vicat de 88 °C.

Los ejemplos de películas de acuerdo con la invención (Ej. 1 a 17) se recogen en las siguientes Tablas 2 a 6, mientras que las películas comparativas (C1-C8) en las Tablas 7 a 9.

En las películas de 9 capas, la capa 1 es la capa exterior de sellado (a), la capa 9 es la capa exterior de poliéster (b), la capa 4 es la capa interior de barrera de gas (c) y las capas 2 y 7 son la primera y la segunda capa de núcleo (d1) y (d2) respectivamente.

Todas las películas siguientes son no entrecruzada, a menos que se indique lo contrario.

**Tabla 2**

	Ej. 1		Ej.2		Ej.3		Ej.4	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8
2	85 %VLDPE6 15 %EVA1	11,7	70 %VLDPE3 30 %EVA3	12	60 %VLDPE3 40 %EVA1	12	50 %VLDPE4 50 %EVA1	12
3	100 %EVA2	2,8	100 %EVA2	2,7	100 %EVA2	2,7	100 %EVA2	2,7
4	100 %PVDC	4,7	100 %PVDC	4,7	100 %PVDC	4,7	100 %PVDC	4,7
5	100 %EVA2	2,3	100 %EVA2	2,3	100 %EVA2	2,3	100 %EVA2	2,3
6	100 %EVA-md1	2,8	100 %EVA-md1	2,7	100 % EVA-md1	2,7	100 %EVA-md2	2,7
7	85 %VLDPE6 15 %EVA1	6,6	70 %VLDPE3 30 %EVA3	6,6	60 %VLDPE3 40 %EVA1	6,6	50 %VLDPE4 50 %EVA1	6,6
8	100 %EVA-md1	3,3	100 %EVA-md1	3,5	100 %EVA-md1	3,5	100 %EVA-md2	3,5
9	100 %PET1	2,8	100 % PET1	2,7	100 % PET1	2,7	100 % PET1	2,7
	Espesor total	45		45		45		45
	r1 (%)	40,7		41,3		41,3		41,3
	r2	1,8		1,8		1,8		1,8
	r3 (%)	6,2		6,0		6,0		6,0

% son en peso a menos que se indique lo contrario;  
 espesor.= espesor en micrómetros  
 r1: relación porcentual del espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2) con respecto al espesor total de la película  
 r2: relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2)  
 r3: relación porcentual del espesor de la capa exterior de poliéster (b) con respecto al espesor total de la película



**Tabla3a:** diferentes ratios

Ej. 5		Ej. 6		Ej. 7		
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	3,5
2	60 %VLDPE5 40 %EVA1	12	60 %VLDPE3 40 %EVA1	6,6	60 %VLDPE3 40 %EVA1	16,7
3	100 % EVA2	2,7	100 % EVA2	2,7	100 % EVA2	2,7
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	100 % EVA2	2,3	100 % EVA2	2,3	100 % EVA2	2,3
6	100 %EVA-md1	2,7	100 % EVA-md1	2,7	100 % EVA-md2	1,9
7	60 %VLDPE5 40 % EVA1	6,6	60 %VLDPE3 40 %EVA1	12	60 %VLDPE3 40 %EVA1	7,8
8	100 % EVA-md1	3,5	100 % EVA-md1	3,5	100 % EVA-md2	2,7
9	100 % PET1	2,7	100 % PET1	2,7	100 % PET1	2,7
	Espesor total	45		45		45
	r1 (%)	41,3		41,3		54,4
	r2	1,8		1,8		0,6
	r3 (%)	6,0		6,0		6,0

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 3b:** diferentes relaciones

Ej.8		Ej. 9		
	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	3,5
2	60 %VLDPE6 40 %EVA1	11,7	60 %VLDPE3 40 %EVA1	7,8
3	100 % EVA2	2,8	100 % EVA2	2,7
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	100 % EVA2	2,3	100 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,8	100 % EVA-md2	1,9
7	60 % VLDPE6 40 %EVA1	6,6	60 %VLDPE3 40 %EVA1	16,7
8	100 % EVA-md1	3,3	100 % EVA-md2	2,7
9	60 % PET1	2,8	60 % PET1	2,7
	Espesor total	45		45
	r1 (%)	40,7		54,4
	r2	2,1		0,5
	r3 (%)	6,2		6,0

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 4: mezclas con LLDPE**

Ej. 10			Ej. 11	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8
2	40 %VLDPE3 20 %LLDPE1 40 %EVA1	12	60 %LLDPE3 40 %EVA1	6,6
3	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,8
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,7	100 % EVA-md1	2,8
7	40 %VLDPE3 60 % LLDPE1 40 %EVA1	6,6	60 %LLDPE3 40 %EVA1	11,7
8	100 % EVA-md1	3,5	100 % EVA-md1	3,3
9	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,8
	Espesor total	45		45
	r1 (%)	41,3		40,7
	r2	1,8		0,6
	r3 (%)	6,0		6,2

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 5: mezclas con acrilatos**

Ej.12			Ej.13		Ej.14		Ej.15	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8,0
2	60 %VLDPE3 40 %EMA 1	12	70 %VLDPE4 30 %EMAA2	12	85 %VLDPE4 15 %EMAA2	12	70 %VLDPE6 30 %EBA 1	11,7
3	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,8
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,7	100 % EVA-md2	2,7	100 % EVA-md2	2,7	100 % EVA-md1	2,8
7	60 %VLDPE3 40 %EMA 1	6,6	70 %VLDPE4 30 %EMAA2	6,6	85 %VLDPE4 15 %EMAA2	6,6	60 % VLDPE6 30 %EBA 1	6,6
8	100 % EVA-md1	3,5	100 % EVA-md2	3,5	100 % EVA-md2	3,5	100 % EVA-md1	3,3
9	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,8
	Espesor total	45		45		45		45
	r1 (%)	41,3		41,3		41,3		40,7

(continuación)

Ej.12		Ej.13		Ej.14		Ej.15	
Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
r2	1,8		1,8		1,8		1,8
r3 (%)	6,0		6,2		6,0		6,2

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 6** PE bimodal en las capas de núcleo

Ej.16			Ej.17	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8	85 %VLDPE1 15% LLDPE AB AS	8,0
2	100 %VLDPE6	11,7	60 % VLDPE6 60 % EVA1	11,8
3	60 % EVA2	2,8	60 % EVA2	2,7
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,5
5	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,8	100 % EVA-md1	2,7
7	100 %VLDPE6	6,6	60 % VLDPE6 60 % EVA1	6,8
8	100 % EVA-md1	3,3	100 % EVA-md1	3,2
9	60 % PET1	2,8	60 % PET1	2,9
	Espesor total	45		44,9
	r1 (%)	40,7		41,4
	r2	1,8		1,7
	r3 (%)	6,2		6,5

Clave: véase la clave de la Tabla 2

5 Las películas comparativas C1 a C8 caracterizadas por un espesor o una composición diferente de las capas del núcleo, por la presencia de capas internas con base en poliamidas o poliésteres y/o por entrecruzamiento, se recogen en las siguientes tablas 7 a 9:

10 **Tabla 7: películas comparativas** (diferente Espesor o composición)

C1		C2		C3		
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	12,8	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	8
2	80 %VLDPE3 20 %LLDPE2	11,8	60 %VLDPE3 40 %EVA1	6,6	60 %LLDPE3 40 %EVA1	11,7
3	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,8
4	100 % PVDC	4,5	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,7	100 % EVA-md2	2,7	100 % EVA-md1	2,8
7	60 % VLDPE3	6,8	60 %VLDPE3	7	60 %LLDPE3	6,6

(continuación)

	C1		C2		C3	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
	20 %LLDPE2		40 %EVA1		40 %EVA1	
8	100 % EVA-md1	3,2	100 % EVA-md2	3,5	100 % EVA-md1	3,3
9	60 % PET1	2,9	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,8
	Espesor total	44,9		45		45
	r1 (%)	41,4		30,2		40,7
	r2	1,7		0,9		1,8
	r3 (%)	6,5		6,0		6,2

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 8** Películas comparativas en las que la capa de núcleo (d2) - capa 7 - está hecha de poliamidas o poliésteres.

	C4		C5		C6	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 60 % VLDPE2	7,8	80 %VLDPE1 20 % VLDPE2	8	80 %VLDPE1 20 % VLDPE2	8
2	60 %VLDPE3 40 %EVA4	12	60 % VLDPE6 40 %EVA1	11,7	60 % VLDPE6 40 %EVA1	11,7
3	60 % EVA2	2,7	60 % EVA2	2,8	60 % EVA2	2,8
4	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7	100 % PVDC	4,7
5	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3	60 % EVA2	2,3
6	100 % EVA-md1	2,7	100 % EVA-md1	2,8	100 % EVA-md1	2,8
7	100 % PA 6/12	6,6	80 %PA6/66 20 %PA6I/6T	6,6	60 % PET2	6,6
8	100 % EVA-md1	3,5	100 % EVA-md1	3,3	100 % EVA-md1	3,3
9	60 % PET1	2,7	60 % PET1	2,8	60 % PET1	2,8
	Espesor total	45		45		45
	r1 (%)	41,3		40,7		40,7
	r2	1,8		1,8		1,8
	r3 (%)	6,0		6,2		6,2

Clave: véase la clave de la Tabla 2

**Tabla 9** Película entrecruzada comparativa

	C7		C8	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor
1	80 %VLDPE1 20 %VLDPE2	9,0	80 %VLDPE1 20% LLDPE AB AS	7,6
2	60 %VLDPE3 60 % EMAA1	12,8	60 % VLDPE7 60 % VLDPE8 60 % EVA6	9,5
3	60 % EVA1	6,8	60 % VLDPE7 60 % VLDPE8	9,5

(continuación)

C7			C8	
	Composición	Espesor	Composición	Espesor
			60 % EVA6	
4	100 % PVDC	4,6	60 % EVA5	2,6
5	60 % EVA1	3,8	100 % PVDC	4,8
6	70 % VLDPE9 60 % EVA3	8,2	60 % EVA5	2,4
7			100 % EVA-md1	3,2
8			60 % PET3	2,8
	Espesor total	45,2	Espesor total	42,4
	r1 (%)***	46,46	r1 (%)*	44,8
	r2 ***	1,6	r2*	1,0
	--	--	r3 (%)**	6,6

Clave: véase la clave de la Tabla 2; \*: referido a las capas 2 y 3; \*\*: referido a la capa 8; \*\*\*: referido a las capas 2 y 6.

5 La película C7 comparativa es una película de referencia convencional entrecruzada, con base en poliolefinas, que no incluye resinas rígidas (sin PA, sin capa de PET) actualmente en el mercado. En esta película, la capa exterior de poliéster (b) está ausente. En la película C8 comparativa, las dos capas del núcleo (d1) y (d2) se encuentran entre la capa exterior de sellado (a) y la capa interior de barrera de gas (c) (capas 2 y 3).

10 Las capas de las películas de las Tablas 2 a 9 se indican en su orden de extrusión, desde la capa de sellado indicada como capa 1 hasta la capa exterior (la última indicada, la capa 6 o 9).

Las películas multicapa de la presente parte experimental se prepararon de acuerdo con uno de los procedimientos descritos a continuación.

#### 15 Procedimiento A

Las películas multicapa de los Ejemplos 1-17 y las películas C1-C6 comparativas (películas de 9 capas) se prepararon por extrusión a través de un troquel redondo de un sustrato compuesto por las capas 1 a 5.

20 La película tubular multicapa extrudida así obtenida fue entonces

- enfriada rápidamente con una cascada de agua a 8 °C,
- recubierta por extrusión con la capa 6 a la capa 9.

25 El tubo obtenido se enfrió rápidamente a 10 °C, se precalentó y se calentó pasándolo por baños de agua caliente mantenidos a las temperaturas indicadas en la Tabla 10, luego se orientó biaxialmente inflándolo para obtener la orientación transversal y estirándolo para obtener la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación en la dirección longitudinal y en la dirección transversal fueron las indicadas en la Tabla 10.

30 La película tubular orientada fue finalmente enfriada con aire frío a 10°C y enrollada en un rodillo.

La fabricación de las películas de la presente invención fue particularmente blanda, en particular en cuanto a la estabilidad de las burbujas y la resistencia de la cinta a las altas relaciones de estiramiento durante la orientación, al mantenimiento de las buenas propiedades ópticas y a la ausencia de subproductos de la degradación de la capa de PVDC.

35 Sin embargo, para las películas C1, C2, C4, C5 y C6 comparativas se observaron los siguientes problemas:

40 C1: Esta película se pudo obtener en las condiciones descritas con algunas dificultades para inflar la burbuja, pero se observó una estabilidad suficiente de la misma. Sin embargo, la relación de estirado estaba al límite y la retracción libre final no era satisfactoria.

C2: Durante la extrusión, hubo problemas. Con una capa de sellado más gruesa, el espesor de la capa de núcleo tuvo que reducirse para limitar los flujos.

C4: Esta película, que comprende una capa de núcleo de poliamida (PA 6/12), aunque la burbuja era más difícil de inflar, era fácil de orientar y mostraba una buena procesabilidad como se esperaba

5 C5: La película final, cuando se recogía en el rodillo, formaba varias arrugas, que afectaban negativamente a la impresión y a la fabricación de bolsas.

C6: La burbuja era más difícil de inflar, pero la estructura mostraba una fácil procesabilidad general.

Procedimiento B

10 La película C7 comparativa se preparó por extrusión a través de un troquel redondo de un sustrato que consistía en la capa 1 a la capa 3. La película tubular multicapa extrudida así obtenida fue entonces enfriada rápidamente con una cascada de agua a 8 °C, entrecruzada a 64 KG y recubierta por extrusión con la capa 4 a la capa 6.

15 El tubo obtenido fue enfriado rápidamente a 10 °C, precalentado y calentado haciéndolo pasar por baños de agua caliente, mantenido a las temperaturas reportadas en la Tabla 10, luego orientado biaxialmente inflando para obtener la orientación transversal y estirando para obtener la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación en la dirección longitudinal y en la dirección transversal fueron las indicadas en la Tabla 10.

20 La película tubular orientada fue finalmente enfriada rápidamente con aire frío a 10 °C, cortada y enrollada en un rodillo.

Procedimiento C

25 La película C8 comparativa se preparó por extrusión a través de un troquel redondo de un sustrato que consistía en la capa 1 a la capa 3. La película tubular multicapa extrudida así obtenida fue entonces enfriada rápidamente con una cascada de agua a 8 °C, entrecruzada a 64 kG y recubierta por extrusión con la capa 4 a la capa 8.

30 El tubo obtenido fue entonces enfriado rápidamente a 10 °C, precalentado y calentado pasándolo por baños de agua caliente mantenidos a las temperaturas reportadas en la Tabla 10, luego orientado biaxialmente inflando para obtener la orientación transversal y estirando para obtener la orientación longitudinal. Las relaciones de orientación en la dirección longitudinal y en la dirección transversal fueron las indicadas en la Tabla 10.

35 La película tubular orientada fue finalmente enfriada con aire frío a 10°C y enrollada en un rodillo.

En la siguiente Tabla 10, se muestran las condiciones de procedimiento adoptadas en la fabricación de las películas de la presente parte experimental:

**Tabla 10:** condiciones de orientación

Película	Procedimiento de preparación	Orientación: baño de precalentamiento temp.°C	Orientación: baño calefactor temp.°C	Relación de estiramiento LD	Relación de estiramiento TD
Ej. 1	A	88	90	3,7	3,3
Ej.2	A	88	90	3,7	3,6
Ej.3	A	89	92	3,7	3,6
Ej.4	A	88	92	3,7	3,6
Ej. 5	A	88	90	3,7	3,6
Ej.6	A	89	92	3,7	3,6
Ej. 7	A	89	92	3,7	3,6
Ej.8	A	88	88	3,5	3,3
Ej.9	A	90	92	3,7	3,6
Ej.10	A	88	90	3,7	3,6
Ej.11	A	88	90	3,7	3,3
Ej.12	A	88	90	3,7	3,6
Ej.13	A	88	90	3,7	3,6
Ej.14	A	88	90	3,7	3,6

(continuación)

Película	Procedimiento de preparación	Orientación: baño de precalentamiento temp.°C	Orientación: baño calefactor temp.°C	Relación de estiramiento LD	Relación de estiramiento TD
Ej.15	A	88	90	3,5	3,3
Ej.16	A	88	88	3,5	3,3
Ej.17	A	90	92	3,5	3,3
C1	A	88	90	3,5	3,3
C2	A	89	92	3,7	3,6
C3	A	88	90	3,5	3,3
C4	A	88	90	3,7	3,6
C5	A	90	94	3,7	3,3
C6	A	88	90	3,7	3,3
C7	B	88	86	3,7	4
C8	C	93	93	3,7	3,5

5 Finalmente, el Solicitante intentó la fabricación de películas similares en las que el componente de polietileno (e1) tenía una densidad menor que 0,8 g/cc pero, en estos experimentos preliminares, no pudo obtener la película final ya que la burbuja era inestable y estallaba durante la orientación.

**PROCEDIMIENTOS DE PRUEBA**

10 Los procedimientos de prueba utilizados para la evaluación de las propiedades de la película se resumen en la siguiente Tabla 11:

**Tabla 11**

Propiedad	Procedimientos de prueba
Retracción libre a 85°C en agua	ASTM D2732
Turbidez (Procedimiento Hazemeter) A-	ASTM D1003
Turbidez después de la retracción a 85 °C	ASTM D1003 (medido en la muestra después de la retracción a 85 °C en agua)
Módulo elástico a 23 °C	ASTM D882
Resistencia a la tracción a 23 °C	ASTM D882
Resistencia al abuso en línea	Procedimiento interno
Capacidad de sellado (condiciones de limpieza)	Procedimiento interno
Capacidad de sellado (condiciones de contaminación)	Procedimiento interno
Propagación lineal del desgarro	Procedimiento interno (prueba preliminar)
Contenido de gel	ASTM D-2765-01 o procedimiento interno

15 Retracción libre: es el porcentaje de cambio dimensional en una muestra de película de 10 cm x 10 cm cuando se somete a un calor seleccionado; se midió siguiendo el procedimiento de prueba estándar D 2732 ASTM, sumergiendo la muestra durante 5 segundos en un baño de agua caliente a 85 °C. La retracción libre total es la suma de los porcentajes de retracción libre en la dirección de la máquina (longitudinal) y en la dirección transversal (cruzada). La retracción libre total se expresa en porcentaje (%).

20 Los resultados de esta prueba se reportan en la siguiente Tabla 12:

**Tabla 12:** propiedades de retracción

Película	Retracción libre (%) a 85°C		Retracción libre total (%) a 85°C
	LD	TD	LD
Ej. 1	46	45	91
Ej. 2	42	46	88
Ej. 3	43	44	87
Ej. 4	39	40	79
Ej. 5	43	48	91
Ej. 6	38	42	80
Ej. 7	41	43	84
Ej. 8	46	46	92
Ej. 9	39	40	79
Ej. 10	43	45	88
Ej. 11	45	48	93
Ej. 12	46	47	93
Ej. 13	40	40	84
Ej. 14	40	42	82
Ej. 15	45	48	93
Ej. 16	45	46	91
Ej. 17	44	47	91
C1	37	39	76
C2	41	41	82
C3	40	38	78
C4	36	41	77
C5	40	47	87
C6	37	39	76
C7	37	45	82
C8	39	44	83

Como se puede ver en los datos reportados en la Tabla 12, las películas de la presente invención muestran una retracción libre muy alta que, ventajosamente, proporciona embalajes tensos y más atractivos.

5

Turbidez: se ha seguido el Procedimiento A-Hazemeter de ASTM D1003 - en el material no retraído.

Turbidez después de la retracción a 85 °C: se recortaron al menos 3 muestras de prueba para cada material a un tamaño de 15 cm x 15 cm, se colocaron en un par de pinzas metálicas y se sometieron a un procedimiento de retracción en agua caliente a 85 °C durante 5 segundos y luego se enfriaron en un baño de agua fría durante 5 segundos. A continuación, se dejaron secar las muestras, se montaron en el portamuestras y se midió la turbidez siguiendo el procedimiento A- Hazemeter de ASTM D1003. Los resultados de esta prueba se recogen en la Tabla 13:

10

**Tabla 13** Turbidez y Turbidez después de la retracción a 85°C

Película	Turbidez	Turbidez después de la retracción a 85 °C
Ej. 1	n.d.	n.d.
Ej.2	n.d.	21
Ej.3	n.d.	20
Ej. 4	n.d.	15
Ej. 5	n.d.	19



(continuación)

Película	Turbidez	Turbidez después de la retracción a 85 °C
Ej. 6	3	12
Ej. 7	5	22
Ej. 8	n.d.	19
Ej. 9	3	12
Ej. 10	n.d.	18
Ej. 11	n.d.	n.d.
Ej. 12	n.d.	n.d.
Ej. 13	5	21
Ej. 14	6	21
Ej. 15	n.d.	n.d.
Ej. 16	n.d.	25
Ej. 17	n.d.	21
C1	n.d.	15
C2	4	18
C3	n.d.	15
C4	n.d.	13
C5	n.d.	12
C6	n.d.	15
C7	n.d.	18
C8	n.d.	n.d.
n.d. no disponible		

Como se puede ver en los datos ópticos de la Tabla 13, la película de la invención muestra valores comparables o incluso mejores de turbidez, antes y después de la retracción, con respecto a la película comercializada C7.

5

Módulo elástico a 23 °C: se evaluó según ASTM D 882.

Resistencia a la tracción en la rotura (ASTM D 882).

10 La resistencia a la tracción representa la carga máxima de tracción por unidad de área de superficie de la sección transversal original de la muestra de ensayo necesaria para romperla, expresada en kg/cm<sup>2</sup>.

15 Las mediciones se realizaron con un tensiómetro Instron equipado con una celda de carga tipo CM (1-50 kg), en una cámara ambiental ajustada a 23 °C, sobre muestras previamente almacenadas a 23 °C y 50 % de HR durante un mínimo de 24 horas. La resistencia a la tracción se expresa en valores promedio.

Los resultados de estas pruebas mecánicas se reportan en la Tabla 14:

**Tabla 14:** propiedades mecánicas

Película	Módulo		Tensión	
	Kg/cm <sup>2</sup>		Kg/cm <sup>2</sup>	
	LD	TD	LD	TD
Ej. 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 3	n.d.	n.d.	560	430
Ej. 4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

(continuación)

Película	Módulo	Tensión		
	Kg/cm <sup>2</sup>	Kg/cm <sup>2</sup>		
Ej. 5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 6	4.100	4.580	588	445
Ej. 7	4.250	4.650	607	488
Ej. 8	4.290	4.360	600	440
Ej. 9	4.180	4.500	575	462
Ej. 10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 13	4720	4.990	717	497
Ej. 14	4400	4.570	620	543
Ej. 15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ej. 17	3.980	3.990	818	457
C1	4.000	4.300	630	500
C2	4.380	4.560	541	411
C3	4.150	4.290	600	430
C4	4.750	4.920	550	440
C5	4.960	4.680	700	710
C6	3.920	4.130	690	510
C7	2.000	2.000	700	730
C8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

5 Como puede verse en los datos mecánicos de la Tabla 14, las películas de la presente invención, incluso sin capas internas de resinas rígidas y sin entrecruzamiento, muestran propiedades mecánicas comparables a las de las películas conocidas que comprenden capas internas de poliamida o poliéster y/o de las películas entrecruzadas.

10 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 roturas las operaciones de embalaje, es decir, la carga, el embalaje al vacío, el sellado, la retracción y la recogida de los productos a través de un transportador de rodillos inactivo. Se trata de una evaluación muy exigente 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 la disposición) para poder comparar los resultados obtenidos en diferentes muestras. El objetivo 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. Por lo tanto, el procedimiento para probar esta propiedad se ha  
15 ideado para simular al máximo las condiciones más drásticas que podrían darse realmente en las líneas de embalaje. Para realizar esta prueba, las bolsas que se van a examinar se llenan con bloques de metal de peso constante (630 g), se someten a vacío (vacío residual menor que 10 mbar), se sellan en las condiciones que el experto en la técnica es capaz de establecer para el material específico que se está probando y se encogen a 85 °C en agua caliente en un tanque de inmersión. A continuación, se comprueba si los embalajes así obtenidos presentan fugas (debido a la abrasión mecánica y a la perforación de la película) y se evalúa la resistencia al abuso en línea mediante el porcentaje de rechazos. Esta prueba tiene un sentido comparativo y su objetivo es indicar si se espera que una determinada estructura tenga, en la planta del cliente, más o menos resistencia al abuso que una bolsa estándar utilizada para la comparación. Los resultados de esta prueba se recogen en la Tabla 15:

25

**Tabla 15:** prueba de abuso en línea (% de rechazos)

Película	% de rechazos
Ej. 1	48
Ej.2	52
Ej.3	54
Ej.4	68
Ej. 5	56
Ej.6	48
Ej. 7	60
Ej. 8	54
Ej. 9	72
Ej. 10	64
Ej. 11	68
Ej. 12	70
Ej. 13	52
Ej. 14	54
Ej. 15	68
Ej. 16	38
Ej. 17	52
C1	28
C2	80
C3	94
C4	68
C5	54
C6	64
C7	40
C8	98

Como se puede ver en los rechazos reportados en la Tabla 15, esta prueba es muy exigente. De hecho, las películas entrecruzadas que se encuentran actualmente en el mercado (C7) o las películas comparativas que comprenden capas internas de resinas rígidas (C4 a C6) obtienen 40 %, 68 %, 54 % y 64 %. Las películas de la invención, a pesar de la ausencia de resinas rígidas internas y de entrecruzamiento, son comparables, si no mejores, que las películas comparativas (véanse, en particular, las películas de Ej. 1, 2, 6, 13, 14 y 16). La película C1 obtuvo una buena puntuación en esta prueba, pero mostró una escasa retracción y, como se indica a continuación, tuvo una mala propagación del desgarro.

De acuerdo con la experiencia del Solicitante, las películas con una puntuación de hasta 72 % o hasta 75 % en esta prueba pueden funcionar aceptablemente bien en aplicaciones de embalaje convencionales.

#### **Capacidad de sellado bajo condiciones de limpieza o contaminación**

Este procedimiento fue desarrollado para evaluar la capacidad de sellado de una película bajo condiciones tanto limpias como contaminadas, cuando se sella en el equipo actual del cliente.

La prueba se realiza sellando la muestra a diferentes tiempos de impulso y midiendo la fuerza de sellado con un dinamómetro. Para evaluar la resistencia del sellado bajo condiciones limpias, las muestras después del sellado se acondicionan durante 24 horas en una sala termostática (23 °C- 50% de HR).

Para la evaluación de la fuerza de sellado bajo contaminación (sangre), la prueba debe completarse tan pronto como sea posible después de la contaminación. La contaminación se realiza cepillando y extendiendo uniformemente la sangre (procedente de cortes primarios de carne roja fresca) sobre la superficie de sellado.

Las resistencias de sellado frente a los tiempos de impulso se representan en una "curva de capacidad de sellado" de los materiales probados.

5 Las películas de acuerdo con la invención y las películas comparativas se sellaron en la máquina VS20 (máquina de cámara de sellado al vacío con tecnología de sellado Ultraseal) de acuerdo con las siguientes condiciones de ajuste: presión de sellado: 4 Bar, Ultraseal: ajuste estándar de fábrica; tiempo de enfriamiento: 2 segundos, nivel de vacío: 0,3-0,5 Mpa, Las probetas se cortaron como muestras rectangulares (ancho: 2.54 cm, longitud: 10 cm). Cada muestra se coloca en el centro de la barra de sellado.

10 Cada lámina ha sido doblada y sellada sobre sí misma (superficie de sellado (a) sellada sobre la misma superficie), los tiempos de sellado estándar fueron: 0,6, 0,8, 1,0 y 1,2 seg.

15 A continuación, se probaron doce muestras para cada condición de sellado (limpio o contaminado). La medición de la resistencia del sello se realizó mediante un dinamómetro con una velocidad de cruceta de 300 mm/min y estableciendo una separación inicial de las mandíbulas de 20 mm. La muestra se sujetó en las mandíbulas (una película se sujetó en la mandíbula superior, que es móvil durante la prueba, y la otra película en la mandíbula inferior, que es fija) de tal manera que el sello se sitúa horizontalmente a igual distancia de las dos mandíbulas. A continuación, se inició la prueba, la cruceta se movió hacia arriba hasta que se rompió el sello. El instrumento registró la fuerza necesaria para abrir el sello en gramos. Los valores promedio, entre los 12 medidos, se recogen en la siguiente Tabla 16:

20

**Tabla 16:** Resistencia de los sellos bajo condiciones limpias y contaminadas (grf)

	seg	Ej.2	Ej.3	Ej.17	C4	C7 Entrecruzado
Condiciones de limpieza de la Capacidad de Sellado	0,6	3.203	2.930	2.620	3.640	5.520
	0,8	3.281	3.080	3.016	3.630	5.102
	1	3.106	2.980	3.048	2.900	5.326
	1,2	3.031	3.063	3.157	3.450	5.293
Contaminación de la sangre de la Capacidad de Sellado	0,6	1.950	2.070	n.d.	3.270	2.240
	0,8	2.022	2.790	n.d.	2.160	2.470
	1	2.186	2.850	n.d.	1.640	2.450
	1,2	1.998	2.750	n.d.	1.850	2.560

25 Como se puede ver en la Tabla 16, la fuerza de sellado de la película C7 de referencia del mercado bajo condiciones limpias es mayor que 5.000 grf, pero este valor se reduce a la mitad en caso de contaminación.

30 Para las películas no entrecruzadas, el sello puede ser tan fuerte que la película sometida a esta prueba falló a lo largo de la unión entre capas en lugar de a lo largo de la soldadura. En realidad, los valores de resistencia indicados en las Tablas 16 para las películas de Ej. 2, Ej. 3 y C4 (películas no entrecruzadas) no son la fuerza a la que se rompe el sello, sino que representan la fuerza a la que se delamina la película (rotura de la película no a lo largo del sello sino dentro de la estructura de la película).

35 Este comportamiento demuestra que las películas no entrecruzadas de la invención se caracterizan por unas propiedades de sellado excepcionalmente buenas, que se confirman bajo condiciones de contaminación (véanse los valores de resistencia bajo condiciones de contaminación, que son sólo ligeramente inferiores o incluso comparables a los de las condiciones limpias).

Sin embargo, la película C4 comparativa, en la prueba de sellado bajo contaminación, no se comportó tan bien, ya que la fuerza de sellado disminuyó para aumentar los tiempos de sellado.

40 Propagación lineal del desgarro: se trata de un procedimiento de prueba interno cualitativo para evaluar la capacidad de desgarro de un material. Se cortó una muestra de la tubería (de anchura completa y 20,32 cm de largo). Con un marcador permanente negro, se trazó una línea a unos dos centímetros del extremo abierto transversalmente a lo largo de la anchura de la muestra. Se trazó otra línea a lo largo de la muestra perpendicular a la línea anterior. Se hizo un corte de 2,54 cm de largo en la dirección longitudinal con unas tijeras. La muestra se encogió sumergiéndola durante 3-4 segundos en un tanque de agua caliente. A continuación, se retiró la muestra y se sujetaron manualmente las muestras a ambos lados del corte. Se tiró de un lado de la tubería cortada hacia el cuerpo mientras se mantenía el otro lado inmóvil. El desgarro fue lineal si se propaga a lo largo de la línea negra.

45

Cuatro muestras de cada película fueron juzgadas en términos de facilidad de desgarro y linealidad del desgarro de acuerdo con la siguiente escala: +++ muy fácilmente desgarrable y desgarro lineal; ++ fácilmente desgarrable, poca desviación; + rotura aceptable y/o no lineal; - difícil o ninguna rotura (material duro)

5 Los resultados de esta prueba preliminar se muestran en la Tabla 17:

**Tabla 17:** propagación de desgarro

Película	
Ej. 1	+
Ej.2	++
Ej.3	++
Ej.4	++
Ej. 5	++
Ej.6	++
Ej. 7	++
Ej. 8	++
Ej. 9	++
Ej. 10	++
Ej. 11	++
Ej. 12	++
Ej. 13	++
Ej. 14	+
Ej. 15	++
Ej. 16	-
Ej. 17	+
C1	-
C2	++
C3	++
C4	-
C5	-
C6	-
C7	+++
C8	++

10 Como se puede ver en los datos recogidos en la Tabla 17, la mayoría de las películas de la invención se comportan bien o muy bien en esta prueba preliminar, lo que es predictivo de la facilidad de apertura de las bolsas y bolsitas hechas con el material probado.

**Determinación del contenido de gel**

15 El contenido de gel expresa el porcentaje de un material polimérico insoluble en tolueno y es un índice del nivel de entrecruzamiento del polímero en ese material. En el caso de que el material sea una película multicapa, la prueba puede realizarse sobre toda la película o sobre una parte de ella, delaminando las capas deseadas y no sometiendo a la prueba aquellas capas cuyos polímeros no son solubles en tolueno per se, como por ejemplo EVOH o los ionómeros. Preferentemente, la prueba se realiza en componentes de poliolefina.

20 El resultado se expresa como porcentaje en peso del material no disuelto (es decir, el material entrecruzado) después del tratamiento con tolueno con respecto al peso total del material inicial. La prueba se realizó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Se cortó un cuadrado de tela metálica (malla 80, 15 cm x 15 cm) y se limpió sumergiéndolo en un vaso de precipitados que contenía tolueno. Tras la evaporación del disolvente, se dio a la tela metálica una forma de embudo y se pesó (peso B). Se pusieron 120 ml de tolueno en un vaso de precipitados de 200 ml y se calentaron en una placa caliente.

- 5 Se pesó una muestra del material de aproximadamente 150 mg (peso A) y se puso en el tolueno hirviendo durante 30 minutos, bajo agitación. A continuación, la solución se filtró sobre la tela metálica y el gel permaneció en la tela metálica. La tela metálica con el gel se evaporó bajo campana, se pesó (peso C) después de 24 horas y 48 horas hasta un peso constante. El porcentaje de contenido de gel se calculó, para cada pesada, con la siguiente fórmula:  $(C - B)/Ax 100$  y se calculó el valor medio.

10

La película no entrecruzada suele tener una puntuación menor que 5 %, incluso menor que 1 %.

## REIVINDICACIONES

1. Una película de embalaje no entrecruzada termorretráctil multicapa que comprende al menos:

- una capa exterior de sellado (a),
- una capa exterior de poliéster (b)
- una capa interior de barrera de gas (c),
- una primera capa de núcleo (d1) situada entre la capa de sellado (a) y la capa de barrera de gas (c),
- una segunda capa de núcleo (d2) situada entre la capa de barrera de gas (c) y la capa exterior de poliéster (b), y
- ninguna capa interior que comprenda una proporción mayor de poliamidas o poliésteres,

**caracterizado porque**

- las capas del núcleo (d1) y (d2) no contienen una proporción mayor de resinas de enlace,
- la relación porcentual del espesor total de la primera capa de núcleo (d1) y de la segunda capa de núcleo (d2) con respecto al espesor total de la película (r1) es de 35 % a 60 %,
- la relación porcentual del espesor de la capa exterior de poliéster (b) con respecto al espesor total de la película (r3) es de 3 % a 15 %, y
- las capas centrales (d1) y/o (d2) comprenden independientemente una proporción mayor de

(I) una mezcla (B) de un componente de polietileno (e1) que no tiene una distribución bimodal del peso molecular y de una segunda resina (R) seleccionada de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (R1), copolímeros de ácido acrílico (R2), copolímeros de acrilato (R3) y sus mezclas, en la que dicho componente de polietileno (e1) está presente en una cantidad de al menos 40 % en peso y dicha segunda resina (R) está presente en una cantidad de 10 % a 60 % en peso con respecto al peso de la mezcla (B), y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a 2,2; o

(II) un componente de polietileno (e2) que tiene una distribución de peso molecular bimodal, opcionalmente en mezcla con dicha segunda resina (R), en la que

- ya sea dicho componente de polietileno (e2) tiene una densidad de 0,900 g/cc a 0,910 g/cc y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a 2,2, o
- dicho componente de polietileno (e2) tiene una densidad de 0,905 g/cc a 0,915 g/cc y la relación del espesor de la primera capa de núcleo (d1) con respecto a la segunda capa de núcleo (d2) (r2) es de 0,4 a menos de 1,8.

2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho componente de polietileno (e1) tiene una densidad de 0,895 g/cc a 0,915 g/cc, preferentemente de 0,900 g/cc a 0,910 g/cc.

3. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la relación porcentual del espesor de la capa exterior de poliéster (b) con respecto al espesor total de la película (r3) es de 5 % a 10 %, preferentemente de 6 % a 7 %.

4. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa exterior de poliéster (b), comprende una proporción mayor de poliésteres aromático(s), preferentemente más del 70 %, 90 %, 95 %, más preferentemente más del 98 % en peso respecto al peso de la capa (b), más preferentemente consiste sustancialmente en poliésteres aromáticos.

5. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los poliésteres de la capa exterior (b) tienen una viscosidad intrínseca (IV) no mayor que 0,80 MPa.seg, preferentemente menor que 0,75 MPa.seg, o menor que 0,72 MPa.seg, medida de acuerdo con ASTM D4603-03 y/o un punto de fusión mayor que el punto de fusión de los polímeros de la capa de sellado térmico (a).

6. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los poliésteres de la capa exterior (b) son un poliéster aromático seleccionado de poli(etileno 2,6-naftalato), poli(tereftalato de butileno), tereftalato de polietileno, copoliésteres obtenidos mediante la reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos con uno o más alcoholes dihidroxilados, (tales como PETG) y sus mezclas, más preferentemente es poli(tereftalato de etileno).

7. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa interna de barrera de oxígeno (c) comprende cloruro de polivinilideno (PVDC), preferentemente al menos 85 % de PVDC, más preferentemente al menos 90 %, al menos 95 % en peso con respecto al peso de la capa (c), o la capa de barrera (b) consiste en PVDC.

8. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las capas del núcleo (d1) y (d2) tienen la misma composición.
- 5 9. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las capas del núcleo (d1) y (d2) consisten independientemente en
- la mezcla (B) o
  - el componente de polietileno (e2) que tiene una distribución de peso molecular bimodal o
  - el componente de polietileno (e2) en mezcla con dicha segunda resina (R), en el que dicha segunda resina (R) está presente en una cantidad de hasta 50 % en peso, más preferentemente en una cantidad de 5 % a 40 % en peso con respecto al peso de la capa correspondiente (d1) o (d2).
- 10 10. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla (B) comprende una proporción mayor, preferentemente comprende de 50 % a 90 %, de 55 % a 85 % en peso de dicho componente de polietileno (e1) y/o al menos 10 %, al menos 15 %, preferentemente de 10% a 60 % en peso, más preferentemente de 30 % a 40 % en peso de dicha segunda resina (R) con respecto al peso de la mezcla (B).
- 15 11. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las capas del núcleo (d1) y (d2) no incluyen más de 30 %, 20 %, 10 %, 5 % o 1 % de resinas de enlace, más preferentemente no contienen ninguna resina de enlace.
- 20 12. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el espesor total de la película es de 10 a 150 micrómetros, más preferentemente de 20 a 120 micrómetros, de 30 a 100 micrómetros, de 35 a 50 micrómetros.
- 25 13. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que:
- (r1) es de 35 % a 55 %, preferentemente de 40 % a 50 %, y/o
  - (r2) es de 0,6 a 2,1, preferentemente de 0,9 a 1,9.
- 30 14. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores se caracteriza además por una retracción libre total a 85 °C medida de acuerdo con ASTM D2732 mayor que 80 %, preferentemente mayor que 85 %, más preferentemente mayor que 90 %.
- 35 15. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores se caracteriza además porque el valor de la turbidez (%) después de la retracción a 85 °C en agua, medida de acuerdo con ASTM D1003 en muestras preparadas como se indica en la descripción, no es mayor que 25, preferentemente menor que 20, más preferentemente menor que 16.
- 40 16. Un procedimiento para fabricar una película de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, que comprende al menos los pasos de:
- coextrusión, a través de un troquel redondo, de un sustrato tubular que comprende al menos
- 45 una capa exterior de sellado (a),
  - una primera capa de núcleo (d1)
  - una capa interior de barrera de gas (c), que comprende preferentemente cloruro de polivinilideno (PVDC);
- 50 - enfriar rápidamente dicho sustrato tubular a temperaturas de 5 a 15 °C, preferentemente de 7°C a 10 °C, después de la extrusión;
  - recubrir por extrusión el sustrato tubular con todas las capas restantes, obteniendo así una película tubular no orientada;
  - enfriar rápidamente la película tubular no orientada a temperaturas de 5 °C a 30 °C, preferentemente de 8 °C a 25 °C;
  - 55 - calentar la película tubular a una temperatura superior a la Tg de todas las resinas poliméricas que componen las capas e inferior a la temperatura de fusión de al menos una de las resinas empleadas, preferentemente a una temperatura menor que 100 °C, preferentemente menor que 95 °C
  - orientar biaxialmente la película tubular en relaciones de orientación de 2 a 6 en cada dirección, preferentemente de 3 a 5 en cada una de las direcciones longitudinales y transversales,
  - 60 - enfriar la película tubular orientada, preferentemente en aire frío, a una temperatura de 4 °C a 30 °C, preferentemente de 5 °C a 10 °C.
17. Un tubo sin costuras hecho de una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la capa de sellado térmico es la capa más interna del tubo.
- 65



18. Un recipiente flexible, tal como una bolsita o bolsa, obtenible mediante el termosellado de una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 a sí misma.

5 19. Un embalaje que comprende una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 y un producto de embalaje allí, preferentemente un producto alimenticio.