

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 945 721**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2018** **PCT/US2018/061977**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2019** **WO19104017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2018** **E 18815469 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2023** **EP 3713764**

54 Título: **Películas a base de poliolefina con superficie mate y rendimiento de sellado mejorado**

30 Prioridad:

22.11.2017 US 201762589910 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2023

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
PBBPOLISUR S.R.L. (50.0%)

72 Inventor/es:

D'AGOSTO, SILVINA VANESA;
MAZZOLA, NICOLAS CARDOSO;
GOMES, JORGE CAMINERO y
BUASZCZYK, GIANNA

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 945 721 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 a base de poliolefina con superficie mate y rendimiento de sellado mejorado

5 Referencia cruzada a solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional US-62/589.910, presentada el 22 de noviembre de 2017.

10 Campo técnico

Las realizaciones de la presente descripción se refieren a películas basadas en poliolefina con una superficie mate y un rendimiento de sellado térmico mejorado, específicamente un rendimiento de sellado térmico mejorado después del tratamiento con corona.

15 Antecedentes

Las películas poliméricas que tienen una superficie mate se usan comúnmente en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las aplicaciones de envasado utilizan películas poliméricas que tienen una superficie mate. Las propiedades ópticas, tales como la superficie mate, pueden definirse en términos de brillo superficial y turbidez. Una superficie mate puede caracterizarse por un brillo más bajo y valores de opacidad más altos.

El documento US-2012/258307 se refiere a películas poliméricas multicapa termosellables mate que tienen propiedades de sellado mejoradas.

En un ejemplo específico, los pañales están generalmente unificados en bolsas de fuelle compuestas por películas de polietileno flexibles. Estos envases flexibles con fuelle se producen actualmente usando películas flexibles que se pliegan para formar fuelles y están térmicamente selladas en forma perimetral. La sección de cuerpo provista de fuelles se abre para formar un envase flexible con una sección transversal cuadrada o una sección transversal rectangular. Los fuelles finalizan en la parte inferior del envase formando una base sustancialmente plana, proporcionando estabilidad cuando el envase está parcial o totalmente lleno. Los fuelles también finalizan en la parte superior del envase para formar un cuello abierto para recibir un accesorio y cierre rígidos. Esta película se extruye, se trata superficialmente, se imprime por su capa exterior y forma una bolsa con corte pasante y sellado. Es deseable que dichas bolsas provistas de fuelles tengan una superficie mate; sin embargo, las películas mate convencionales carecen de rendimiento de sellado después del tratamiento con corona, específicamente, en el área de los fuelles, porque la temperatura de inicio del sellado térmico es demasiado alta.

Por consiguiente, puede haber una necesidad continua de superficies mate mejoradas que también se sellan térmicamente después del tratamiento con corona.

40 Resumen

Las realizaciones de la presente descripción se dirigen a películas multicapa, que pueden proporcionar aspecto mate y temperatura de inicio de sellado térmico baja después del tratamiento con corona. Las películas multicapa comprenden polímero a base de etileno y copolímero de propileno-etileno en al menos una capa de la película multicapa como se describe adicionalmente en el presente documento.

Según la invención, se proporciona una película multicapa que comprende al menos una capa mate y al menos dos capas adicionales. La capa mate comprende: de 20 a 80 % en peso de copolímero de propileno-etileno que tiene una densidad de 0,857 a 0,895 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 2 a 25 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 2,16 kg; y de 20 a 80 % en peso de polímero a base de etileno que tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cc y un índice de fluidez (I_5) de 0,1 a 1,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 5,0 kg. La película multicapa comprende las al menos dos capas adicionales que independientemente pueden comprender al menos uno de poliamida, polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, acetato de vinil-etileno (EVA), alcohol etilvinílico (EVOH), ácido etilenacrílico y anhídrido etileno maleico. La película multicapa tiene un valor de brillo a 45° de menos de 10 unidades cuando se mide según la norma ASTM D-2457.

En la siguiente descripción detallada se expondrán características y ventajas adicionales de las realizaciones descritas en la presente memoria, y en parte resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán al poner en práctica las realizaciones descritas en la presente memoria, incluyendo la descripción detallada y las reivindicaciones que siguen.

Breve descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente descripción puede entenderse mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura similar se indica con números de referencia similares y en los que:

La Figura 1 es una representación gráfica de la resistencia de adherencia en caliente frente a la temperatura para las películas comparativas y de la invención según una o más realizaciones de la presente descripción.

La Figura 2 es una representación gráfica de la resistencia del sellado térmico frente a la temperatura para las películas comparativas y de la invención según una o más realizaciones de la presente descripción.

Descripción detallada

Ahora se describirán realizaciones específicas de la presente solicitud. Sin embargo, esta descripción puede implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en esta descripción. Más bien, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

Definiciones

El término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término “homopolímero”, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, así como “copolímero”, que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes. El término “copolímero de bloques” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados “bloques”). En algunas realizaciones, estos bloques pueden estar unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas extremo contra extremo. Un “copolímero aleatorio” como se usa en el presente documento comprende dos o más polímeros donde cada polímero puede comprender una sola unidad o una pluralidad de unidades de repetición sucesivas a lo largo de la cadena principal del copolímero. Aunque algunas de las unidades a lo largo de la cadena principal del copolímero existen como unidades individuales, estas se denominan polímeros en el presente documento.

“Película multicapa” o “estructura de película multicapa” significa cualquier estructura que tenga más de una capa. Por ejemplo, la estructura multicapa puede tener dos, tres, cuatro, cinco o más capas. Puede describirse una estructura multicapa que tiene las capas designadas con letras. Por ejemplo, una estructura de tres capas que tiene una capa de núcleo B, y dos capas exteriores A y C puede designarse como A/B/C. Asimismo, una estructura que tiene dos capas de núcleo B y C y dos capas exteriores A y D se designarían A/B/C/D. En algunas realizaciones, una película multicapa de la presente invención comprende hasta 11 capas.

“Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades que se han derivado de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (que significa unidades derivadas de dos o más comonomeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de sitio único, incluyendo resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Como se usa en el presente documento, “copolímero aleatorio de etileno/α-olefina” es un copolímero aleatorio que comprende más del 50 % en moles de unidades derivadas de monómero de etileno

El término “LDPE” también puede referirse a “polímero de etileno a alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como que significa que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el documento US-4.599.392).

El término “LLDPE” incluye la resina elaborada usando sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta, así como la resina elaborada usando catalizadores de sitio único, que incluyen catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”) y catalizadores de geometría restringida, y resina elaborada usando catalizadores moleculares posteriores a metaloceno. LLDPE incluye copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente US-5.272.236, la patente US-5.278.272, la patente US-5.582.923 y la patente US-5.733.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y/o mezclas de los mismos (tales como los descritos en los documentos US-3.914.342 o US-5.854.045). Las resinas de LLDPE pueden

elaborarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocidos en la técnica.

El término "MDPE" se refiere a polietilenos de densidad media que tienen densidades de 0,926 a 0,940 g/cc. "MDPE" se fabrica típicamente usando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o usando catalizadores de sitio único que incluyen catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término "HDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores que aproximadamente 0,940 g/cc, que generalmente se preparan con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de sitio único que incluyen catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término "ULDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,880 a 0,912 g/cc, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de sitio único que incluyen catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida, y catalizadores moleculares posteriores a metaloceno.

El término "polímero a base de propileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, se refiere a polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades que se han derivado del monómero de propileno. Esto incluye homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de polipropileno, copolímero de impacto de polipropileno, copolímero de propileno/ α -olefina y copolímero de propileno/ α -olefina.

La expresión "tratamiento con corona" es una técnica que aumenta la resistencia de adhesión sobre la superficie de una película de poliolefina mediante descarga corona.

"Resistencia a la adherencia en caliente" y términos similares significan la resistencia de los sellos térmicos formados entre las superficies termoplásticas de las bandas flexibles, inmediatamente después de que se haya realizado un sello y antes de que se enfríe a temperatura ambiente. En las operaciones de conformación-relleno, las áreas selladas de envases están frecuentemente sometidas a fuerzas de alteración mientras siguen calientes. Si los sellos calientes tienen una resistencia inadecuada a estas fuerzas, puede producirse la rotura durante el proceso de envasado. La resistencia de adherencia en caliente, también conocida como resistencia de sellado en caliente, es una medida para caracterizar y clasificar materiales según su comportamiento en aplicaciones comerciales donde esta calidad es fundamental. La resistencia de adherencia en caliente se puede medir según la norma ASTM F1921 como se describe a continuación.

"Temperatura de inicio de la adherencia en caliente (HTIT)" es la temperatura a la que el sello soporta el peso requerido que debe llenar, mientras que la "Temperatura de inicio de sellado térmico (HSIT)" es la temperatura a la que el sello tiene una resistencia mínima para soportar los requisitos de transporte y manipulación.

A continuación se detallarán las realizaciones de película multicapa de la presente descripción, donde las composiciones incluyen al menos una capa mate y al menos dos capas adicionales. Como se usa en el presente documento, "capa mate", que en algunos casos puede denominarse capa sellante, es una capa que logra el aspecto mate deseado a la vez que también se puede sellar térmicamente después del tratamiento con corona. Desde un punto de vista de las propiedades, la película multicapa que incluye esta capa mate tiene un valor de brillo a 45° de menos de 10 unidades cuando se mide según la norma ASTM D-2457. Junto con este brillo, la película multicapa puede incluir una temperatura de inicio de la adherencia en caliente de 70 °C o menos, una resistencia de sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C, o ambas. Sin estar limitado por la teoría, la combinación de copolímero de propileno-etileno y polímero a base de etileno en la capa mate ayuda a permitir el aspecto mate a la vez que también se puede sellar térmicamente después del tratamiento con corona.

En la invención, la capa mate comprende copolímero de propileno-etileno que tiene una densidad de 0,857 a 0,895 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 2 a 25 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 2,16 kg, y polímero a base de etileno que tiene una densidad de 0,935 a 0,955 y un índice de fluidez (I_5) de 0,1 a 1,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 5,0 kg. En la invención, la capa mate comprende de 20 a 80 % en peso de copolímero de propileno-etileno y de 20 a 80 % en peso de polímero a base de etileno. Además de la al menos una capa mate, al menos dos capas adicionales pueden comprender independientemente al menos uno de poliamida, polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, acetato de vinil-etileno (EVA), y poliamida de alcohol etilenvinílico (EVOH), polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, acetato de vinil-etileno (EVA), alcohol etilenvinílico (EVOH), ácido etilenacrílico (EAA) y anhídrido etileno maleico (EMA).

En realizaciones adicionales, el índice de fluidez (I_2) del copolímero de propileno-etileno es de 2 a 10 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 2,16 kg, o de 3 a 9 g/10 min, o de 6 a 9 g/10 min. Además, en otra realización, la densidad del copolímero de propileno-etileno es de 0,870 a 0,890 g/cc. Se contemplan diversas composiciones como adecuadas para el copolímero de propileno-etileno. Las realizaciones comerciales adecuadas para el copolímero de propileno-etileno incluyen los productos VERSIFY™ de The Dow Chemical Company, Midland, MI, por ejemplo, VERSIFY™ 3200.

En realizaciones adicionales del polímero a base de etileno, el índice de fluidez (I_5) puede ser de 0,1 a 0,8 g/10 min, o de 0,2 a 0,4 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 5 kg. Además, en realizaciones adicionales, la densidad del polímero a base de etileno puede ser de 0,935 a 0,950 g/cc o de 0,935 a 0,945 g/cc.

Se contemplan diversas composiciones como adecuadas para el polímero a base de etileno. Las realizaciones comerciales adecuadas para el polímero basado en etileno pueden incluir DOW™ MDPE NG6995, DOW™ HDPE NG 7000 o DOW™ HDPE DGDC 2100-NT7, todas ellas comercializadas por The Dow Chemical Company, Midland, MI. Adicionalmente, otra realización comercial adecuada de polímero a base de etileno puede ser Braskem BF4810 producido por Braskem.

Se contemplan diversas combinaciones de cantidades para el copolímero de propileno-etileno y el polímero a base de etileno dentro de la capa mate. En una o más realizaciones, la capa mate puede comprender de 30 a 70 % en peso de copolímero de propileno-etileno, o de 40 a 60 % en peso de copolímero de propileno-etileno o 50 % en peso de copolímero de propileno-etileno. Por el contrario, la capa mate puede comprender de 30 a 70 % en peso de polímero a base de etileno, o de 40 a 60 % en peso de polímero a base de etileno o 50 % en peso de polímero a base de etileno.

Como se ha indicado anteriormente, una o más de las capas adicionales de la película multicapa comprenden independientemente al menos uno de poliamida, polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, EVA, EVOH, EVA y EMA. El polímero a base de propileno y el polímero a base de etileno pueden incluir las realizaciones de composición descritas anteriormente.

En otra realización, al menos una de las dos capas adicionales comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,905 a 0,930 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg de carga. En una realización adicional, el LLDPE puede comprender una densidad de 0,915 a 0,925 g/cc. En otras realizaciones adicionales, el índice de fluidez (I_2) del LLDPE es de 0,5 a 2,0 g/10 min o de 0,5 a 1,5 g/10 min.

Se contemplan diversas composiciones comerciales para el LLDPE. Por ejemplo, el LLDPE puede incluir uno o más de ELITE™ NG 5401B, DOWLEX™ NG 2045B, y DOWLEX™ TG 2085B, todos ellos comercializados por The Dow Chemical Company, Midland MI.

Además, al menos una de las dos capas adicionales puede comprender polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,935, un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg y una distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n) de 3 a 10 determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), donde M_w es el peso molecular promedio en peso y M_n es el peso molecular promedio en número.

Además, al menos una de las capas adicionales puede comprender una mezcla de LLDPE y LDPE. En realizaciones adicionales, al menos dos capas adicionales comprenden una mezcla de LLDPE y LDPE. Se contemplan diversas cantidades de cada componente en la mezcla de LLDPE y LDPE. Por ejemplo, al menos una de las dos capas adicionales puede comprender de 50 a 95 % en peso de LLDPE, o de 60 a 90 % en peso de LLDPE o de 60 a 80 % en peso de LLDPE. Por el contrario, al menos una de las dos capas adicionales puede comprender de 5 a 50 % en peso de LDPE, o de 10 a 40 % en peso de LDPE o de 20 a 40 % en peso de LLDPE.

Se contempla la inclusión de diversos aditivos adicionales en las películas multicapa. Estos pueden incluir aditivos de deslizamiento (por ejemplo, erucamida, oleamidas, estearamidas y siliconas), opacificantes o aditivos antibloqueo (por ejemplo, sílice, talco y carbonato de calcio), pigmentos de color, aditivos antiestáticos, aditivos de nucleación, aditivos absorbentes de UV o tintas de impresión.

Se contemplan diversas metodologías para producir las películas multicapa. En realizaciones específicas, las películas multicapa se producen mediante coextrusión, por ejemplo, extrusión de película soplada o extrusión de película colada. También pueden utilizarse otros procesos de tratamiento de película, tales como metalización y orientación posterior. Además, las presentes películas multicapa también pueden estratificarse o unirse a otros sustratos durante el proceso de fabricación de envases flexibles. En realizaciones específicas de fabricación de envases flexibles, la capa mate puede someterse a un tratamiento con corona para aumentar la tensión superficial antes del sellado térmico.

Las películas multicapa pueden tener diversos espesores. Por ejemplo, las películas multicapa pueden tener un espesor de 20 a 200 μm o de 20 a 150 μm . Se contemplan diversas relaciones de capas en la película multicapa. En una o más realizaciones de la estructura de la tricapa (A/B/C), el porcentaje del espesor global de las capas individuales puede variar de 5/90/5 a 33/34/33 o de 25/50/25 a 30/40/30.

Como se ha indicado anteriormente, la combinación de propiedades mate y el inicio de sellado térmico bajo es una de las ventajas de las presentes realizaciones de película multicapa. Las propiedades de superficie mate de las películas multicapa pueden caracterizarse por sus propiedades de brillo. Como se ha indicado anteriormente, las películas pueden mostrar un brillo externo de las superficies mate externas de la película inferior a 10 unidades cuando se miden

a 45° según la norma ASTM D2457. En realizaciones adicionales, las películas pueden presentar un brillo externo de menos de 8 unidades o menos de 6 unidades.

Adicionalmente, las propiedades de termosellado de las películas multicapa pueden caracterizarse por sus propiedades de la temperatura de inicio de la adherencia en caliente (HTIT), la temperatura de inicio del sellado térmico (HSIT), la resistencia de adherencia en caliente y la resistencia de sellado térmico. En una realización, las películas multicapa muestran un valor de HTIT de 70 °C o menos. En otra realización, las películas multicapa tienen una resistencia de adherencia en caliente superior a 2,5 N/25,4 mm en un intervalo de temperatura de 75° a 90 °C, cuando se mide según la norma ASTM F-1921. Además, las películas multicapa tienen una resistencia de adherencia en caliente máxima de al menos 3 N/25,4 mm cuando se mide según la norma ASTM F-1921, o al menos 3,5 N/25,4 mm. En otra realización, la película multicapa puede tener una resistencia al sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C. En otra realización más, la película multicapa puede tener una resistencia de sellado térmico de al menos 6 N/25,4 mm a 100 °C. Además, la película multicapa puede tener una resistencia al sellado térmico de 4 a 10 N/25,4 mm a 100 °C o una resistencia de sellado térmico de 6 a 10 N/25,4 mm a 100 °C.

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo utilizados en la aplicación de forma general y los Ejemplos que específicamente se indican a continuación incluyen lo siguiente:

Índice de fluidez (I_2 , I_5 e I_{10})

El índice de fusión (I_2) se midió según la norma ASTM D-1238 a 190 °C a 2,16 kg para resinas de polímero a base de etileno y a 230 °C a 2,16 kg para resinas de polímero a base de propileno. El índice de fusión (I_5) para polímeros basados en etileno se midió según la norma ASTM D-1238 a 190 °C a 5 kg y el índice de fusión (I_{10}) se midió según la norma ASTM D-1238 a 190 °C a 10 kg. Los valores se notifican en g/10 min, que corresponden a gramos eluidos por 10 minutos.

Densidad

Las muestras para medición de densidad se prepararon según la norma ASTM D4703 y se notificaron en gramos/centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). Las mediciones se realizaron en el transcurso de no más de una hora tras el prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Temperatura de inicio del sellado térmico

La temperatura de inicio del sellado térmico es la temperatura mínima de sellado requerida para formar un sello de resistencia térmica específica. El sello se realizó en un sellador Brugger HSG-C con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos a 210 N de presión de la barra de sellado. La probeta sellada se sometió a ensayo en un modulómetro Instron a 10 pulgadas/min (4,2 mm/s o 250 mm/min).

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de la empresa PolymerChar (Valencia, España) estaba equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors (Amherst, MA), modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. La recopilación de datos se realizó utilizando el *software* de la empresa PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 °C. Las columnas usadas, fueron tres, columnas "Mixed-B" de 10 micrómetros de la empresa Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente a 160 °C durante tres horas. El volumen de inyección fue "200 microlitros" y el caudal fue "1 mililitros/minuto". El conjunto de columnas de GPC se calibró ejecutando los estándares de poliestireno de 21 "distribución estrecha de peso molecular". El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los estándares estaban contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla estándar tenía al menos una década de la separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquirieron de la empresa Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se prepararon a "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales a, o superiores a, 1.000.000 g/mol, y a "0,050 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol.

Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de estándares se realizaron primero, y en orden de disminución del "componente de peso molecular más

alto”, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular del polietileno usando la ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1}),$$

donde M es el peso molecular, A es igual a 0,4316 y B es igual a 1,0.

El peso molecular promedio en número ($M_n(\text{conv gpc})$), peso molecular promedio en peso ($M_w(\text{conv gpc})$) y peso molecular promedio z ($M_z(\text{conv gpc})$) se calcularon de acuerdo con las ecuaciones 2-4 a continuación.

$$M_n(\text{GPC}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} \left(\frac{IR_{\text{canal de medición}_i}}{M_{PE_i}} \right)} \quad (\text{Ec. 2})$$

$$M_n(\text{GPC}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}_i})} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$M_n(\text{GPC}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} (M_{PE_i}^2 IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{Inicio de la integración}}}^{i=RV_{\text{Fin de integración}}} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medición}_i})} \quad (\text{Ec. 4})$$

En las ecuaciones 2-4, la RV es el volumen de retención de columna (espaciado linealmente), recogido en “1 punto por segundo”, el IR es la señal del detector de IR sustraído de referencia, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y M_{PE} es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la ecuación 1. El cálculo de los datos se realizó utilizando el *software* “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

Prueba de termosellado

Las mediciones de termosellado en la película se realizan en una máquina comercial para pruebas de tracción según la norma ASTM F-88 (técnica A). La prueba de termosellado es un calibre de la resistencia de los sellos (resistencia del sello) en materiales de barrera flexibles. Esto se hace midiendo la fuerza requerida para separar una tira reactiva de material que contiene el sello e identifica el modo de fallo de la muestra. La resistencia de sellado es relevante para la fuerza de apertura y la integridad del envase. Antes del corte, las películas se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23 °C (+ 2 °C) y una H.R. (humedad relativa) del 50 % (+ 5 %). según la norma ASTM D-618 (procedimiento A). Luego se cortan las láminas de la película laminada coextruida de tres capas en la dirección de la máquina hasta una longitud de aproximadamente 27,9 cm (11 pulgadas) y un ancho de aproximadamente 21,6 cm (8,5 pulgadas). Se sellan térmicamente las láminas a través de la dirección de la máquina en un sellador HSG-C de Brugger a lo largo de un intervalo de temperaturas en las siguientes condiciones: Presión de sellado: 0,275 N/mm²; y Tiempo de permanencia de sellado: 0,5 s

El intervalo de temperatura está comprendido aproximadamente por el intervalo de adherencia en caliente (es decir, el intervalo de temperatura en el que se logra al menos un sellado mínimo por adherencia en caliente y antes de la temperatura de combustión). Las láminas selladas se acondicionan durante un mínimo de 3 horas a 23 °C (2 °C) y un 50 % de H.R. (+ 5 %) antes de cortar en tiras de 2,5 cm (una pulgada) de ancho. Estas tiras se acondicionan luego adicionalmente durante un mínimo de 40 horas a 23 °C (2 °C) y 50 % de H.R. (+ 5 %) antes de la prueba.

Para las pruebas, las tiras se introducen entre las mordazas de una máquina de ensayo de tracción con una separación inicial de 5,1 cm (2 pulgadas) y se separan a una velocidad de separación entre las mordazas de 25,4 cm/min (10 pulgadas/min) a 23 °C (2 °C) y 50 % de H.R. (+ 5 %). Las tiras se someten a ensayo sin soporte. Se realizan cinco ensayos replicados para cada temperatura de sellado.

Prueba de adherencia en caliente

Las mediciones de adherencia en caliente en las películas se realizan usando una máquina de ensayo comercial Enepay según la norma ASTM F-1921. Antes de la prueba, las películas se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23 °C y 50 % de H.R. según la norma ASTM D-618 (Procedimiento A). La prueba de adherencia en caliente simula el llenado de material en una bolsa o saco antes de que el sello haya tenido la oportunidad de enfriarse completamente.

Se recortan láminas de dimensiones 21,6 cm x 35,6 cm (8,5” por 14”) de las películas tricapa estratificadas coextrudidas, con la dimensión más larga en la dirección de la máquina. Se cortan tiras de 2,54 cm x 35,6 cm (1” por 14”) de cada película. Las pruebas se realizan en estas muestras en un intervalo de temperaturas y los resultados se notifican como la carga máxima en función de la temperatura. Los escalones de temperatura típicos son de 5 °C o

10 °C, realizando 6 réplicas a cada temperatura. Los parámetros utilizados en la prueba son los siguientes: Longitud de la probeta: 25,4 mm (1,0 pulgada); Presión de sellado: 0,275 N/mm²; Tiempo de permanencia de sellado: 0,5 s; Tiempo de retraso: 0,1 s; y velocidad de despegado: 200 mm/s. Las máquinas Enepay fabrican sellos de 5 mm. Los datos se notifican como la adherencia media en caliente donde se notifica una resistencia de adherencia en caliente promedio (N) en función de la temperatura. La temperatura de inicio de la adherencia en caliente es la temperatura requerida para lograr una resistencia de adherencia en caliente mínima predefinida. Esta fuerza está típicamente en el intervalo de 1-2 N, pero variará dependiendo de la aplicación específica. La resistencia de adherencia en caliente final es el máximo de la curva de adherencia en caliente. El intervalo de adherencia en caliente es el intervalo de temperatura para el que la resistencia de sellado supera la fuerza mínima de adherencia en caliente.

Brillo

El brillo se midió según la norma ASTM D2457 utilizando un medidor BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones ilustrativas de las presentes películas monocapa y multicapa en comparación con diversas películas monocapa y multicapa comparativas.

Ejemplo 1

Las resinas usadas en los Ejemplos de las Tablas 2 y 4 se enumeran en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1: Resinas utilizadas para las estructuras de película

Nombre comercial	Tipo	I2 a 190 °C 2,16 kg (g/10min)	I5 a 190 °C 5 kg	I2 a 230 °C 2,16 kg (g/10min)	I2 a 190 °C 2,16 kg (g/10min)	% de etileno
MDPE NG 6995	MDPE		0,38		0,939	
DOWLEX™ TG 2085B	LLDPE	0,95			0,919	
DOWLEX™ NG 2045B	LLDPE	1,0			0,920	
DOW™ LDPE 611A	LDPE	0,88			0,9239	
DOW™ LDPE 203M	LDPE	0,3			0,921	
ELITE™ NG 5401B	LLDPE	1			0,918	
ELITE™ 5960G	HDPE	0,85			0,962	
DOW™ HDPE NG7000	HDPE		0,40		0,949	
DOWLEX™ NG 2038B	LLDPE	1,0			0,935	
DOWLEX™ NG 2049B	LLDPE	1,0			0,926	
AGILITY™ 6047	MDPE	6,0			0,947	
VERSIFY™ 3200	Copolímero de propileno-etileno			8	0,876	9
VERSIFY™ 2300	Copolímero de propileno-etileno			2,0	0,867	12
VERSIFY™ 4301	Copolímero de propileno-etileno			25	0,867	12
VERSIFY™ 3401	Copolímero de propileno-etileno			8	0,859	15
VERSIFY™ 3000	Copolímero de propileno-etileno			8	0,888	5

Utilizando las resinas de polímero incluidas en la Tabla 1, se produjeron estructuras de película multicapa que se recogen en la Tabla 2, más adelante. En la Capa B, las estructuras de película multicapa también incluyeron pigmento White Masterbatch (MB). Las películas multicapa tenían un espesor de 40 µm y la distribución de capas indicada en la Tabla 2. Estas estructuras de película multicapa se fabricaron en una línea de película soplada Collin en Jundai, Brasil, con múltiples extrusoras en la misma. Las capas de resina individuales se combinaron en extrusoras individuales en las cantidades citadas en la Tabla 2, más adelante, con los espesores citados, a una temperatura de aire de 15 °C. Para producir las tres capas de las estructuras de película multicapa de tres capas siguiente, se usaron tres extrusoras individuales que tienen los siguientes diámetros de matriz respectivos: 25 mm; 30 mm; y 25 mm. A continuación, la boquilla de la coextrusora combina las capas en las estructuras que se indican a continuación. La coextrusora estaba provista de una boquilla anular con un diámetro de 60 mm y un hueco de boquilla de 1,8 mm, y también incluyó un paquete de filtro de malla de malla 40/70 aguas arriba de la boquilla. Además, el proceso de fabricación utilizó una relación de soplado (BUR) de 2,5:1.

Después de la formación de las películas multicapa de la Tabla 2, las películas se tratan con corona en la Capa A, es decir, la capa mate, para lograr una fuerza de adherencia superficial de 44 dinas.

Tabla 2: Estructuras de la película multicapa

Muestra	Espesor de película (µm)	Distribución de capas A/B/C	Composición de la capa A	Composición de la capa B	Composición de la capa C	Brillo 45° (unidades)
Película comparativa 1	40	25/50/25	70 % ELITE™ NG 5401B + 30 % LDPE 611A	60 % DOWLEX™ TG 2085B + 30 % LDPE 611A + 10 % WHITE MB	80 % ELITE™ NG 5401B + 20 % LDPE 611A	46,9
Película comparativa 2	40	25/50/25	70 % MDPE 6995 + 30 % DOWLEX™ NG 2045B	60 % DOWLEX™ TG 2085B + 30 % LDPE 611A + 10 % WHITE MB	80 % ELITE™ NG 5401B + 20 % LDPE 611A	10,12
Película de la invención 1	40	25/50/25	50 % MDPE 6995 + 50 % VERSIFY™ 3200	60 % DOWLEX™ TG 2085B + 30 % LDPE 611A + 10 % WHITE MB	80 % ELITE™ NG 5401B + 20 % LDPE 611A	5,64
Película de la invención 2	40	30/40/30	50 % MDPE 6995 + 50 % VERSIFY™ 3200	60 % DOWLEX™ TG 2085B + 30 % LDPE 611A + 10 % WHITE MB	80 % ELITE™ NG 5401B + 20 % LDPE 611A	5,64

Se midió el brillo a 45° de las estructuras de película multicapa de la Tabla 2 y los resultados se presentan en la Tabla 2 anterior. Como se muestra, las dos Películas de la invención 1 y 2, que incluían una capa mate (Capa A) que comprendía polímero a base de etileno y copolímero de propileno-etileno (VERSIFY™ 3200), tuvieron valores de brillo a 45° inferiores a 10 unidades, específicamente a 5,64. Por el contrario, las dos Películas comparativas 1 y 2, que son películas que comprenden solo polímeros basados en etileno, tuvieron valores de brillo por encima de 10 unidades.

Con referencia a la Figura 1, las Películas de la invención 1 y 2 mostraron una resistencia de adherencia en caliente superior a 2,5 N/25,4 mm a 75 °C, mientras que las dos Películas comparativas 1 y 2 tuvieron una resistencia de adherencia en caliente de cero a 75 °C. Esto demuestra además que las Películas de la invención 1 y 2 tuvieron una temperatura de iniciación de la adherencia en caliente (HTIT) baja, específicamente un valor de HTIT por debajo de 70 °C, mientras que las dos Películas comparativas 1 y 2 tuvieron un valor de HTIT de al menos 75 °C. La Película comparativa 2, que incluía un comportamiento mate significativamente mejor que el de la Película comparativa 1, pero un comportamiento mate inferior con respecto a las Películas 1 y 2 de la invención, tenía un valor HTIT superior a 105 °C.

Con referencia a la Figura 2, las Películas de la invención 1 y 2 mostraron una resistencia al sellado térmico comparable a la Película comparativa 1; sin embargo, la Película comparativa 1 tuvo un comportamiento mate extremadamente bajo, es decir, un valor de brillo a 45° de 46,9 unidades. La Película comparativa 2, que mostró un mejor comportamiento mate que la Película comparativa 1, no logró el rendimiento de sellado térmico de las Películas 1 y 2 de la invención. Por ejemplo, las dos Películas de la invención 1 y 2 mostraron una resistencia al sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C, mientras que la Película comparativa 2 tuvo una resistencia al sellado térmico de cero

a 100 °C. Resumiendo, solamente las películas de la invención lograron la combinación de comportamiento mate y resistencia al sellado térmico.

Además de las estructuras de película multicapa de la Tabla 2, se prepararon otras estructuras de película multicapa ABC, que se indican en la Tabla 4 siguiente. Como se muestra en la Tabla 3 siguiente, la composición de la capa mate A en la estructura ABC de los ejemplos de la Tabla 4 varió, pero las capas B y C fueron iguales para todos los ejemplos incluidos en la Tabla 4. El procedimiento para preparar las películas de la Tabla 4 fue el mismo que el utilizado para hacer las películas de la Tabla 2 anterior.

Tabla 3: Composición de las capas B y C

Composición de la capa A	Composición de la capa B	Composición de la capa C
Composiciones incluidas en la Tabla 4	60 % DOWLEX™ TG 2085B + 30 % LDPE 203M + 10 % WHITE MB	80 % ELITE™ NG 5401B + 20 % LDPE 203M

Tabla 4: Estructuras adicionales de película multicapa

Muestra	Espesor de película (µm)	Distribución de capas A/B/C	Composición de la capa A	Brillo 45° (unidades)	¿HTIT de 70 °C o inferior?	¿Resistencia del sellado térmico > 4 N a 100 °C?
Película comparativa 3	40	25/50/25	70 % ELITE™ NG 5401B + 30 % LDPE 203 M	43,5	No	No
Película comparativa 4	40	25/50/25	70 % MDPE 6995 + 30 % DOWLEX™ NG 2045B	10,0	No	No
Película de la invención 3	40	25/50/25	50 % MDPE 6995 + 50 % VERSIFY™ 3200	5,5	No	Sí, 8,9 N
Película de la invención 4	40	25/50/25	80 % MDPE NG 6995 + 20 % VERSIFY 3200	6,8	Sí	No
Película de la invención 5	40	25/50/25	60 % MDPE NG 6995 + 40 % VERSIFY 3200	5,6	Sí	Sí, 6,7 N
Película de la invención 6	40	25/50/25	40 % MDPE NG 6995 + 60 % VERSIFY 3200	6,0	Sí	Sí, 7,9 N
Película de la invención 7	40	25/50/25	50 % MDPE NG 6995 + 50 % VERSIFY 2300	5,7	Sí	Sí, 8,4 N
Película de la invención 8	40	25/50/25	50 % VERSIFY 3200 + 50 % HDPE NG7000	5,3	Sí	Sí, 9,3 N
Película de la invención 9	40	25/50/25	40 % MDPE NG 6995B + 60 % VERSIFY 3401	6,4	Sí	Sí, 8,0 N
Película de la invención 10	40	25/50/25	20 % MDPE NG 6995B + 80 % VERSIFY 3401	7,1	Sí	Sí, 6,4 N
Película de la invención 11	40	25/50/25	40 % MDPE NG 6995B + 60 % VERSIFY 3000	5,4	No	Sí, 7,7 N

Como se muestra en la Tabla 4, las Películas comparativas 3 y 4 que no incluían copolímero de propileno-etileno produjeron valores de brillo 45° altos, de 10 unidades o mayores. Adicionalmente, los Ejemplos comparativos 3 y 4 tampoco tuvieron una temperatura de inicio de la adherencia en caliente (HTIT) adecuada, específicamente un valor de HTIT por debajo de 70 °C o una resistencia de sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C, por encima.

5 Como se muestra, las Películas de la invención 3-11, que incluían una capa mate (Capa A) que comprendía polímero a base de etileno y copolímero de propileno-etileno, tuvieron valores de brillo a 45° inferiores a 10 unidades.

Además de valores de brillo a 45° inferiores a 10 unidades, todas las películas de la invención 5-10 tuvieron un valor de HTIT por debajo de 70 °C y una resistencia de sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C. Para estas películas, esta combinación de brillo 45°, HTIT por debajo de 70 °C y la resistencia al sellado térmico se logró a través de diversos porcentajes en peso del polímero a base de etileno y el copolímero de propileno-etileno. Además, la Película de la invención 7 incluyó VERSIFY™ 2300 (índice de fusión (I₂) de 2 g/10 min) y produjo una combinación adecuada de brillo a 45°, valor de HTIT y resistencia al sellado térmico similar a las películas con VERSIFY™ 3200 y VERSIFY™ 2300, que tenían cada una valores de índice de fusión (I₂) de 8 g/10 min. Además, como se muestra en la Película de la invención 8, un polímero a base de etileno HDPE fue adecuadamente similar a varias de las otras películas que tenían MDPE.

Algunas de las películas de la invención no alcanzaron conjuntamente el valor de HTIT menor de 70 °C y una resistencia de sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C. Como se muestra adicionalmente en la Tabla 3, las Películas de la invención 3 y 11 lograron los valores de brillo deseados y una resistencia de sellado térmico de al menos 4 N/25,4 mm a 100 °C; sin embargo, las Películas de la invención 3 y 11 no alcanzaron un valor de HTIT menor de 70 °C. Por el contrario, la Película de la invención 4 logró los valores de brillo deseados y una de estas películas no logró un valor de HTIT menor de 70 °C pero no logró una resistencia al sellado térmico de al menos 4 N /25,4 mm a 100 °C.

Será evidente que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del ámbito de la descripción definida en las reivindicaciones adjuntas. Más específicamente, aunque algunos aspectos de la presente descripción se identifican en la presente memoria como preferidos o especialmente ventajosos, se contempla que la presente descripción no se limita necesariamente a estos aspectos.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende al menos una capa mate y al menos dos capas adicionales, en donde la capa mate comprende:
 - de 20 a 80 % en peso de copolímero de propileno-etileno que tiene una densidad de 0,857 a 0,895 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 2 a 25 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 2,16 kg; y
 - de 20 a 80 % en peso de polímero a base de etileno que tiene una densidad de 0,935 a 0,955 y un índice de fluidez (I_5) de 0,1 a 1,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 5,0 kg, y
 - las al menos dos capas adicionales independientemente comprenden al menos uno de poliamida, polímero a base de propileno, polímero a base de etileno, acetato de vinil-etileno (EVA), alcohol etilvinílico (EVOH), ácido etilenacrílico y anhídrido etileno maleico, en donde la película multicapa tiene un valor de brillo a 45° de menos de 10 unidades cuando se mide según la norma ASTM D-2457.
2. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde el índice de fluidez (I_2) del copolímero de propileno-etileno es de 3 a 10 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 230 °C y 2,16 kg.
3. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde al menos una de las dos capas adicionales comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,905 a 0,930 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg.
4. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde al menos una de las dos capas adicionales comprende polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,935, un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg y una distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n) de 3 a 10 determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), donde M_w es un peso molecular promedio en peso y M_n es un peso molecular promedio en número.
5. La película multicapa de las reivindicaciones 1 o 2, en donde al menos una de las dos capas adicionales comprende polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,905 a 0,930 g/cc y un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg, y polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,910 a 0,935, un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 3,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D-1238 a 190 °C y 2,16 kg, y una distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n) de 3 a 10 determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), donde M_w es un peso molecular promedio en peso, y M_n es un peso molecular promedio en número.
6. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa mate comprende de 40 a 60 % en peso de copolímero de propileno-etileno y de 40 a 60 % en peso de polímero a base de etileno.
7. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película multicapa tiene un espesor de 20 a 200 μm .
8. La película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el valor del brillo a 45° es inferior a 8 unidades cuando se mide según la norma ASTM D-2457.
9. Un artículo que comprende la película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. El artículo de la reivindicación 9, en donde el artículo es un envase flexible.

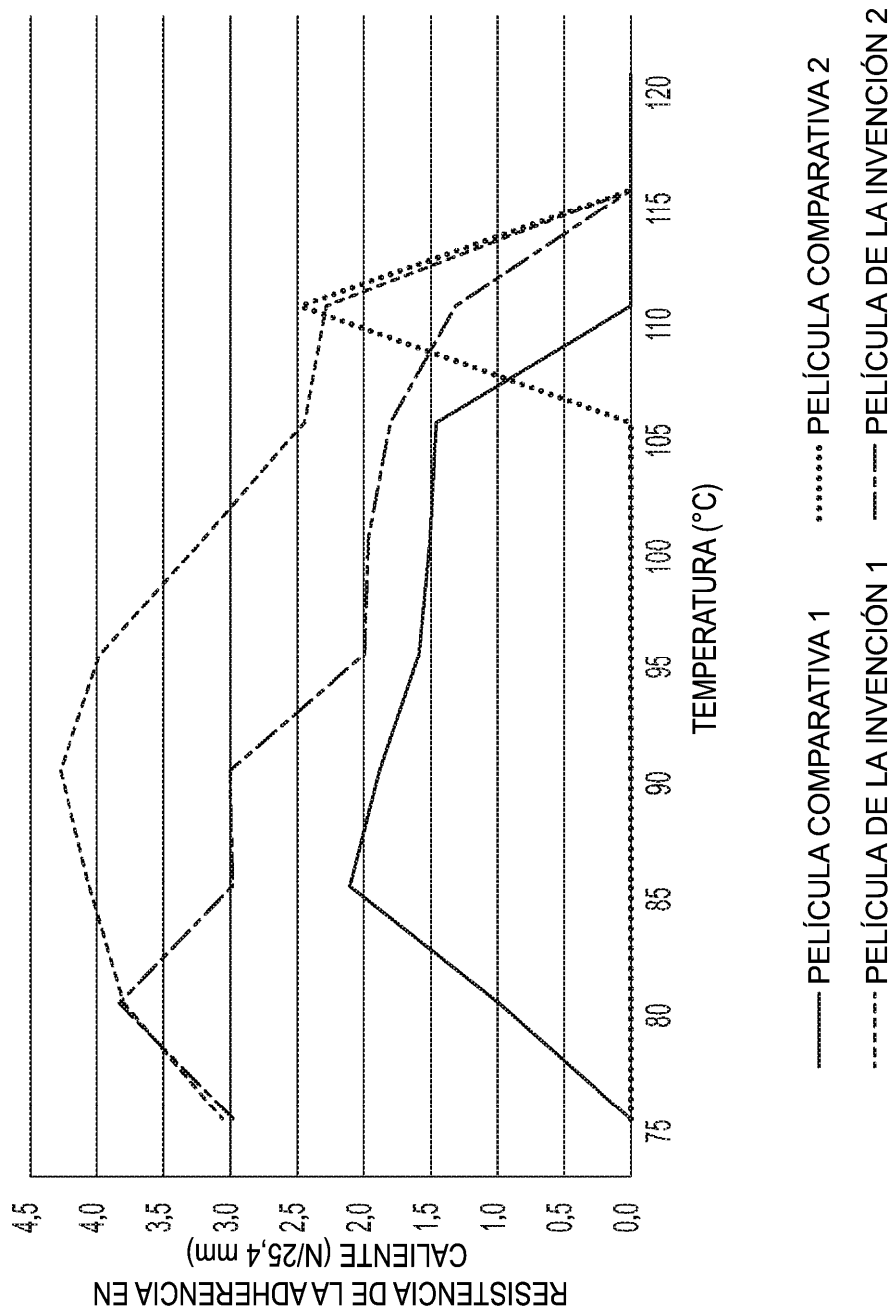


Figura 1

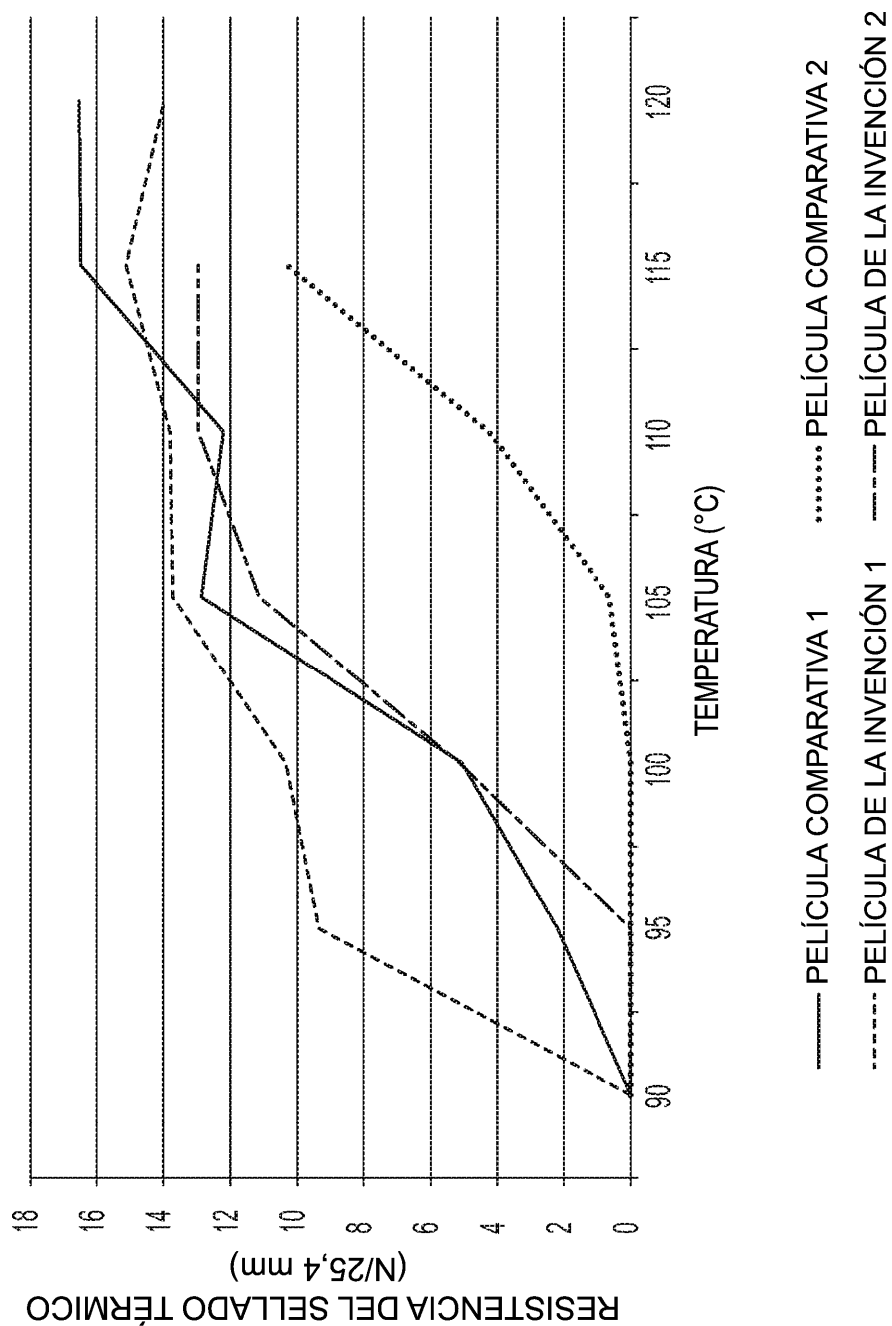


Figura 2