



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 298 289**

(51) Int. Cl.:

B65B 1/00 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01993307 .6**

(86) Fecha de presentación : **17.12.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1368229**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

(54)

Título: **Bolsa de barrera termocontraible con aditivos antibloqueo.**

(30)

Prioridad: **11.01.2001 US 758843**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

(73)

Titular/es: **Alcan Packaging Flexible France**
7, place du Chancelier Adenauer
75218 Paris Cédex 18, FR

(72)

Inventor/es: **Lind, Keith, D.;**
Eckstein, John;
Blemberg, Robert, J.;
Kaas, Roger, L. y
Walbrun, George, H.

(74)

Agente: **Ungría López, Javier**

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

Bolsa de barrera termocontraible con aditivos antibloqueo.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a una bolsa de barrera termocontraible de cinco capas en la que puede estar presente independientemente un aditivo antibloqueo en las capas 1, 2, 4 y 5. Estas estructuras de película termocontraíbles son útiles para el envasado de carnes.

Los materiales poliméricos pueden tener muchas aplicaciones en estructuras de envasado. Se utilizan como películas, láminas, tapas, saquillos, tubos y bolsas. Estos materiales poliméricos se pueden emplear como una capa simple o como una o más capas de una estructura. Desgraciadamente, existen innumerables materiales poliméricos disponibles. Por otra parte, los proveedores de resinas con frecuencia tienen la tendencia a reivindicar muchas más aplicaciones para un producto que las que son realmente adecuadas para el producto. Adicionalmente, a la vista de las aplicaciones especializadas y los problemas de procesamiento con los que se topa a pesar de lo que reivindican los proveedores, las personas especializadas en este campo no pueden afirmar si una resina en particular será adecuada o no para una aplicación a no ser que se la someta a prueba. Sin embargo, por distintas razones, frecuentemente existen inconvenientes en el uso de muchos de estos materiales poliméricos. Por ejemplo, el alcohol etilénico vinílico es un material de barrera al oxígeno excelente para su uso en el envasado de productos alimenticios. No obstante, este material polimérico puede quedar afectado por la humedad presente en la atmósfera o el producto envasado. Como resultado, con frecuencia se observa que algunos materiales poliméricos son mejores que otros para ciertas aplicaciones.

Un área en la que existe la necesidad de contar con resinas en aplicaciones para película es el área de las películas termocontraíbles. Las películas poliméricas termocontraíbles se utilizan comúnmente en el envasado de carnes, en particular, cortes de carnes primales y otras piezas grandes de carne. Si bien la presente descripción detallará el uso de películas para el envasado de carne y productos derivados de la carne, se debe entender que estas películas también son adecuadas para envasar muchos otros productos, entre los que se incluyen tanto productos alimenticios como productos no alimenticios.

Algunas de las películas que abarca la presente invención están previstas para su uso por parte de los envasadores de carnes en la forma de bolsas termocontraíbles con un extremo abierto, cerrándose y sellándose las bolsas tras la inserción de la carne. Una vez insertado el producto, se suele evacuar el aire del envase y se cierra el extremo abierto de la bolsa. Los métodos adecuados para cerrar la bolsa incluyen termosellado, grapas de metal, adhesivos etc. Se aplica calor a la bolsa una vez que se ha completado el sellado para iniciar la contracción de la bolsa alrededor de la carne.

En un procesamiento posterior de la carne, se puede abrir la bolsa y sacar la carne para cortarla posteriormente en cortes para el usuario, como por ejemplo cortes para la venta al por menor o para uso institucional.

Las bolsas contraíbles adecuadas deben satisfacer una serie de criterios. Muchos usuarios de las bolsas buscan que una bolsa sea capaz de sobrevivir al proceso físico del relleno, evacuación, sellado y termocontracción. Por ejemplo, durante el proceso de contracción, es posible que la película sufra gran cantidad de tensión debido a los rebordes punzantes de los huesos de la carne. Asimismo, la bolsa ha de tener una resistencia suficiente para sobrevivir al manejo del material que supone el traslado de grandes cortes de carne, que pueden pesar hasta 22,6 kg (cincuenta libras) o más, a lo largo del sistema de distribución.

Dado que muchos productos alimenticios, incluyendo la carne, se deterioran en presencia de oxígeno y/o agua, es deseable que estas bolsas tengan una barrera para prevenir la infusión de gases negativos y/o la pérdida o adición de humedad.

El envasado convencional para muchos productos ha consistido frecuentemente en películas de varias capas que comprenden al menos tres capas. Dichas películas de varias capas están provistas normalmente de al menos una capa núcleo de un material de barrera al oxígeno, como por ejemplo un copolímero de cloruro de vinilideno, alcohol etilénico vinílico, nilón o una hoja de metal, preferiblemente aluminio. En las bolsas para carne termocontraíbles se utilizan por ejemplo de forma general copolímeros de cloruro de vinilideno. El copolímero del cloruro de vinilideno puede consistir por ejemplo en un copolímero con cloruro de vinilo o acrilato de metilo. En los tubos dispensadores colapsables se utilizan generalmente una o más capas de hoja. Las capas de hoja además de proporcionar una barrera al oxígeno también proporcionan al tubo dispensador un "pliegue permanente" (deadfold), es decir la propiedad de un tubo dispensador colapsable de permanecer colapsado una vez que se ha aplastado sin volver a su forma anterior.

Las capas exteriores de las películas utilizadas en el envasado de productos alimenticios pueden consistir en cualquier material polimérico, como por ejemplo polietileno de baja densidad lineal, polietileno de baja densidad, ionómeros incluyendo ionómeros de sodio y de zinc, como Surlyn®. En las bolsas contraíbles convencionales, las capas exteriores consisten generalmente en polietileno de baja densidad lineal o mezclas de ellos. En la patente EE.UU. N° 4.457.960 para Newsome, cuyas descripciones se incorporan en el presente documento como referencia, se describen capas exteriores adecuadas para bolsas para carne.

En la patente estadounidense N° 4.894.107 para Tse y cols., comúnmente asignada a la American National Can se describen nuevas películas y procesos para su fabricación. Dichas películas se caracterizan por tener una primera y una segunda capa cuyas composiciones tienen una significativa fracción de etileno-acetato de vinilo (EVA). Se dispone una tercera capa de copolímero de cloruro de vinilideno (VDC-CP) entre las capas primera y segunda. La composición de al menos una de las capas primera y segunda consiste en una mezcla de 10% en peso a 90% en peso de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y de 90% a 10% de EVA. Estas películas poliméricas son útiles como películas poliméricas termocontraíbles. La película puede estar orientada o no orientada. Las películas orientadas pueden estar reticuladas opcionalmente.

Si bien las películas convencionales han sido adecuadas para muchas aplicaciones, se ha observado que existe la necesidad de contar con películas que sean más fuertes y más fáciles de procesar que las películas convencionales. En las bolsas de carne, existe la necesidad de contar con películas y bolsas que tengan una tenacidad y capacidad de sellado superiores, así como la capacidad de experimentar reticulación sin un deterioro indebido.

Por consiguiente uno de los objetos de la presente invención consiste en proporcionar mejores estructuras, incluyendo películas de una sola capa y de varias capas, láminas, tapas, saquillos, tubos y bolsas. En particular, estructuras para su uso en bolsas contraíbles siendo las bolsas contraíbles capaces de soportar las tensiones de producción y los procesos de contracción.

Compendio de la invención

Las estructuras de la presente invención pueden ser películas de una sola capa o varias capas, láminas, tapas, saquillos, contenedores, tubos y bolsas, conteniendo al menos una de las capas un polímero, normalmente un copolímero, formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único como metaloceno. Entre los ejemplos de polímero se incluyen polímeros de etileno y propileno y copolímeros de los mismos. Un copolímero preferible es un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo la alfa olefina una longitud de cadena de carbonos de C₃-C₂₀. Las estructuras de la presente invención pueden incluir también mezclas de polímeros y copolímeros formados por reacción de polimerización con un catalizador de sitio único o mezclas de un polímero y un copolímero formado a través de una reacción de polimerización con un catalizador de sitio único y otro material polimérico. Entre los ejemplos de polímeros adecuados para la mezcla se incluyen polietileno de densidad alta y media (HDPE, MDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE) o polietileno de densidad muy baja (VLDPE) y ionómeros, como Surlyn®. Los polímeros obtenidos a partir de un catalizador de sitio único preferiblemente catalizadores de metaloceno, proporcionan una mayor resistencia, en particular, de sellado, explotado, impacto y punzamiento, así como unas mejores características ópticas y velocidades de fabricación/sellado de bolsas más rápidas.

La presente invención también puede consistir en una estructura de varias capas de al menos tres capas en la que la capa núcleo es una capa barrera. En un modo de realización de la presente invención, puede haber una primera capa exterior de un polímero o copolímero de etileno o propileno formada a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único, una capa barrera y una segunda capa exterior de un material polimérico. La segunda capa exterior puede consistir en un polímero o copolímero de etileno o propileno formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único o una capa de otro material polimérico, como por ejemplo polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultra baja, polietileno de baja densidad, etileno acetato de vinilo, un ionómero o mezclas de ellos. La primera capa exterior también puede consistir en una mezcla del copolímero de etileno con otro material polimérico adecuado tal como se ha descrito anteriormente. Un polímero preferible formado por un catalizador de sitio único es un copolímero de etileno y una alfa olefina como 1-octeno. Se pueden interponer capas adicionales como, por ejemplo, capas adhesivas u otras capas poliméricas en la estructura entre una o ambas capas exteriores o encima de una o ambas capas exteriores. La estructura de la presente invención puede orientarse o bien uniaxialmente o bien biaxialmente y reticularse a través de un medio adecuado, como por ejemplo irradiación o reticulación química.

Breve descripción de los gráficos

La figura 1 es una vista lateral de una estructura de tres capas de la presente invención.

La figura 2 es una vista lateral de una película de cinco capas de la presente invención.

Las figuras 3-6 son ejemplos de la estructura de catalizadores de metaloceno que podrían utilizarse en la polimerización del polímero utilizado en las estructuras de la presente invención.

Breve descripción de la invención

Las estructuras de la presente invención incluyen películas, láminas tapas, saquillos, contenedores, tubos y bolsas. Dichas estructuras pueden tener una estructura de una capa sola o de varias capas. Las estructuras comprenden

polímeros que han sido polimerizados en presencia de un catalizador de sitio único, como metalloceno. Un metalloceno es una molécula órgano-metálica compleja que contiene típicamente zirconio o titanio con un par de moléculas de alquilo cíclicas. Más específicamente, los catalizadores de metalloceno son normalmente compuestos con dos anillos de ciclopentadieno fijados en el metal. Estos catalizadores se utilizan frecuentemente con aluminóxanos como co-catalizador o un activador, siendo un aluminóxano adecuado metaluminóxano (MAO). Además de titanio, se pueden utilizar zirconio y hafnio como metal al que se une ciclopentadieno. Los metallocenos alternativos pueden incluir metales de transición del grupo IVA, VA y VIA con dos anillos de ciclopentadieno. Asimismo, los anillos de mono-ciclopentadieno o amidas de sililo pueden estar en el metalloceno alternativamente en lugar de dos ciclopentadienos. Otros metales a los que puede estar unido el ciclopentadieno pueden incluir los metales de la serie de los lantánidos. Las figuras 3, 4, 5 y 6 presentan metallocenos representativos que son catalizadores de sitio único adecuados.

Si bien no se entiende completamente el mecanismo de reacción, se cree que el metalloceno, catalizador de sitio único, confina la reacción de copolimerización a un solo sitio en todo el polímero controlando así la ubicación del comonomero y la longitud y ramificación de la cadena lateral. Los copolímeros formados a partir de los catalizadores de sitio único de metalloceno son productos muy esterorregulares con una estrecha distribución del peso molecular. Los metallocenos se pueden utilizar para polimerizar etileno, propileno, monómeros etilénicos y acetilénicos, dienos y monóxido de carbono. Los comonomeros con etileno y propileno incluyen estireno, estireno sustituido y 1,4-hexadieno. Los catalizadores de sitio único de metalloceno son capaces de producir polímeros isotácticos y polímeros sindiotácticos, v.g. polímeros en los que las ramificaciones cristalinas se alternan regularmente en ambos lados del esqueleto del polímero. Existen dos tipos generales de reacciones de catalizador de sitio único. Las primeras son las reacciones de catalizadores estereoselectivas que han sido desarrolladas por Exxon y Dow y que se utilizan para obtener resinas Exact de Exxon y resinas de tecnología de catalizador de geometría limitada de Dow (CGCT). Ver las figuras 3 y 4. El segundo tipo de reacciones consiste en las de catalizadores estereoselectivos desarrolladas por Hoechst y Fina para polimerización estereoespecífica, en particular, de polipropileno y otras olefinas como 1-butenio y 4-metil-1-penteno. Ver. v.g., Figuras 5 y 6.

Las alfa olefinas de etileno polimerizadas con un catalizador de sitio único tiene una baja cristalinidad y una densidad que oscila entre 0,854 y 0,97 gm/cc. Si bien este intervalo de densidad es similar al de los polímeros de etileno convencionales, es decir, LDPE, LLDPE y ULDPE, los polímeros de las estructuras de la presente invención tienen una estrecha distribución del peso molecular y ramificación homogénea. La distribución del peso molecular (MWD) de los polímeros preferibles puede representarse a través de la fórmula:

$$MWD = M_w/M_n = < 2,5$$

Por otra parte, la capacidad de procesamiento en fundido de estos polímeros (I_{10}/I_2) tiene un intervalo de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 12 mientras que los polímeros homogéneos convencionales son generalmente menos de 6,5 a un MWD de 2. La tensión de fundido de estos polímeros se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 3,5 gramos.

La MWD de estos polímeros puede determinarse utilizando GPC 150 de Water, a 140°C, con columnas lineales (103₆ A-10₆A₀) de Polymer Labs y un detector refractómetro diferencial. La comparación de la MWD de yb oilñuneri CGCT de densidad 0,920, 1 MI, con la de LLDPE convencional de 0,920 de densidad ilustra la muy estrecha MWD de los polímeros CGCT que tienen normalmente una M_w/M_n de aproximadamente 2 en comparación con 3 o superior para LLDPE.

Un copolímero de etileno preferible es un copolímero de etileno y una alfa olefina de C₃ a C₂₀. Un copolímero preferible es un copolímero de etilen octeno de módulo bajo vendido por Dow. Dicho copolímero se forma a través de tecnología de catalizador de geometría limitada de Dow en la que se utiliza un catalizador de sitio único como, por ejemplo, complejos de ciclo-pentadienil titanio. Según mejor se entiende, los catalizadores de geometría limitada de Dow se basan en metales de transición del grupo IV que están unidos covalentemente a un grupo monociclopentadienilo unido por puente con un heteroátomo. El ángulo de unión entre el grupo monociclopentadienilo, el centro titanio y el heteroátomo es inferior a 115°. Cuando está presente la alfa olefina en el copolímero en el intervalo de aproximadamente 10 a 20% en peso, estos copolímeros se denominan plastómeros. Cuando el porcentaje de alfa olefina es superior a 20% estos copolímeros se denominan elastómeros. El copolímero de etilen octeno preferible tiene el comonomero octeno presente en una cantidad inferior a 25%. Los ejemplos de copolímeros de etilen octeno de Dow tienen las siguientes propiedades físicas.

ES 2 298 289 T3

DENSIDAD g/cc	DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR RESISTENCIA	INDICE DE FUNDIDO	RELACIÓN DE FLUJO DE FUNDIDO	FUNDIDO
0,920	1,97	1,0	9,5	
	1,89			
0,910	1,90	1,0	7,9	
	1,68			
0,902	2,10	1,0	7,6	
	1,68			

La distribución del peso molecular se define como la relación entre el peso molecular de peso medio y el peso molecular de media en número. Cuanto más baja es la cifra, más estrecha es la distribución del peso molecular. La relación de flujo de fundido se define como la relación entre el índice de fundido, según las pruebas, con una carga de 10 kg y el índice de fundido con una carga de 2,168 kg. Cuanto más alta es la relación, más procesable es el material. La resistencia de fundido se define como la tensión de fundido medida en gramos. Cuanto más alto es el número, mayor es la resistencia de fundido. Otras resinas adecuadas son las resinas Exact distribuidas en el comercio por Exxon. Dichas resinas tienen las siguientes características.

PROPIEDADES TÍPICAS DE POLIETILENOS DE CALIDAD MÉDIDA EXACT VALOR SEGÚN CALIDAD

PROPIEDAD	4028	4022	4021	4023	4024	4027
Índice de fundido (D1238)*	10	6	22	35	3,8	4
Densidad, g/cc (D-1505)	0,880	0,890	0,885	0,882	0,885	0,895
Dureza (D-2240)						
Shore A	78	84	84	80	83	89
Shore D	29	35	36	27	35	39
Resistencia a la tracción a la rotura, p.s.i. (D-638)	2220	1700	3260	620	2840	2200
Elongación a la tracción a la rotura, % (D-638)	>800	>800	>800	>800	>800	>800
Impacto de tracción pies-libra ² (D-1822)	145	130	350	300	280	340
Módulo de flexión, p.s.i. (D-790)	5040	4930	3980	4180	3100	7230
Punto de reblandecimiento Vicat °F (D-1525)	138	168	158	158	138	181

(1 psi = 55,71 mmHg; °C = °F-32 x 5/9)

(1 pie = 0,3 metros; 1 libra = 0,45 kg)

ES 2 298 289 T3

La estructura de la presente invención está comprendida por un polímero o copolímero de etileno, propileno o estireno formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único, preferiblemente metaloceno. El etileno puede copolimerizarse con un monómero adecuado como, por ejemplo, una alfa olefina de C₃-C₂₀, incluyendo propilen buteno-2, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Un comonómero preferible es 1-octeno. El copolímero de etileno alfa olefina preferible de la presente invención tiene una densidad dentro del intervalo de 0,880 gm/cm a aproximadamente 0,920 gm/cc, más preferiblemente un intervalo de 0,890 gm/cc a aproximadamente 0,915 gm/cc, siendo sobre todo preferible un intervalo de aproximadamente 0,900 gm/cc a aproximadamente 0,912 gm/cc.

En la figura 1, se muestra una sección transversal de una estructura co-extruida de tres capas. La capa 14 es una capa núcleo que puede consistir en una capa barrera que reduce al mínimo la transmisión de oxígeno a través de la estructura. Los materiales barrera preferibles son copolímeros de policloruro de vinilideno, como por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo o un acrilato de alquilo como acrilato de metilo. Otros materiales barrera preferibles incluyen alcohol etilénico, nilón o una hoja de metal como aluminio. La capa 14 puede consistir también en un copolímero de etileno y estireno formado utilizando un catalizador de sitio único en la reacción de polimerización. Por otra parte, la capa 14 también puede consistir en un poliestireno formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único. Uno de dichos poliestirenos es el poliestireno sindiotáctico cristalino distribuido en el comercio por Idemitsu PetroChemical Co., Tokio, Japón.

A los lados opuestos de la capa núcleo 14 de la figura 1 se encuentran las capas 12 y 16. Al menos una de estas capas 12 es un polímero formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único. La capa que queda 16 puede consistir en cualquier material polimérico adecuado o en mezclas de materiales como poliéster, co-poliéster, poliamida, policarbonato, polipropileno, copolímero de propileno-etileno, copolímero de etileno-propileno, combinaciones de polipropileno y copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno de densidad ultra baja, polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, copolímeros de polietileno de baja densidad lineal, copolímero de polietileno de densidad media lineal, copolímero de polietileno de alta densidad lineal, ionómero, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo o copolímero de etileno-ácido metacrílico.

En un modo de realización alternativo, la capa 12 puede consistir en una mezcla de un polímero formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único y un material polimérico adecuado tal como se ha identificado en relación con la descripción de la capa 16 anteriormente.

Tal como se puede apreciar en la figura 2, la estructura puede incluir también modos de realización que tienen una cuarta capa 28 sobre la primera capa 22 y una quinta capa polimérica 30 sobre la tercera capa 26. La composición de la cuarta capa 28 puede seleccionarse del mismo grupo de materiales del que se selecciona la composición de la primera capa 12 o la tercera capa 16, y la quinta capa 30 puede tener la misma composición que la primera capa 22 o la tercera capa 26.

En un modo de realización alternativo de la figura 2, la estructura de la quinta capa puede tener una primera capa 28 similar en composición a la capa 12 de la figura 1, es decir, la película puede tener una primera capa de un polímero formado a través de una reacción de polimerización con un catalizador de sitio único o mezclas de los mismos con otro material polimérico adecuado. Una de las capas o ambas capas de las capas segunda 22 y cuarta 26 puede ser una capa adhesiva.

La composición de las capas adhesivas 22 y 26 se selecciona por su capacidad para unir la capa núcleo o barrera 24 a las capas superficiales 28 y 30. Existen diversos polímeros adhesivos extruibles muy conocidos que se adhieren bien a la capa núcleo o barrera 24. Por lo tanto, si por ejemplo, si la capa 30 consiste en polipropileno, se selecciona deseablemente un polímero adhesivo a base de polipropileno para la capa 26. Entre los ejemplos de dichos adhesivos se incluyen polímeros extruibles distribuidos en el comercio con las designaciones comerciales Admer QF-500, QF550, de QF-551 de Mitsui Petrochemical Company, o Exxon 5610A2.

Si la composición de la capa 23 o 30 es un polímero o copolímero a base de etileno, preferiblemente, se selecciona un polímero adhesivo a base de etileno para la capa 22, incluyendo homopolímeros y copolímeros de etileno. Dicha composición adhesiva preferible es un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) que contiene hasta 25% a 30% en peso de acetato de vinilo. Se conocen también otros homopolímeros y copolímeros a base de etileno, modificados para potenciar las propiedades de adherencia, por ejemplo, con las marcas comerciales Bynel y Plexar. Los polímeros base típicos para estos adhesivos extruibles son el polietileno LLDPE y los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Dichos polímeros adhesivos, incluyendo los polímeros a base de polipropileno, se modifican típicamente con grupos carboxilo como anhídrido. Asimismo, como adhesivos aceptables se incluyen los copolímeros de etileno-acrilato de metilo (EMA).

Pueden estar presentes en las estructuras de la presente invención otras capas adicionales. Por ejemplo, la presente invención contempla 4, 6, 7 y 8 capas, así como un número superior, en la película de la presente invención, pudiendo estar presentes también combinaciones diferentes de estructuras de capas. Por ejemplo, puede haber más de una capa barrera, es decir, dos capas de copolímeros de policloruro de vinilideno, dos capas de hoja o dos capas de alcohol etilénico (EVOH) o nilón. Alternativamente, puede consistir en una capa de EVOH y una capa de copolímero de policloruro de vinilideno o una poliamida o un poliestireno y otras combinaciones de los materiales núcleo. Las

capas adicionales de la presente invención también abarcan más de un polímero formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único. Los polímeros pueden consistir en una capa en solitario o en la forma de una mezcla. Los polímeros adecuados para la mezcla con un polímero de etileno formado en una reacción de polimerización con un catalizador de sitio único incluyen otros polímeros de etileno formados en una
 5 reacción de polimerización con un catalizador de sitio único, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), EVA, ionómeros, copolímeros de etileno, etileno-acrilato de metilo (EMA), etileno ácido acrílico (EAA), etileno-ácido metacrílico (EMAA), polipropileno (PP), etileno-acrilato de butilo normal (ENBA), copolímeros de etileno-propileno (PPE). Entre los polímeros adecuados para la mezcla con un polímero de propileno formado en una reacción de polimerización con un catalizador de sitio único
 10 se incluyen copolímeros de etileno propileno.

Las mezclas preferibles en las que se utilizan EVA's son aquellas que tienen un contenido en acetato de vinilo (VA) más bajo ya que tienden a producir capas EVA que tienen una mejor resistencia al calor. Los EVA que tienen un contenido VA más alto tienden a producir capas EVA que tienen una mayor adherencia por ejemplo a la capa de
 15 copolímero de cloruro de vinilideno. Los EVA que tienen virtualmente cualquier cantidad de VA tendrán una mejor adherencia a la capa de copolímero de cloruro de vinilideno que el homopolímero de etileno. No obstante, se considera deseable una buena adherencia entre las capas en la invención y, por consiguiente, por lo general se realizan etapas para mejorar la adherencia cuando se topa con un efecto negativo inaceptable. Por lo tanto, es preferible un contenido en VA más alto, en el intervalo de 6% a 12% de acetato de vinilo, siendo también preferible un índice de fundido de menos de 1. Si bien aquí se muestran las cantidades de mezcla en porcentaje en peso, el contenido en VA es un porcentaje molar. Los EVA especialmente preferibles tienen un contenido en VA de 7% a 9% y un índice de fundido de 0,2 a 0,8. Las mezclas de EVA para formar el componente EVA de las capas 16 y 18 son aceptables.

Las estructuras preferibles de la invención están representados por una película polimérica de varias capas que
 25 tiene cinco capas, estando compuesta una de las cinco capas por cloruro de vinilideno-acrilato de vinilo.

En un modo de realización preferible de la presente invención, la película de polímero de varias capas comprende una primera capa, comprendiendo la composición de la primera capa una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo; un polietileno de baja densidad lineal; un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo; y un aditivo de
 30 deslizamiento; una segunda capa, comprendiendo la composición de dicha segunda capa etileno-acetato de vinilo y teniendo dichas primera y segunda capa dos superficies; una tercera capa, comprendiendo la composición de dicha tercera capa cloruro de vinilideno-acrilato de metilo, y estando dispuesta dicha tercera capa entre dichas capas primera y segunda; una cuarta capa, consistiendo la composición de dicha cuarta capa en lo mismo que la primera capa, adhiriéndose dicha cuarta capa a dicha primera capa en la superficie opuesta a la de dicha tercera capa, y una quinta
 35 capa, comprendiendo la composición de dicha quinta capa en una mezcla de polietileno de baja densidad lineal y un polietileno de baja densidad, adhiriéndose la quinta capa a dichas segunda capa en la superficie opuesta a la de dicha tercera capa.

En otro modo de realización preferible más de la invención, la primera capa de la película polimérica de varias
 40 capas consiste en una mezcla de un 80% en peso de copolímero de etileno - acetato de vinilo, 10% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,65% en peso de un segundo copolímero de etileno acetato de vinilo; y 0,35% en peso de agente de deslizamiento.

La segunda capa de la película polimérica de cinco capas múltiple es 100% en peso de copolímero de etileno-
 45 acetato de vinilo.

La tercera capa de la película polimérica múltiple consiste en 98,1% en peso de cloruro de vinilideno - acrilato de metilo y 1,9% en peso de aditivos.

La cuarta capa de la película polimérica de varias capas consiste en una mezcla de 80% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo; 10% en peso de un polietileno de baja densidad lineal; 9,65% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo; y 0,35% en peso de aditivo de deslizamiento.

La quinta capa de la película polimérica de cinco capas múltiple consiste en una mezcla de 90% en peso de
 55 polietileno de baja densidad lineal y 10% en peso de polietileno de baja densidad

En un modo de realización preferible de la presente invención, la película de polímero de varias capas comprende una primera capa, comprendiendo la composición de dicha primera capa una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno de baja densidad lineal; un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo y un aditivo de
 60 deslizamiento; una segunda capa, comprendiendo la composición de dicha segunda capa un copolímero de etileno-acetato de vinilo y teniendo dos superficies dichas capas primera y segunda; una tercera capa, comprendiendo la composición de dicha tercera capa un copolímero de cloruro de vinilideno -acrilato de metilo, y estando dispuesta dicha tercera capa entre dichas capas primera y segunda; una cuarta capa, consistiendo la composición de dicha cuarta capa en lo mismo que dicha primera capa, adhiriéndose dicha cuarta capa a dicha primera capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa; y una quinta capa, comprendiendo la composición de dicha quinta capa una mezcla de
 65 polietileno de baja densidad lineal y polietileno de baja densidad, adhiriéndose dicha quinta capa a dicha segunda capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa y pudiendo estar presente opcionalmente e independientemente un aditivo antibloqueo y un aditivo deslizante en las capas 1, 2, 4 y 5, y pudiendo consistir dicho agente antibloqueo

ES 2 298 289 T3

en una mezcla de dos o más aditivos antibloqueo y estando presente ambos aditivos deslizante y antibloqueo, en una proporción de aproximadamente 0,1% a 10% en función del peso total de la capa.

En un modo de realización más de la presente invención, la película de polímero de varias capas comprende una primera capa, comprendiendo la composición de dicha primera capa una mezcla de 80% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 10% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,65% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo; y 0,35% en peso de un aditivo deslizante; una segunda capa, consistiendo la composición de dicha segunda capa en 100% de copolímero de etileno-acetato de vinilo y teniendo dichas capas primera y segunda dos superficies; una tercera capa, comprendiendo la composición de dicha tercera capa 100% de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo (96,5% en peso de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo y 3,5% en peso de auxiliares de proceso) y estando dispuesta dicha tercera capa entre dichas capas primera y segunda capa; una cuarta capa, siendo la composición de dicha cuarta capa la misma que la de la primera capa, adhiriéndose dicha cuarta capa a dicha tercera capa en la superficie opuesta a la de dicha tercera capa; y comprendiendo dicha cuarta capa además un aditivo antibloqueo, pudiendo consistir dicho aditivo antibloqueo en dos o más aditivos antibloqueo y estando presentes dichos aditivos deslizantes y antibloqueo en una proporción de aproximadamente 0,1% a 10% en función del peso total de la capa; y una quinta capa, comprendiendo la composición de dicha quinta capa en una mezcla de 90% de polietileno de baja densidad lineal y 10% en peso de polietileno de baja densidad, adhiriéndose dicha quinta capa a dicha segunda capa en la superficie opuesta a la de dicha tercera capa.

En los modos de realización preferibles de la presente invención, el aditivo anti-bloqueo se selecciona entre Ampacet 7012124 o Ampacet 10579, que son productos de Ampacet Corporation, Mount Vernon, Nueva York. Los aditivos anti-bloqueo pueden estar presentes en la estructura de película como un aditivo anti-bloqueo único o como una mezcla de aditivos anti-bloqueo.

En los modos de realización preferibles de la presente invención, la composición de dicha cuarta capa comprende 77,60% en peso de copolímero de etileno -acetato de vinilo, 9,7% en peso de polietileno de baja densidad lineal, 9,36% en peso de un segundo copolímero de etileno acetato de vinilo, 0,34% en peso de aditivo deslizante, 1,0% en peso de un aditivo antibloqueo y 2% en peso de auxiliares de proceso. Entre los ejemplos de resinas de etileno-acetato de vinilo adecuadas para la puesta en práctica de la presente invención se incluyen ESCORENE® (ID-318) y ESCORENE® (LD-712) de Exxon Chemical.

ESCORENE® LD-318 es una resina de película de 9,0% de copolímero de acetato de vinilo. Esta resina presenta las siguientes propiedades:

Propiedades de resina	Método ASTM	Unidades (SI)	Valor típico ²
Indice de fundido	Método Exxon	g/10 min.	2,0
Densidad	Método Exxon	g/cm ³	0,930
Acetato de vinilo	Método Exxon	% en peso	9,0
Punto de fusión	Método Exxon	°F (°C)	210 (99)

ESCORENE® LD-712 es una resina de película 10,0% copolímero de acetato de vinilo. Esta resina tiene las siguientes propiedades:

Propiedades de resina	Método ASTM	Unidades (SI)	Valor típico ²
Indice de fundido	Método Exxon	g/10 min.	0,35
Densidad	Método Exxon	g/cm ³	0,931
Acetato de vinilo	Método Exxon	% en peso	10
Punto de fusión	Método Exxon	°F (°C)	207 (97)

ESCORENE® LD-318 es adecuado para un 9,65% de EVA de las capas una y cuarta y ESCORENE® LD-712 es adecuado para el resto de etileno acetato de vinilo de las capas una, dos y cuatro.

ES 2 298 289 T3

Como ejemplo de resina de polietileno de baja densidad lineal adecuada para la puesta en práctica de la presente invención se menciona DOWLEX® 2267A y DOWLEX® 2247A de Dow Chemical Company.

DOWLEX® 2267A presenta las siguientes propiedades:

Propiedades físicas	Método ASTM	Valores ⁽¹⁾ Inglés (SI)
Propiedades resina		
Índice fundido, gm/10 min	D 1238	0,85
Densidad, gm/cc	D 792	0,917
Punto reblandecimiento Vicat, °F (°C)	D 1525	208 (98)

DOWLEX® 2247 presenta las siguientes propiedades:

Propiedades físicas	Método ASTM	Valores ⁽¹⁾ Inglés (SI)
Propiedades resina		
Índice fundido, gm/10 min	D 1238	2,3
Densidad, gm/cc	D 792	0,917
Punto reblandecimiento Vicat, °F (°C)	D 1525	210 (99)

Alternativamente, se puede utilizar también la resina de polietileno de baja densidad lineal EXCEED® 363C32 de Exxon en la estructura de la presente invención. EXCEED® 363C32 presenta las siguientes propiedades:

Propiedades de resina ¹	Unidades (SI)	Valor típico ³
Índice de fundido	g/10 min	2,5
Densidad	g/cm ³	0,917
Punto de fusión	°F (°C)	239 (115)

En el modo de realización preferible de la presente invención, como ejemplo de la resina de polietileno de baja densidad adecuada para la puesta en práctica de la presente invención se puede mencionar PETROTHENE® NA-204-000 de Equistar Chemicals, L.P. PETROTHENE® presenta las siguientes propiedades:

Propiedades de resina ¹	Valor	Unidades (SI)	Método de ensayo ASTM
Índice de fundido	0,918	g/10 min	D 1505
Densidad	7,0	g/cm ³	D 1238
Punto de fusión	106,5	°F (°C)	

El polímero de copolímero de policloruro de vinilideno acrilato de metilo de la presente invención contiene entre 3 por ciento en moles y 20 por ciento en moles de acrilato de metilo. Estos copolímeros más preferibles tienen de 6 a 12 por ciento en moles de acrilato de metilo. Los aditivos utilizados típicamente con los copolímeros de cloruro de vinilideno pueden utilizarse en las cantidades convencionales, conocidas entre las personas especializadas en este campo. Entre los ejemplos de dichos aditivos se incluyen etileno-acetato de vinilo, sebacato de dibutilo, óxido de magnesio, estearamida y aceite de soja epoxidado.

El agente deslizante es un aditivo del coeficiente de fricción que se selecciona entre erucamida y otras amidas de ácido graso.

La estructura de la presente invención se puede formar a través de cualquier proceso convencional. Entre dichos procesos se incluyen extrusión, co-extrusión, recubrimiento por extrusión, estratificado por extrusión, estratificado adhesivo y similares, así como combinaciones de estos procesos. El proceso o procesos específicos para la obtención de una película determinada que no esté ni orientada ni reticulada pueden ser seleccionados por las personas especializadas en este campo una vez determinada la estructura deseada y las composiciones.

Cuando la estructura de la presente invención es una película, puede orientarse también la película uniaxial o biaxialmente. La orientación se puede realizar también a través de un proceso convencional para formar películas de varias capas. Un proceso preferible incluye las etapas de co-extrusión de las capas que se van a orientar, seguido de la orientación en uno de los procesos convencionales, como por ejemplo orientación tubular por soplado u orientación por estirado en forma de una lámina continua, siendo ambos procesos de orientación molecular. La descripción de la técnica de burbuja doble en Pahike, patente EE.UU. 3.456.044 es adecuada para su uso en la producción de la película de la presente invención. Se pueden formar también películas a través de un proceso tubular de enfriado con agua. En este proceso, se puede extruir la película en dirección descendente como un tubo formado mediante una boquilla anular, y llevarse hasta un tanque de enfriado con agua, generalmente, una cascada de agua sobre la superficie exterior que proporcione un enfriado inicial. Se separa la cinta plana del baño de enfriado, se vuelve a calentar (normalmente en un segundo baño con agua) hasta su temperatura de orientación, se estira en la dirección de la máquina, entre dos juegos de rodillos que giran de manera que establecen una diferencial de velocidad lineal entre ellos, y se orientan simultáneamente en dirección transversal o contraria a la máquina a medida que se infla la burbuja atrapada entre la luz de los rodillos. De acuerdo con la práctica convencional, normalmente, se enfriará la película con el aire de la zona de orientación.

La película de la presente invención puede orientarse también y/o reticularse. La primera etapa consiste en la formación de una película de varias capas. La formación de la película de varias capas, se lleva a cabo normalmente de la forma más sencilla por co-extrusión de las capas deseadas. Son aceptables otros procesos de formación, siempre y cuando la película orientada resultante al concluir el proceso de fabricación sea una estructura unitaria.

La segunda etapa consiste en orientar la película de varias capas. Un método para llevar a cabo la orientación consiste en el calentamiento de la película a una temperatura apropiada para la orientación molecular y para orientarla molecularmente. A continuación, opcionalmente, se puede asentar térmicamente la película estable manteniéndola a una temperatura elevada al mismo tiempo que se mantienen sus dimensiones. La etapa de orientación se lleva a cabo preferiblemente paralela a la primera etapa, que es la etapa de formación de película de los procesos.

La tercera etapa consiste en someter la película de varias capas orientada formada a irradiación de haz de electrones.

La cantidad de irradiación de haz de electrones se ajusta dependiendo de la composición de la película específica que se esté tratando y las necesidades de uso final. Si bien virtualmente cualquier cantidad de irradiación inducirá cierta reticulación, normalmente es preferible un nivel mínimo de al menos 1,0 megarradios con el fin de conseguir niveles deseables de potenciación de la resistencia al calor de la película y para expandir el intervalo de temperatura en el que se pueden formar termo-sellados satisfactorios. Si bien el tratamiento de hasta aproximadamente 50 megarradios puede tolerarse, normalmente no es necesario utilizar más de 10 megarradios, de modo que este es un nivel superior de tratamiento preferible, siendo sobre todo preferible una dosis de 2 a 5 megarradios.

La tercera etapa de someter la película a irradiación por haz de electrones se lleva a cabo solamente una vez formada la película de varias capas y tras la orientación molecular, en los modos de realización en los que la película está orientada molecularmente. Debe advertirse que, en la etapa de irradiación, se exponen simultáneamente todas las capas de la película a fuentes de irradiación, de manera que tiene lugar de manera simultánea la irradiación de todas las capas de la película.

En un modo de realización del proceso, se puede omitir la segunda etapa de orientación y la película de varias capas sin orientar puede reticularse a través de un tratamiento de irradiación para producir una película de varias capas sin orientar reticulada.

Las películas de termo-contracción de varias capas de la presente invención pueden contener un abrillantador óptico. Las películas que contienen un abrillantador óptico contrarrestan los efectos del amarilleado en el material de barrera al oxígeno de las películas termo-contráctiles de varias capas.

En un modo de realización aún más preferible de las películas termo-contráctiles, la película de polímero de varias capas comprende una primera capa, comprendiendo la composición de dicha primera capa una mezcla de un copolímero de etileno-acetato de vinilo; polietileno de baja densidad lineal; un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo; un agente deslizante; una segunda capa, comprendiendo la composición de dicha segunda capa etileno-acetato de vinilo y teniendo cada una de las capas primera y segunda dos superficies; una tercera capa, comprendiendo la composición de dicha tercera capa cloruro de vinilideno - acrilato de metilo, incorporándose un pigmento violeta en la capa de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo y disponiéndose dicha tercera capa entre dicha primera y segunda capa; una cuarta capa, siendo la composición de la cuarta capa la misma que la de la primera capa, adhi-

riéndose dicha cuarta capa a dicha primera capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa; una quinta capa, comprendiendo la composición de dicha quinta capa una mezcla de polietileno de baja densidad lineal y polietileno de baja densidad, adhiriéndose la quinta capa a dicha segunda capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa, y pudiendo estar presente un aditivo antibloqueo y un aditivo deslizante opcionalmente e independientemente en las capas 1, 2, 4 y 5, y pudiendo consistir dicho aditivo antibloqueo en una mezcla de dos o más aditivos antibloqueo y estando presentes tanto el aditivo deslizante como el aditivo antibloqueo en una proporción de aproximadamente 0,1% a 10% en función del peso total de la capa.

Tal como se utiliza aquí, "colorante violeta" se refiere a un color dentro del espectro de luz visible que se caracteriza por un intervalo de longitud de onda de aproximadamente 380 a aproximadamente 440 nanómetros.

Las películas termo-contráctiles de varias capas que contienen un pigmento de color, específicamente un pigmento violeta, se fabrican a través de la incorporación del pigmento violeta en una capa barrera de la película. En un modo de realización preferible, el pigmento violeta se incorpora en la capa de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo.

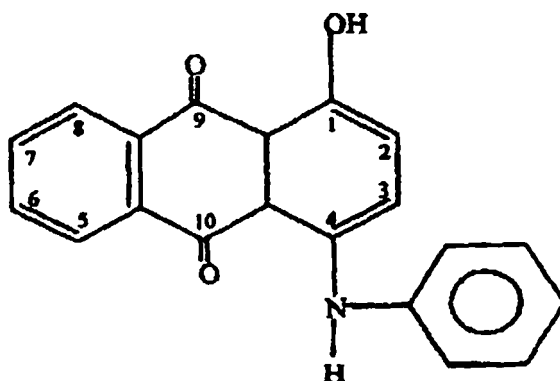
Para facilitar la fabricación de la capa pigmentada de la película, se utiliza el pigmento dispersado en un material polimérico. Estos concentrados poliméricos pueden prepararse utilizando cualquiera de los métodos adecuados para dispersar materiales sólidos en polímeros. La extrusión y el triturado son ejemplos de estos métodos. Generalmente, el material polimérico que se selecciona para el desembolso del pigmento es compatible con el material polimérico que se selecciona para la capa de película. Por consiguiente, el material polimérico que funciona como agente de dispersión debe ser dispersable en la capa de película en la que se incorpora.

Para los fines de la presente invención, un concentrado polimérico puede contener pigmento en una cantidad de 300 ppm a 800 ppm, en función del peso total del pigmento y el material polimérico combinados.

Se puede incorporar pigmento en una película combinando el concentrado polimérico que contiene el pigmento con el material de alimentación de una o más capas de película a través de cualquiera de los métodos de mezclado adecuados. La cantidad de concentrado polimérico incorporado en una capa de película determinada dependerá de muchos factores. Dichos factores incluyen, sin limitarse sólo a ellos: el número de capas en las que se incorpora el pigmento, el contenido en copolímero de policloruro de vinilideno de la película y el grado de exposición térmica y/o radiación al que se somete dicho copolímero de policloruro de vinilideno. Una película deberá contener suficiente pigmento como para proporcionar una película que, a pesar de la exposición del copolímero de policloruro de vinilideno a niveles de radiación comprendidos entre 2,0 megarradios y 6,0 megarradios, retienen un tono violeta aceptable.

En un modo de realización preferible, la capa de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo contiene una antraquinona sustituida en una cantidad de 5 a 15 ppm en función del peso total del copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo presente.

Una antacrinona sustituida adecuada para su uso es 1-hidroxi-4-anilino-9,10-antraquinona que tiene la siguiente fórmula estructural:



Ejemplos

Se pueden preparar películas de varias capas con arreglo a la presente invención. Se pueden preparar películas de tres capas estiradas biaxialmente a través de un proceso de "burbuja doble" similar al que se describe en la patente EE.UU. N° 3.456.044 por co-extrusión de las siguientes composiciones a través de una boquilla de varias capas, estirando bioaxialmente el tubo primario co-extruido. También es posible, si se deseable, irradiar estas películas.

ES 2 298 289 T3

Ejemplo 1

Capa 1 - Copolímero de etileno y una alfa -olefina como 1-hexeno o 1-octeno formado por reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único o metalloceno (en adelante CEO)

Capa 2 - Copolímero de cloruro de vinilideno - acrilato de metilo (VDC-MA)

Capa 3 - Poliolefina. Se puede estirar esta película biaxialmente y, si es necesario, irradiarla

	EJEMPLO 2	EJEMPLO 3	EJEMPLO 4
Capa 1	CEO	CEO	Mezcla CEO-EVA
Capa 2	VDC-MA	VDC-MA	VDC-MA
Capa 3	Mezcla ULDPE-EVA	CEO	Mezcla CEO-EVA

	EJEMPLO 5	EJEMPLO 6	EJEMPLO 7
Capa 1	CEO	CEO	Mezcla CEO-EVA
Capa 2	Nilón	Nilón	Nilón
Capa 3	CEO	ULDPE-EVA	Mezcla CEO-EVA

	EJEMPLO 8	EJEMPLO 9
Capa 1	Poliolefina	Poliolefina
Capa 2	Copolímero de estireno formado por reacción de polimerización con un catalizador de sitio único	Copolímero de propileno formado por reacción de polimerización con un catalizador de sitio único
Capa 3	Poliolefina	Poliolefina

	EJEMPLO 10	EJEMPLO 11	EJEMPLO 12
Capa 1	CEO	CEO	Mezcla CEO-EVA
Capa 2	CEO	EVOH	EVOH
Capa 3	CEO	Mezcla ULDPE-EVA	Mezcla CEO-EVA

	EJEMPLO 13	EJEMPLO 14
Capa 1	CEO	CEO
Capa 2	Tie	Tie
Capa 3	Copolímero PVDC o EVOH	Copolímero PVDC o EVOH
Capa 4	Tie	Tie
Capa 5	Mezcla ULDPE-EVA	CEO

	EJEMPLO 15	EJEMPLO 16
Capa 1	Mezcla CEO-EVA	EVA-ULDPE
Capa 2	Tie	ULDPE o CEO
Capa 3	Copolímero PVDC o EVOH	Copolímero PVDC o EVOH
Capa 4	Tie	EVA
Capa 5	Mezcla CEO-EVA	CEO o mezcla de CEO y EVA

Se pueden preparar también los siguientes ejemplos con arreglo a la presente invención:

EJEMPLO 17	
Película para carne - formación de red a través del proceso TWQ (Proceso tubular de enfriado con agua)	
CAPA 1	Nilón
CAPA 2	Tie
CAPA 3	EVOH
CAPA 4	Tie
CAPA 5	CEH o CEO

CEH es un copolímero de etileno y 1-hexeno formado a través de la reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único o un metalloceno. Se pueden polimerizar otras alfa-olefinas con el etileno también.

Ejemplos 18-20

Películas de revestimiento interior

Estas películas se pueden formar o bien en una línea de película soplada o bien aplicando proceso tubular enfriado con agua.

Capa 1	HDPE
Capa 2	Mezcla de CEH o CEO y EVA y polibutileno
Capa 1	HDPE
Capa 2	CEH o CEO y polibutileno
Capa 1	HDPE
Capa 2	CEH o CEO

Ejemplos 21 y 22

Película sin formación de red superior para carne:

Capa 1	PET revestido con PVDC
Capa 2	Adhesivo (estratificado)
Capa 3	CEO o CEH

ES 2 298 289 T3

Se puede formar esta película por estratificado adhesivo de una película formada de un copolímero de etileno y una alfa olefina con la película de PET revestida con PVDC.

Capa 1 PET revestido con PVDC

Capa 2 LDPE - estratificado por extrusión.

Capa 1 LDPE/CEH o coextrusión CEO

Esta película se puede formar por estratificado por extrusión de una película de PET revestido con PVDC o LDPE.

Ejemplo 23

Capa 1: mezcla de dos o más copolímeros de etileno y una alfa-olefina polimerizada en presencia de un catalizador de sitio único o metaloceno como CEO o bien con CEH o bien con CEB. CEB es un copolímero de etileno y buteno-1 formado a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único o un metaloceno.

Ejemplo 24

Capa 1: mezcla de un copolímero de etileno y una alfa-olefina formada a través de una reacción de polimerización en presencia de un catalizador de sitio único o un metaloceno con polietileno u otra poliolefina como EVA, EMA, FAA; EMAA; ionómeros, ENBA, PP o PPE.

Las películas del ejemplo 23 y 24 pueden ser películas de capa simple o películas de multicapa, estando presentes capas adicionales en la capa 1.

Ejemplo 25

Se co-extruyó una cuarta película de capa a un calibre total de 2,1, 2,3, 2,5 o 3,0 mil dependiendo de los requisitos de uso final. Las dos capas exteriores de la película son las mismas y una mezcla de EVA, LLDPE y agente deslizante. El 80% de EVA fue Exxon LD 712,06, el 9,65% de EVA Exxon LD 318,92, el 10% de LLDPE Dow 2267A y el 0,35% de agente deslizante de Reed Spectrum 1080823 U slip. La capa núcleo era de 0,20 mil, que se colocó entre las dos capas exteriores y las dos capas interiores eran de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo mezcladas con plastificantes, estabilizantes y lubricantes apropiados. La única capa colocada próxima a la capa núcleo fue 100% de Exxon EVA LD 712,06. La capa más interior (capa de sellado) fue 90% de Dow LLDPE 2247A-1 y 10% de Equistar LDPE NA 204-000. Se calentó la película co-extruida de esta forma a una temperatura de orientación a través de un baño de agua caliente (98°C) y se orientó biaxialmente a una relación de estirado de 3,8 x 2,7/1. Tras la orientación, se trató la película con 4,6 megarradios de irradiación de haz de electrones y se fabricó en bolsas para su uso en diversos cortes de envasado de productos cárnicos frescos y envasados. Se sellaron térmicamente las bolsas sobre un equipo evacuador-sellador rotatorio 8300 y 8600 distribuido en el comercio por Cryovac division de W.R. Grace and Company.

Ejemplo 26

Se co-extruyó una película de cinco capas a un calibre total de 2,25 mil. La primera capa de la película consistió en una mezcla de copolímero de etileno acetato de vinilo, polietileno de baja densidad lineal, un segundo etileno-acetato de vinilo y un aditivo deslizante. El 80,0% del copolímero de etileno-acetato de etilo fue Exxon LD712-06, el 10,0% del polietileno de baja densidad lineal fue Dow 2267A-1, el 9,65% del segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo fue Exxon LD318,92 y el 0,35% de aditivo deslizante fue Reed Spectrum 1080823. La segunda capa consistió en copolímero de etileno-acetato de vinilo. El 100,00% de copolímero de etileno-acetato de vinilo fue Exxon LD712-06. La tercera capa consistió en copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo. El 100,00% del copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo fue Dow XU32019,19. La cuarta capa consistió en una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno de baja densidad lineal, un segundo etileno-acetato de vinilo, aditivo deslizante y un aditivo anti-bloqueo. El 77,60% del copolímero de etileno-acetato de vinilo consistió en Exxon LD712-06, el 9,70% del polietileno de baja densidad lineal fue Dow 2267A-1, el 9,36% del segundo copolímero de etileno-acetato de etilo fue Exxon LD 318,92, el 0,34% del aditivo deslizante fue Redd Spectrum 1080823, el aditivo anti-bloqueo consistió en 1,00% de Ampacet 10579 y 2% de auxiliares de proceso; la quinta capa consistió en una mezcla de polietileno de baja densidad lineal y polietileno de baja densidad. El 90,0% del polietileno de baja densidad lineal fue Dow 2247A-1 y el 10,0% del polietileno de baja densidad fue Millennium NA204-00. Se calentó la película así co-extruida a la temperatura de orientación a través de un baño caliente (98°C) y se orientó biaxialmente a una relación de estirado de 3,8 x 2,7/1. Tras la orientación, se trató la película con 4,6 megarradios de irradiación de haz de electrones y se fabricó en bolsas para su uso en varios cortes de envasado de productos cárnicos frescos y procesados. Se sellaron las bolsas por calor, en un equipo evacuador-sellador rotatorio 8300 y 8600 distribuido en el comercio por Cryovac division W.R. Grace and Company.

REIVINDICACIONES

1. Una película de polímero de varias capas que comprende:

una primera capa (28), comprendiendo la composición de dicha primera capa una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo; polietileno de baja densidad lineal; un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo y aditivo deslizante;

una segunda capa (22), comprendiendo la composición de dicha segunda capa un copolímero de etileno-acetato de vinilo y teniendo cada una de las capas primera y segunda dos superficies;

una tercera capa (24) comprendiendo la composición de dicha tercera capa un copolímero de cloruro de vinilideno acrilato de metilo y disponiéndose dicha tercera capa entre dichas capas primera y segunda;

una cuarta capa (26) siendo la composición de dicha cuarta capa la misma que la primera capa, adhiriéndose dicha cuarta capa a dicha primera capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa; y

una quinta capa (30), comprendiendo la composición de dicha quinta capa una mezcla de polietileno de baja densidad lineal y polietileno de baja densidad, adhiriéndose dicha quinta capa a dicha segunda capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa.

2. Una película de polímero de varias capas según la reivindicación 1, en la que el aditivo antibloqueo y el aditivo deslizante están presentes en una o más capas 1, 2, 4 y 5 y, en la que dicho aditivo deslizante y aditivo antibloqueo están presentes en aproximadamente un 0,1% a 10% en función del peso total de la capa.

3. Una película de polímero de varias capas según la reivindicación 2, en la que dicho aditivo antibloqueo consiste en una mezcla de dos o más aditivos antibloqueo.

4. Una película de polímero de varias capas, según la reivindicación 1, en la que:

dicha cuarta capa comprende además un aditivo antibloqueo estando presentes dicho aditivo deslizante y dicho aditivo antibloqueo en aproximadamente 0,1 a 10% basado en el peso total de la capa.

5. Una película de polímero de varias capas según la reivindicación 4, en la que dicho aditivo antibloqueo es una mezcla de dos o más aditivos antibloqueo.

6. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2, o la reivindicación 3, consistiendo la composición de dicha primera capa (28) en una mezcla de un 80% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 10% en peso de polietileno de baja densidad lineal, 9,65% de copolímero de etileno-acetato de vinilo y 0,35% de aditivo deslizante.

7. La película polimérica de varias capas de la reivindicación 1, la reivindicación 2, o la reivindicación 3, siendo la composición de dicha segunda capa (22) 100% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

8. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2, o la reivindicación 3, siendo la composición de dicha tercera capa (24) 98,1% en peso de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo y 1,9% en peso de aditivos.

9. La película polimérica de varias capas de la reivindicación 4 o la reivindicación 5, teniendo el copolímero de etileno acetato de vinilo que comprende el 80% en peso de dicha primera capa un contenido en acetato de vinilo de 10%, un índice de fundido de 0,35% g/10 min y una densidad de 0,931 g/cm³.

10. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, teniendo el copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende un 9,65% en peso de dicha primera capa un contenido en acetato de vinilo de 9,0%, un índice de fundido de 2,0 g/10 min y una densidad de 0,930 g/cm³.

11. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 6, siendo la composición de dicha segunda capa (22) 100% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo y teniendo dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo un contenido en acetato de vinilo de 10%, un índice de fundido de 0,35 g/10 min y una densidad de 0,31 g/cm³.

12. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2, o la reivindicación 3, consistiendo la composición de dicha cuarta capa (26) en una mezcla de 77,60% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo; 9,70% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,36% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo y 0,35% en peso de un aditivo deslizante, 1% en peso de aditivo antibloqueo y 2% en peso de auxiliares de procesado.

ES 2 298 289 T3

13. La película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, consistiendo la composición de dicha quinta capa (30) en una mezcla de 90% en peso de polietileno de baja densidad lineal y 10% en peso de polietileno de baja densidad.
- 5 14. La estructura de película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, siendo el aditivo antibloqueo Ampacet 10579.
15. La estructura de película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, siendo el aditivo antibloqueo Ampacet 7012124.
- 10 16. La estructura de película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3, siendo el aditivo antibloqueo una mezcla de Ampacet 7012124 y Ampacet 10579.
- 15 17. La estructura de película polimérica de varias capas según la reivindicación 1, la reivindicación 2 o la reivindicación 3 en la que la mezcla aditiva antibloqueo está presente en hasta un 3% del peso total de la cuarta capa.
18. Una película polimérica de varias capas según la reivindicación 4 ó la reivindicación 5, orientándose molecularmente dicha película polimérica de varias capas.
- 20 19. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, consistiendo la composición de dicha primera capa (28) en una mezcla de 80% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 10% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,65% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo y de 0 a 35% en peso de aditivo deslizante.
- 25 20. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, consistiendo la composición de dicha segunda capa (22) en un 100% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo.
21. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, consistiendo la composición de dicha tercera capa (24) en un 98,1% en peso de copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo y 1,9% en peso de aditivo.
- 30 22. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, teniendo el copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende el 80% en peso de dicha primera capa un contenido en acetato de vinilo de 10%, un índice de fundido de 0,35 g/10 min y una densidad de 0,931 g/cm³.
- 35 23. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, teniendo el copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende el 9,65% en peso de dicha primera capa un contenido en acetato de vinilo de 9,0%, un índice de fundido de 2,0 g/10 min y una densidad de 0,930 g/cm³.
- 40 24. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, siendo la composición de dicha segunda capa (22) 100% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo y teniendo dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo un contenido de 10%, un índice de fundido de 0,35 g/10 min y una densidad de 0,931 g/cm³.
- 45 25. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 18, siendo la composición de dicha cuarta capa (26) una mezcla de 77,6% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 9,70% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,36% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo y un 0,35% en peso de aditivo deslizante; 1% en peso de un agente antibloqueo y 2% en peso de auxiliares de procesado.
- 50 26. La película de varias capas orientada molecularmente según la reivindicación 13, consistiendo la composición de dicha quinta capa (30) en una mezcla de 90% en peso de polietileno de baja densidad lineal y 10% en peso de polietileno de baja densidad.
27. Una bolsa hecha de la película de la reivindicación 4 ó la reivindicación 5.
- 55 28. Una bolsa hecha de la película de la reivindicación 18.
29. Una película polimérica de varias capas según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en la que:
- la composición de dicha primera capa (28) comprende una mezcla de 80% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo; 10% en peso de polietileno de baja densidad lineal; 9,65% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo; y 0,35% en peso de aditivo deslizante,
- 60 la composición de dicha segunda capa (22) comprende 100% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, teniendo las capas primera y segunda dos superficies;
- 65 la composición de dicha tercera capa (24) comprende 100% de copolímero de cloruro de vinilideno acrilato de metilo, estando dispuesta dicha tercera capa entre las capas primera y segunda;

ES 2 298 289 T3

la composición de dicha quinta capa (30) comprende una mezcla de 90% de polietileno de baja densidad lineal y 10% en peso de polietileno de baja densidad, adhiriéndose dicha quinta capa a dicha segunda capa sobre la superficie opuesta a la de dicha tercera capa.

- 5 30. Una película polimérica de varias capas según la reivindicación 29, comprendiendo la composición de dicha cuarta capa (26) un 77,60% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo, 9,7% en peso de polietileno de baja densidad lineal, 9,36% en peso de un segundo copolímero de etileno-acetato de vinilo, 0,34% en peso de aditivo deslizante, 1,0% en peso de aditivo antibloqueo y 2% en peso de auxiliares de procesado.
- 10 31. Una película polimérica de varias capas según la reivindicación 29, que puede estar orientada molecularmente.
32. Una bolsa hecha de la película de la reivindicación 30.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

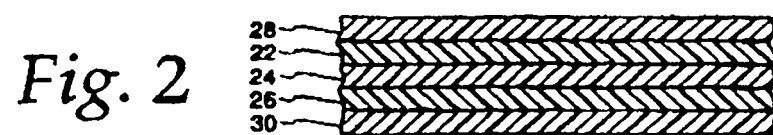
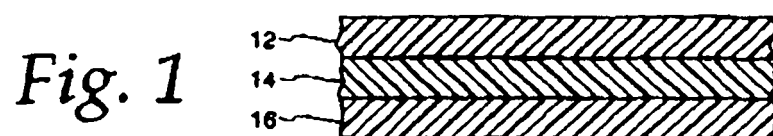


Fig. 3
NO ESTEREOSELECTIVO



Fig. 4

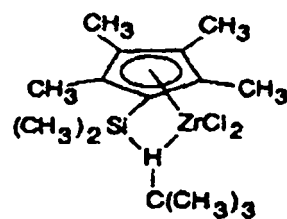


Fig. 5
STEREOSELECTIVO
ISO SELECTIVO

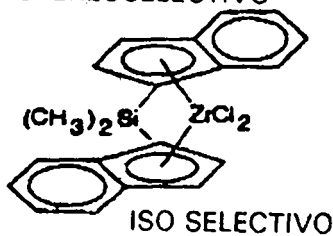


Fig. 6
SINDIO SELECTIVO

