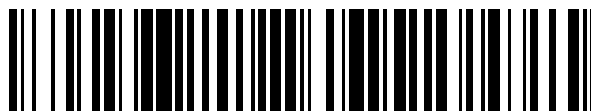


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 640**

51 Int. Cl.:

B29D 7/01	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
B29C 48/00	(2009.01) B32B 27/34	(2006.01)
B29C 48/08	(2009.01) B32B 27/36	(2006.01)
B29C 48/21	(2009.01) B29C 48/305	(2009.01)
B29C 48/28	(2009.01) B29K 23/00	(2006.01)
B29C 48/91	(2009.01) B29K 77/00	(2006.01)
B65D 65/40	(2006.01) B29K 33/04	(2006.01)
B32B 7/12	(2006.01) B29K 105/00	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)	
B32B 27/30	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2018** **PCT/RU2018/000569**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019** **WO19066684**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2018** **E 18862038 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3621808**

54 Título: **Película de barrera con formabilidad mejorada y un método para fabricarla**

30 Prioridad:

29.09.2017 RU 2017134028

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2023

73 Titular/es:

**OBSHESTVO S OGRANICHENNOI
OTVETSTVENNOSTYU "PROIZVODSTVENNO-
KOMMERCHESKAYA FIRMA "ATLANTIS-PAK"
(100.0%)
Ul. Onuchkina, 72, h. Lenina
Aksayski rayon, Rostovskaya obl., 346703, RU**

72 Inventor/es:

**VERIN, SERGEY VLADIMIROVICH;
KOSTRUB, VLADIMIR VLADIMIROVICH;
BIRYUKOV, VADIM YURIEVICH;
BURYKIN, IGOR VLADIMIROVICH y
GOLYANSKIY, BORIS VLADIMIROVICH**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 953 640 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película de barrera con formabilidad mejorada y un método para fabricarla

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a películas termoformables multicapa de barrera contra la humedad y los gases de paredes relativamente gruesas hechas de polímeros sintéticos y caracterizadas por una distribución uniforme del grosor después de una deformación por tracción durante el termoformado en comparación con películas conocidas del estado de la técnica. Tales películas pueden, por un lado, deformarse bastante profundamente sin rupturas y, por otro lado, formarse sin adelgazamiento local excesivo.

Antecedentes de la invención

15 Durante las últimas décadas se ha desarrollado intensamente una técnica de envasado automático para productos de naturaleza alimentaria o no alimentaria. En una variante del proceso de envasado se fabrican bandejas llenas de alimentos o recipientes tapados y sellados mediante una película de tapa. Aparte de esta tapa o película superior, se usa una llamada película inferior, que está destinada a ser transformada en bandejas blandas o recipientes por el mismo aparato de envasado.

20 Dicha película inferior, como la película de tapa, normalmente se caracteriza por sus propiedades de barrera contra el vapor y los gases, pero es mucho más gruesa que la película superior, porque se requiere que la película inferior sea mucho más resistente y fiable mecánicamente.

25 Típicamente, dicha película inferior tiene una estructura multicapa, que comprende capas que le confieren un conjunto conveniente de características. Las capas de diferentes poliolefinas suelen ser responsables de las propiedades de barrera contra la humedad y la termosellabilidad de una película. Una capa que determina principalmente las propiedades de barrera de gas (principalmente barrera de oxígeno) de una película generalmente se forma a partir de copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVOH), que comprende alrededor de 20 a 50 % de unidades de etileno. Las capas en base a poliamidas (nailons) son razonables para la resistencia mecánica y la fiabilidad de la película inferior. Adicionalmente, mejoran las propiedades de barrera contra el oxígeno de la película y sus características de rendimiento en el proceso de formación, llenado y sellado de bandejas preparadas, así como también durante el transporte de paquetes llenos. Las capas en base a poliéster aromático tales como el tereftalato de polietileno (PET) también pueden mejorar las características de rendimiento de una película en el proceso de producción y transporte de paquetes llenos y aun así pueden proporcionar a la película y a los artículos formados una buena protección contra el abuso (resistencia a los arañazos). Además, las capas de materiales adhesivos poliméricos típicamente, que son poliolefinas modificadas por grupos activos, por ejemplo de tipo ácido, anhídrido o epóxido, pueden proporcionar adhesión entre capas de materiales que tienen baja afinidad mutua, tal como por un lado poliolefinas y polímeros polares por ejemplo poliamidas, poliésteres o EVOH por otro lado.

40 La formabilidad de la película inferior implica que se caracteriza por una plasticidad y flexibilidad mecánica suficientemente altas (es decir, la capacidad de deformarse significativa e irreversiblemente bajo tensiones relativamente bajas) que se manifiesta preferentemente a temperatura elevada. Como una regla, la formación de unos pocos elementos formados muy próximos a partir de una sola película, de modo que una proyección de los elementos cubra más del 70 % del área de la película, es lo más problemático. Tales condiciones de formación se denominan en lo sucesivo 'condiciones severas'. Las películas inferiores también deben cumplir otro requisito importante de tener los valores más bajos posibles de retracción por calor a la temperatura de formación, es decir, con un breve calentamiento en aire seco hasta una temperatura de aproximadamente 90 a 120 °C (en lo sucesivo, 'calentamiento en seco'). De cualquier otra manera, los artículos formados tienden a distorsiones de forma impredecibles después de la formación y después del enfriamiento a temperatura ambiente.

Las películas de alto grosor no orientadas (no más delgadas de 150 µm) se usan convencionalmente como películas 'inferiores'. Tales películas suelen ser suficientemente flexibles mecánicamente (la formación de las mismas en artículos va acompañada de la orientación molecular de la materia de la película) y se caracterizan por valores bajos de retracción por calor. Sin embargo, debido al gran grosor de las películas, su uso está asociado con un alto consumo de material polimérico. Los intentos de reducción del grosor normalmente conducen a un adelgazamiento excesivo de zonas separadas de la pared del artículo formado, de modo que su grosor puede alcanzar valores críticamente bajos. A su vez, esto provoca una disminución de la fiabilidad mecánica y de las características de barrera de vapor de agua y gas. Por lo tanto, si la película de partida no es lo suficientemente gruesa, los artículos fabricados con ella a menudo resultan no ser lo suficientemente resistentes para soportar las tensiones mecánicas que tienen lugar durante el transporte de estos artículos llenos de alimentos o de otra naturaleza. Además, el envase en su totalidad tiene una vida útil más corta para un consumo seguro, debido a la penetración acelerada de oxígeno atmosférico en el mismo.

65 El uso como película 'inferior' de películas orientadas conocidas de la técnica anterior, que están sujetas a un adelgazamiento máximo significativamente menos marcado en el estiramiento, podría resolver el problema anterior. Tales películas normalmente se producen mediante estiramiento orientativo biaxial con relaciones de estiramiento de

2 a 3,5 tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal con la siguiente relajación dimensional (típicamente, con un valor de retracción bajo de menos del 10 % en cada dirección). Sin embargo, independientemente de la composición de la capa, tales películas se caracterizan por una flexibilidad mecánica muy baja, por lo que tienden a romperse con frecuencia, y se intenta termoformar. Tales roturas ocurren con mayor frecuencia bajo las severas condiciones de formación. Además, las películas orientadas generalmente tienen valores altos de retracción por calor, particularmente a la temperatura de formación del producto, lo que puede conducir a distorsiones significativas de la forma y las dimensiones del producto formado.

También se conocen películas con características de flexibilidad mecánica intermedias obtenidas por retracción por relajación extensiva de la película orientada. En particular, la patente de Estados Unidos núm. 7993713 divulga una película termorretráctil multicapa diseñada, entre otras cosas, para estiramiento profundo en bandejas o recipientes. En la modalidad apropiada, tal película que contiene capas coextruidas de material de poliolefina, poliéster y poliamida se proporciona por medio de estiramiento de orientación biaxial con relaciones de estiramiento de 2,7 y 3,5 en la máquina y en las direcciones transversales, respectivamente, y posterior retracción por relajación del 20 % en cada dirección, lo que corresponde a una retracción superficial del 36 % (la retracción máxima reivindicada es del 40 %). Tal película comprende una capa formada por una resina de poliamida, que es una mezcla de una poliamida alifática que tiene un punto de fusión de 210 °C o superior y una poliamida aromática que comprende ácido isoftálico (I) y ácido tereftálico (T) como componentes ácidos. Las poliamidas alifáticas comerciales de alto punto de fusión apropiadas pueden seleccionarse de PA 6 y PA 66, que son inherentemente muy cristalinas y tienen un valor bastante bajo de alargamiento a la rotura en su estado orientado. Las copoliamidas aromáticas comerciales, que comprenden el componente ácido requerido, por ejemplo, copoliamida PA 6I/6T (con hexametilendiamina como componente de amina), tienen una temperatura de transición vítrea muy alta (aproximadamente de 130 °C) y también son bastante rígidas pero absolutamente amorfas. La adición de tales copoliamidas a homopoliamidas alifáticas facilita el estiramiento hasta cierto punto debido a la reducción de la cristalinidad total. Sin embargo, como se muestra a continuación, bajo las severas condiciones de formación anteriores, las películas que contienen tales mezclas de poliamida no poseen suficiente flexibilidad mecánica y plasticidad, y están predispuestas a roturas frecuentes.

También se conocen en la técnica anterior películas de empaque multicapa que contienen predominantemente copoliamidas alifáticas con grados de cristalinidad y puntos de fusión reducidos. Generalmente, las resinas de poliamida usadas para este propósito son copolímeros de caprolactama, ácido adípico y hexametilendiamina, así como también co- o terpolímeros que contienen unidades de al menos uno de los monómeros anteriores, así como también unidades de otro aminoácido, por ejemplo, ácido ω -aminodecanoico, otro ácido dicarboxílico, por ejemplo, ácido sebáico, u otra diamina, por ejemplo, dodecametilendiamina. En este caso, las resinas típicamente usadas son las copoliamidas, tales como PA 6/66, y las terpoliamidas, como PA 6/66/10. Las películas producidas a partir de tales copoliamidas o terpoliamidas suelen tener un alto valor de retracción por calor y pueden usarse, por ejemplo, para las películas de 'tapa'. En particular, la patente de Estados Unidos núm. 6699549 describe una película termorretráctil multicapa que comprende, en una de sus capas, copoliamidas tales como PA 6/66, PA 6/12 y PA 6/610/MXD6, o mezclas de las mismas. La película exhibe una capacidad de retracción en agua caliente de al menos 20 % a 90 °C en cada dirección, y una capacidad de retracción en calor seco de al menos 15 % medida a 120 °C, lo que la hace totalmente inadecuada para su uso como película inferior.

La patente de Estados Unidos núm. 5077109 divulga una película multicapa orientada que comprende una capa de barrera, una primera capa en un lado de dicha capa de barrera y una segunda capa en el lado opuesto de dicha capa de barrera se proporciona para su uso en aplicaciones de envasado de alimentos. Las capas primera y segunda tienen puntos de fusión de al menos aproximadamente 115 °C. La capa de barrera comprende nailon amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea mayor que el punto de fusión más alto o mayor que el punto de fusión de las capas primera y segunda. La capa de barrera es sustancialmente impermeable al oxígeno, mientras que la primera y la segunda capas pueden comprender ciertas resinas de polietileno. Las propiedades de barrera contra el oxígeno de la película no se deterioran a medida que la capa de barrera absorbe gradualmente la humedad. También se proporciona un proceso para fabricar tales películas multicapa.

La solicitud de patente Japonesa núm. 2010070217A divulga un envase de estiramiento profundo que es fácil de abrir sin proporcionar un mecanismo de pelado fácil independientemente de la fuerte fuerza de sellado, y tiene tanto propiedades de apertura fácil como propiedades de rasgado fácil mediante el uso de un material inferior y/o un material de tapa excelente en un corte en línea recta propiedad.

La solicitud de patente Europea núm. 2233285 divulga una película multicapa para la producción de envases de envoltura continua para queso duro que tiene una capa de poliamida como capa exterior y una capa de poliolefina sellable como capa interior, y opcionalmente al menos una capa intermedia. La capa exterior, la capa interior y, si está presente, la capa o capas intermedias se coextruyen para formar una película orientada biaxialmente que tiene un grado máximo de retracción del 5 % como máximo cuando se expone a la temperatura. Sin embargo, tal película es demasiado delgada y, por lo tanto, no está destinada a ser termoformada como película inferior.

Por lo tanto, actualmente existe la necesidad de una película de barrera con una formabilidad mejorada que, al ser originalmente de un grosor relativamente bajo, pueda transformarse térmicamente en un artículo mecánicamente fiable

con pocos o ningún problema. Además, la capacidad de encogimiento por calor de tal película termoformable debe ser lo más baja posible a la temperatura de formación.

Por tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una película de barrera para la fabricación de bandejas o recipientes (película inferior) capaz de sufrir deformaciones irreversibles elevadas en el termoformado por estiramiento profundo en condiciones severas, pero que no sea propensa a un adelgazamiento excesivo en áreas locales y que tiene un valor de retracción muy bajo a la temperatura de formación. Tal película, al tener un grosor inicial reducido, sería adecuada para fabricar productos moldeados con la conveniente confiabilidad mecánica, entendida aquí como capacidad para soportar el transporte, después de ser llenado con el contenido del envase, prácticamente sin rupturas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para tal producción de películas.

Descripción de la invención

En adelante, incluidas las reivindicaciones, a menos que se estipule de cualquier otra manera o el contexto lo exija inequívocamente, el signo '%' significará el porcentaje en peso en base al peso total de una composición o mezcla (mezcla). Asimismo, en lo sucesivo una palabra que comprende un prefijo entre paréntesis denotará un concepto que comprende simultáneamente conceptos denotados por esta palabra con este prefijo y sin él. Por ejemplo, la palabra (co)polímero significa simultáneamente un polímero (homopolímero) y un copolímero. Además, el término 'copolímero', así como también los términos relativos, por ejemplo, 'copoliámida' y 'copolioléfina' en adelante significan un producto de copolimerización de dos o más monómeros. Como puede requerir el contexto, los términos 'polímero' y 'polimérico' pueden usarse sin ambigüedad en el sentido estricto en relación con los homopolímeros.

Breve descripción de la invención

Como resultado de estudios intensivos llevados a cabo por los inventores, se encontró sorprendentemente que los objetos de la invención podrían lograrse al proporcionar una película de barrera plana coextruida, biaxialmente orientada y termoestable de acuerdo con la reivindicación 1, la película comprende:

- (i) al menos una capa termosellable exterior, compuesta principalmente por una (co)poliolefina con una temperatura de reblandecimiento Vicat que no supera los 130 °C,
- (ii) al menos una capa termorresistente, compuesta principalmente por al menos un (co)polímero polar seleccionado del grupo que comprende (co)poliamidas predominantemente alifáticas y (co)poliésteres aromáticos,
- (iii) al menos una capa adhesiva central compuesta de un material capaz de adherirse tanto a (co)poliolefinas como a (co)polímeros polares,

en el que

- a. dicha capa termorresistente, que consiste principalmente en (co)poliamidas predominantemente alifáticas, comprende no menos del 15 % de al menos una copoliámida predominantemente alifática con una temperatura de fusión no superior a 205 °C;
- b. el valor de retracción de la película en cada una de las direcciones de la máquina y transversal después de la inmersión durante 10 segundos en agua a la temperatura de 90 °C es inferior al 10 %;
- c. el valor de retracción de la película en al menos una de las direcciones de la máquina y transversal es inferior al 3 % después de permanecer durante 10 segundos en un armario de secado precalentado a 100 °C;
- d. la película está termoformada prácticamente sin rupturas, y la relación entre el grosor medio en las áreas de película no deformada y el grosor mínimo medio de la película en el producto formado resultante, medido como se describe en la sección Métodos de ensayo, no es superior a 4,5, cuando el termoformado al vacío se lleva a cabo automáticamente por una máquina de termoformado a temperatura preestablecida, tiempo de calentamiento, tiempo de formación y presión del sistema de vacío de 100 °C, 3 s, 2,5 s y 267 Pa (2 mm Hg), respectivamente, por medio de una máquina de formación troquel con cuatro cavidades de moldeo en forma de paralelepípedos rectangulares, cada uno con las dimensiones totales de 147 × 143 × 50 mm y bordes redondeados con un radio de 20 mm, ensamblados en bloque rectangular con espacios de 18 mm entre las cavidades de moldeo en la dirección de la máquina y espacios de 15 mm en la dirección transversal.

La expresión 'prácticamente libre de rupturas' significa que no menos del 99 % de los productos termoformados a partir de la película bajo condiciones severas no están dañados. El mismo criterio (99 % de envases intactos) se aplica a dichos productos formados que se encuentran prácticamente libres de roturas durante las condiciones de transporte.

La formación de la película en bandejas tiene lugar a temperaturas elevadas, normalmente a 80-110 °C. Los métodos estándar para la determinación de las características de tracción de la película prescriben la realización de las pruebas a temperatura ambiente. Sin embargo, en el intervalo de temperatura entre 20 y 80 °C, los polímeros experimentan transiciones de fase importantes (conversión de vidrio/ablandamiento en poliamida, fusión parcial de la fase cristalina en poliolefinas) que cambian radicalmente las propiedades de los materiales. Por esta razón, las características críticas

de comportamiento de las películas se determinan mediante pruebas de producción bajo las severas condiciones de estiramiento profundo, tal como se definen en la presente memoria.

Otro objeto de la presente invención se logra a través del método de producción de la película, de acuerdo con la reivindicación 13, que incluye las etapas de coextrusión, estiramiento biaxial, termoestabilización y embobinado de la película producida en un rollo, en el que

- i. la relación de estiramiento del área en el estiramiento biaxial no es inferior a 8, y
- ii. la etapa de termoestabilización va acompañada de una relajación lineal con un valor de retracción lineal superior al 25 % en al menos una de las direcciones longitudinal (máquina) y transversal, y de una relajación superficial con un valor de retracción del área superior al 40 %.

Si la relación de estiramiento y/o el grado de relajación posterior de la película son menores que los valores especificados anteriormente, la película resultante no poseerá el conjunto de características útiles enumeradas anteriormente. Por ejemplo, una película con una relación de estiramiento insuficiente o, en el caso extremo, totalmente desorientada sería propensa a un adelgazamiento máximo marcado, mientras que una película orientada, pero insuficientemente encogida en el proceso de termoestabilización, por lo general no es lo suficientemente flexible para soportar el estiramiento profundo.

Por otro lado, los productos formados a partir de la película inventada pueden tener diferentes formas, con dimensiones que varían mucho en relación con el plano de la película (por ejemplo, diferentes longitudes y ancho de las bandejas). En este caso, la película debe usarse preferentemente en su modalidad anisótropa, en la que la flexibilidad de la película difiere en función de la dirección, lo que se consigue porque los niveles de relajación en la máquina y en las direcciones transversales son diferentes, hasta la ausencia total de relajación en cualquiera de las direcciones. Sin embargo, el valor de retracción del área en la relajación aún debe ser suficientemente alto.

Descripción detallada de la invención

La capa termosellable de la película reivindicada contiene preferentemente al menos un (co)polímero, que comprende predominantemente (i) unidades monoméricas de etileno o propileno y (ii) unidades monoméricas de al menos uno de tales monómeros como α -olefina con un número de átomos de carbono de 2 a 14, ésteres vinílicos, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados o sales de los mismos, y la cantidad total de dichos monómeros (ii) no supera el 40 % en moles. Dichos ésteres vinílicos están representados preferentemente por acetato de vinilo, ácidos carboxílicos insaturados - preferentemente ácido acrílico o ácido metacrílico, y sus ésteres contienen preferentemente residuos de alcoholes normales o ramificados con un número de átomos de carbono de 1 a 6, y dichas sales contienen preferentemente cationes tales como Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} o Zn^{2+} ,

Dicha copoliámida predominantemente alifática de dicha capa termorresistente que tiene una temperatura de fusión que no supera los 205 °C contiene generalmente unidades de monómeros tales como ácido γ -aminobutírico, ácido δ -aminovalérico, ácido ϵ -aminocaproico, ácido 1-aminoundecanoico y ácido κ -aminoláurico, tetrametilendiamina, hexametildiamina y dodecametilendiamina, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecanoico. Además, su macromolécula puede comprender opcionalmente no más del 15 % p/p de monómeros aromáticos, tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, meta-xililendiamina y para-xililendiamina. Cuando la capa termorresistente consiste principalmente en una (co)poliámida, puede contener adicionalmente como máximo el 85 % de al menos una (co)poliámida predominantemente alifática con una temperatura de fusión superior a 205 °C y que contiene las mismas unidades monoméricas. En particular, ambos tipos de dichas (co)poliámidas que forman parte de la capa termorresistente se pueden seleccionar, por ejemplo, de PA 6, PA 9, PA 12, PA 66, PA 69, PA 6/9, PA 6/66, PA 6/69 y PA 6/66/610, con la condición de que la composición satisfaga la restricción anterior sobre las fracciones de masa de la (co)poliámida de 'punto de fusión bajo' y 'punto de fusión alto'.

La capa termorresistente puede comprender adicionalmente (co)poliámidas semiaromáticas, tales como PA 6I/6T y PA MXD6.

Dicho (co)poliéster aromático de dicha capa termorresistente suele estar representado por tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado por glicoles, tereftalato de polibutileno, copolímero cristizable de tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, o cualquier mezcla de los (co)polímeros anteriores.

El material de la capa adhesiva es preferentemente un producto de injerto de anhídrido maleico sobre una poliolefina que contiene predominantemente unidades monoméricas de propileno o etileno.

La película inventada puede contener adicionalmente al menos una capa de barrera contra el oxígeno, que consiste principalmente en EVOH con un contenido de etileno que normalmente no supera el 50 % en moles.

Esta película también puede comprender al menos una capa de barrera contra la humedad que consiste principalmente en un material que tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat superior a 100 °C, preferentemente superior a 130 °C, dicho material preferentemente es una (co)poliolefina cristizable, que comprende principalmente

unidades monoméricas de propileno o etileno. Cuando dicha poliolefina comprende predominantemente unidades monoméricas de propileno, puede comprender adicionalmente no más del 30 % en moles de unidades monoméricas de al menos otro monómero insaturado, por ejemplo, etileno, butileno, hexeno, octeno o acetato de vinilo. Cuando dicha poliolefina comprende predominantemente unidades monoméricas de etileno, puede comprender adicionalmente no más del 30 % en moles de unidades monoméricas de al menos otro monómero insaturado, por ejemplo, propileno, butileno, hexeno, octeno o acetato de vinilo.

Generalmente, la película inventada puede comprender de 3 a 25 capas. Al menos una de las capas termorresistentes, con la condición de que comprenda mayoritariamente poliamida, puede bordear directamente una capa que consiste en EVOH. Una de las capas exteriores debe ser termosellable, mientras que la segunda capa exterior puede ser termorresistente o barrera contra la humedad.

Típicamente, al menos una de dichas capas adhesivas contacta directamente por una de sus superficies con una capa termorresistente o de barrera contra el oxígeno, y por su otra superficie con una capa de barrera contra la humedad o termosellable. Dicha capa adhesiva también se puede colocar entre una capa termorresistente en base a un (co)poliéster aromático y una barrera al oxígeno u otra capa termorresistente a base principalmente de una (co)poliamida alifática.

En cuanto al proceso para la producción de la película inventada, pueden usarse varios equipos, sujetos a la observancia de los parámetros básicos del proceso descritos.

Por ejemplo, la película se puede coextruir a través de un molde plano, mientras que las operaciones de estiramiento y termoestabilización con relajación de dicha película plana se pueden efectuar por medio de un tensor y dos pares de rodillos de presión. El método más preferible aquí es usar un sistema para estiramiento biaxial simultáneo y relajación biaxial simultáneo.

En otra modalidad, la coextrusión se realiza mediante moldeo por inyección del tubo primario a través de un molde anular. La operación de estiramiento se lleva a cabo por soplado de gas del tubo primario con estiramiento longitudinal simultáneo de la película por medio de dos pares de rodillos de presión para producir el tubo secundario. El subsiguiente termoestabilización y relajación del tubo secundario se logra mediante la reducción de la presión del gas en el tubo y la aplicación de una tensión reducida controlable creada por otros dos pares de rodillos de presión. La presión del gas en el tubo se puede reducir incluso hasta la atmosférica y, en este caso, el tubo aplanado se somete a termoestabilización. En aún otra modalidad, la película tubular se lleva a tal forma aplanada al colapsar y aplanar el tubo soplado. La película tubular aplanada producida por dicho método se corta luego en el número requerido de secciones, cada una de las cuales es una película plana resultante que se embobina en un rollo separado.

Métodos de prueba

Método de determinación del adelgazamiento máximo de película bajo las severas condiciones de termoformado.

El método que se describe a continuación se desarrolla para determinar la relación entre el grosor medio en las áreas de película no deformada y el grosor mínimo medio de la película en el producto formado. Esta relación se denominará además como 'el adelgazamiento máximo de la película en condiciones severas de termoformado' o, brevemente, como 'el adelgazamiento máximo'. Su valor se determina para productos formados fabricados en condiciones de fábrica en una termoformadora Multivac R145 fabricada por Multivac Group por medio de un molde de formación con cuatro cavidades de moldeo en forma de paralelepípedos rectangulares, cada una con las dimensiones totales de 147 × 143 × 50 mm y bordes redondeados con un radio de 20 mm, ensamblados en bloque rectangular con espacios de 18 mm entre las cavidades de moldeo en la dirección de la máquina y espacios de 15 mm en la dirección transversal. Los siguientes parámetros de formación están preestablecidos: temperatura 100 °C, tiempo de calentamiento 3 s, tiempo de formación 2,5 s y presión del sistema de vacío 267 Pa (2 mm Hg).

El termoformado de la película en condiciones severas se lleva a cabo sin cargar en la máquina el producto a envasar y sin la película de tapa. Tras el corte de la película a la salida en la sección correspondiente de la máquina, se obtienen bloques formados que contienen cada uno 4 bandejas de la geometría anterior (ver proyección en la Figura 1). Después de la fabricación de aproximadamente 500 de tales bloques, lo que asegura un modo de funcionamiento estable de la máquina, se toman como muestras 6 bloques formados, uno después de cada 35 bloques, a medida que estos salen de la máquina.

El grosor medio en las áreas de película no deformada se encuentra al promediar los grosores dentro del intervalo de confianza seleccionado obtenido mediante el rechazo de los tres resultados máximos y los tres mínimos de la medición del grosor. El grosor en dichos 6 bloques se mide cada 30 mm, al retroceder 4-5 mm desde la línea de separación de bloques. Esta área de la película está virtualmente libre de deformación durante el procedimiento de formación. El grosor mínimo se encuentra para los mismos bloques en las esquinas de la bandeja, al cortar cada bandeja a lo largo de las nervaduras verticales y mover de forma continua la almohadilla de medición del micrómetro en los alrededores de los cortes. Los valores mínimos de grosor de película registrados para las cuatro esquinas en cada una de las

veinticuatro bandejas se promedian con el mismo método (mediante 90 mediciones dentro del intervalo de confianza seleccionado).

- 5 El adelgazamiento máximo se calcula como la relación entre los valores medios de grosor encontrados en las áreas de película no deformada y el grosor mínimo medio en los productos.

Métodos de determinación de la retracción

- 10 La retracción en agua caliente se mide por el método descrito en la patente de Estados Unidos núm. 7993713, es decir, por inmersión de la muestra de película probada, marcada a intervalos de 100 mm en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, en agua a la temperatura de 90 °C durante 10 segundos.

- 15 La retracción por calor seco se mide al colocar una muestra de película idéntica en un gabinete de secado, precalentado a 100 °C, durante 10 segundos, seguido de enfriamiento al aire de la muestra a temperatura ambiente. La medición de la retracción, como en el método anterior, se realiza de la misma manera para 10 muestras y luego se calcula el valor medio.

Descripción de las figuras usadas para divulgar la invención

- 20 La Figura 1 muestra una vista desde arriba de la cavidad de formación de prueba proyectada contra la película. La flecha muestra la dirección de la máquina (MD) de la película.
La Figura 2 muestra una vista general del producto formado a partir de la película (vista ideal).

Ejemplos de modalidades de la invención

- 25 Los siguientes ejemplos divulgan las modalidades más preferibles de la presente invención.

Materiales usados en los ejemplos y sus abreviaturas

- 30 Poliamidas

PA 6 - policaprolactama semicristalina peletizada - poliamida 6 - Ultramid® Grado B3 suministrado por BASF.

- 35 PA 6/66 - copolímero semicristalino peletizado de caprolactama, ácido adípico y hexametilendiamina - copoliamida 6/66 - (contenido de monómero PA 66 aproximadamente del 15 %), Ultramid® Grado C3 suministrado por BASF.

PA 6I/6T - Copolímero amorfo peletizado de hexametilendiamina, ácidos tereftálico e isoftálico (copoliamida 6I/6T) - Selar® Grado PA suministrado por DuPont de Nemours.

- 40 PA-AB - mezcla maestra granulada para evitar la adherencia en la película embobinada en un rollo (aditivo antibloqueo), para poliamida 6 - Polybatch AB PA 3013 grado suministrado por A. Schulman.

Poliésteres

- 45 PET - tereftalato de polietileno semicristalino peletizado, grado Lighter C93 suministrado por Equipolymers GmbH.

PET-AB - mezcla maestra antibloqueo peletizada para PET, grado Polybatch PT AB 050 G suministrado por A.Schulman.

- 50 Poliolefinas

POP1 - plastómero de poliolefina peletizado (copolímero de etileno y α -olefina), grado Queo 0201 suministrado por Borealis AG.

- 55 POP2 - Plastómero de poliolefina peletizada (copolímero de etileno y α -olefina), Exact® Plastómero grado 5062 suministrado por Exxon Mobile.

coPP - copolímero aleatorio peletizado de propileno, etileno y buteno, grado Adsyl 5C30F suministrado por Lyondell Basell.

- 60 IO - ionómero de poliolefina peletizado (copolímero de etileno y ácidos acrílicos, parcialmente neutralizado con zinc), grado Surlyn 1601 suministrado por DuPont de Nemours.

- 65 PE-AB - mezcla maestra antibloqueo peletizada para polietileno lineal de baja densidad, grado Polybatch FSU 1010E suministrado por A.Schulman.

Materiales de barrera de gases

EVOH - copolímero peletizado de etileno y alcohol vinílico con un contenido molar de etileno del 32 %, grado Evasin 3251 F suministrado por Chang Chun Petrochemical Co. Ltd.

Adhesivos poliméricos

AD1 - Polietileno lineal de baja densidad maleinizado peletizado, Modic® Grado M603E suministrado por Mitsubishi Chemical Europe GmbH.

AD2 - copolímero maleinizado peletizado de etileno y un acrilato, grado Bynel 21E787 suministrado por DuPont de Nemours.

Ejemplo 1. Película con flexibilidad prácticamente isotrópica

Nueve composiciones mostradas en la columna correspondiente de la Tabla 1 se cargan en nueve extrusores con diferentes productividades en peso de la máquina de extrusión de nueve capas, se funden y se mezclan en ellas. Luego, los fundidos se alimentan a un molde de nueve capas, donde se forma un extruido de nueve capas, en el que la capa A es la capa interna y la capa I es la capa exterior. A continuación, se extruye a través de un molde anular para formar el tubo primario, que se enfría con agua fría a una temperatura de 13-15 °C.

El tubo primario solidificado con un diámetro promedio de aproximadamente 310 mm y un grosor promedio de 447 µm se transfiere luego, por medio de un sistema de rodillos de presión activos, a un calentador de infrarrojos tubular, donde se calienta a la temperatura de 80 °C, y luego se sometió a estiramiento de orientación con relaciones de estiramiento MD y TD de 2,85 y 3,2, respectivamente. La subsecuente termoestabilización de la película tubular orientada producida en forma de tubo terciario inflado con aire se lleva a cabo en calentadores de convección tubular durante 3-5 segundos, la temperatura del tubo terciario en la salida del calentador es de 135-140 °C. En el proceso de termoestabilización, el ajuste de la velocidad de rotación de los pares de rodillos de presión activos de entrada y salida que restringen la burbuja terciaria y el mantenimiento del diámetro de la burbuja a 705 mm proporcionan una relajación dimensional (retracción) del 30 % de la película en ambas direcciones. Los parámetros de estiramiento y retracción durante la etapa de relajación se dan en la Tabla 2. Después de la termoestabilización, la película tubular colapsada se pasa sobre el rodillo de enfriamiento para bajar la temperatura a 25 °C y luego se embobina en un rollo que contiene alrededor de 1000 m de película. La película resultante tiene un diámetro medio de aproximadamente 695 mm (ancho plano de aproximadamente 1092 mm) y un grosor de aproximadamente 100 µm.

En el proceso de rebobinado del rollo, cuatro cuchillas paralelas cortan la película tubular plana para separar unos 10 mm del material de la película de las líneas de plegado y simultáneamente cortan la película en 6 láminas prolongadas en forma de tres tiras dobles, cada una unos 357 mm de ancho. Luego, cada una de las láminas resultantes se embobina en un rollo separado.

Después de eso, la película se entrega a las instalaciones de procesamiento de carne, donde se usa como película inferior para la fabricación de

- a. bandejas para el envasado de salchichas tipo frankfurter, por medio de un molde de formación que se muestra en la Figura 1, con el uso de una termoformadora Multivac R145 suministrada por Multivac Group (área superficial de película ocupada por los productos formados ~71 %) en las condiciones descritas en el método anterior de determinación del adelgazamiento máximo;
- b. recipientes para envasar pollo entero con un peso aproximado de 1,2-1,4 kg, por medio de un molde de formación de 220 × 300 × 120 mm, con el uso de una envasadora Webomatic APS ML 4600, a intervalos transversales de 80 mm (área superficial de película ocupada por los productos formados ~62 %).

En ambos casos, los siguientes parámetros de formación están preestablecidos en los paneles de control de las termoformadoras: temperatura 100 °C, tiempo de precalentamiento 3 s, tiempo de formación 2,5 s y presión del sistema de vacío 267 Pa (2 mm Hg).

Los envases resultantes se cargan en un camión refrigerado para su entrega a una cadena de tiendas ubicada a una distancia de 20 km de la planta de procesamiento de carne. Al llegar al lugar de destino, todos los envases se descargan y se inspeccionan por daños, y se registra el porcentaje de paquetes con película rota.

Los resultados de las pruebas de producción de esta película y de las películas de otros ejemplos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1

Capa	Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos 3, 4*, 6		Ejemplos 2 y 7, Ejemplo Comparativo 5	
	α^{**} , %	Composición, %	α^{**} , %	Composición, %
A	10	PET (98) + PET-AB (2)	15	PA 6 (68) + PA 6/66 (20) + PA 6F6T (10) + PA-AB (2)
B	5	AD 1 (100)	5	AD 2 (100)
C	30	coPP (100)	30	coPP (100)
D	5	AD 2 (100)	5	AD 2 (100)
E	8	PA 6 (70) + PA 6/66 (20) + PA 6I/6T (10) [PA 6 (70) + PA 6I/6T (30)]	11	PA 6 (70) + PA 6/66 (20) + PA 6I/6T (10)
F	4	EVOH (100)	5	AD 2 (100)
G	8	PA 6 (70) + PA 6/66 (20) + PA 6I/6T (10) [PA 6 (70) + PA 6I/6T (30)]	4	EVOH (100)
H	5	AD 2 (100)	5	AD 2 (100)
I	25	POP1 (98) + PE-AB (2)	20	IO (98) + PE-AB (2)
* para el Ejemplo Comparativo 4, la composición de las capas de poliamida E y G se muestra en corchetes ** α - parte de la productividad de la extrusor en la productividad total de toda la unidad.				

Ejemplo 2. Película con una fuerte anisotropía de flexibilidad.

La primera etapa de producción del mismo es la extrusión de tubo primario con la estructura mostrada en la Tabla 1 para el Ejemplo 2, el diámetro de 362 mm y el grosor de 492 μm .

Aquí y en los siguientes ejemplos, las películas tubulares se fabrican de acuerdo con la tecnología del Ejemplo 1 con el diámetro final y el grosor como en este Ejemplo (1), pero con la retracción por estiramiento y relajación como se muestra en la Tabla 2. En consecuencia, tienen el mismo diámetro (ancho de tubo plano) que en el Ejemplo 1; el tubo se corta en el mismo número de láminas planas que en el Ejemplo 1 y se somete a las mismas pruebas que en el Ejemplo 1; los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 3 (comparativo). Película orientada e insuficientemente encogida con fuerza durante la relajación.

La primera etapa de producción del mismo es la extrusión de tubo primario con la estructura mostrada en la Tabla 1 para el Ejemplo 3, el diámetro de 248 mm y el grosor de 639 μm . Las operaciones subsiguientes se llevan a cabo como en el Ejemplo 2.

Tabla 2

Ejemplo núm.	Relación de estiramiento			Retracción durante la relajación, %		
	MD	TD	Superficie	MD	TD	Superficie
1	2,85	3,2	9,12	30	30	51
2	2,85	3,2	9,12	10	40	46
3 c.e. ¹	2,85	3,5	9,98	20	20	36
4 c.e.	2,85	3,2	9,12	30	30	51
5 c.e.	2	3,5	7	5	30	33,5
6 c.e. ^a	sin estiramiento			sin relajación		
6 c.e. ^b	sin estiramiento			sin relajación		
7	4	3,5	14	40	30	58

¹c.e. - comparativo (ejemplo)

^{a, b} las películas difieren en el grosor medio: 100 y 150 µm, respectivamente.

^c Retracción superficial durante la relajación α_s en % se calcula de la siguiente manera

$$\alpha_s = 100 \left(1 - \left(1 - \alpha_{md}/100 \right) \times \left(1 - \alpha_{td}/100 \right) \right) = \alpha_{md} + \alpha_{td} - \alpha_{md} \times \alpha_{td}/100,$$

donde α_{md} y α_{td} es la retracción lineal durante la relajación en la dirección de la máquina y en la dirección transversal, respectivamente.

Ejemplo 4 (comparativo). Película que contiene solo poliamidas de alto punto de fusión.

La primera etapa de producción del mismo es la extrusión del tubo primario con la estructura que se muestra en la Tabla 1 para el Ejemplo 4 [la composición de las capas de poliamida se muestra entre corchetes] y el parámetro geométrico como en el Ejemplo 1. Las operaciones subsiguientes se llevan a cabo como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5 (comparativo). Película mal orientada

La primera etapa de producción del mismo es la extrusión del tubo primario que se extruye con la estructura mostrada en el Ejemplo 5, Tabla 1, con un diámetro de 283 mm y un grosor de 466 μm . Las operaciones subsiguientes se llevan a cabo como en el Ejemplo 2.

Ejemplo 6 (comparativo). Películas no orientadas. Variantes a y b.

Se preparan dos muestras de película con la estructura descrita en el Ejemplo 1, el diámetro de 695 mm y el grosor de 100 μm (Variante a) y 150 μm (Variante b) por el conocido método de coextrusión de tubo soplado. El extruido tubular fundido se sopla con aire inmediatamente después de que emerge del molde anular para formar una burbuja con un diámetro de aproximadamente 700 mm, que luego se enfría en un flujo de aire frío y se embobina en un rollo. El grosor de la película se varía al cambiar la capacidad total de la unidad (se mantienen las relaciones de capacidad de los extrusores separadas).

Las operaciones subsecuentes con las películas tubulares resultantes se llevan a cabo en el Ejemplo 2.

Ejemplo 7. Películas extruidas de molde plano sujetas a posterior estiramiento y relajación.

Nueve composiciones que se muestran en la Tabla 1 para los Ejemplos 2, 5 y 7 se cargan, funden y mezclan en nueve extrusores que funcionan a diferentes capacidades. Luego, las masas fundidas se alimentan a un molde de nueve capas, donde se forma un extruido de masa fundida de nueve capas. A continuación, el material se extruye a través de un molde plano de 2000 mm de ancho con un espacio de 1,1 mm (1100 μm) para formar la lámina primaria fundida transferida al eje de enfriamiento a la temperatura de 20 °C, donde la lámina se enfría a la temperatura de 25 °C en su transición del estado fundido al estado sólido. El grosor y el ancho de la lámina primaria se controlan mediante el ajuste de la velocidad de rotación del primer par de rodillos de presión activos, mientras se mantiene constante la productividad global de la extrusor. Luego, la lámina primaria de 1160 - 1161 mm de ancho y 588 μm de grosor se recalienta con ejes precalentados a la temperatura de 85 °C y se transfiere, a través de un sistema de rodillos, al bastidor tensor para estiramiento biaxial simultáneo y relajación biaxial simultánea. El bastidor tensor se usa para el estiramiento de la lámina en las direcciones MD y TD con relaciones de estiramiento de 3,5 y 4, respectivamente. Luego, la lámina estirada se traslada, junto con las pinzas, a la zona de calentamiento a través de un sistema de rodillos. Allí la lámina se calienta a una temperatura de 145-150 °C y se somete, por convergencia mutua de las abrazaderas en dos direcciones, a una relajación y retracción controladas en la dirección de la máquina y en la dirección transversal en un 40 % y un 30 %, respectivamente. Después de templar con un flujo de aire, se recortan los bordes deformados con pinzas de la lámina preparada de 100 μm de grosor, y la lámina propiamente dicha se corta en 9 tiras cada una de aproximadamente 357 mm de ancho, que luego se embobinan en un rollo.

Las pruebas adicionales de estas películas se llevan a cabo como en el Ejemplo 1.

Tabla 3

Película de Ejemplo núm.	Grosor ¹ promedio de película, mm	Adelgazamiento máximo	Retracción, % ²				Relación de rechazo en la formación de bandeja, % ³		Grosor mínimo de la bandeja de pollo, µm	Porcentaje de envases de pollo dañados en la transportación, % ⁴
			en agua a 90 °C, 10 s		en aire a 100 °C, 10 s		frankfurters	pollos		
			MD	TD	MD	TD				
1	100	4,4	1	1	1	1	1	0	35	0
2	100	4	1	2	0	1	1	0	39	0
3 c.e.	100	3,8	15	16	13	14	10	2	41	0
4 c.e. ⁵	100	4,2	1	1,5	0	0	25	8	37	0
5 c.e.	100	4,7	6	0	2	0	38	11	33	15
6 c.e. ^a	100	5,2	0	0	0	0	0	0	30	48
6 c.e. ^b	150	4,9	0	0	0	0	0	0	47	1
7	100	4	1	0	0	0	2	0	39	0

¹El grosor es aproximadamente igual al grosor medio en las áreas no deformadas

²MD y TD – dirección de la máquina y dirección transversal de la película

³Porcentaje de bandejas rotas

⁴Porcentaje relativo al número de bandejas originalmente intactas

⁵Las bandejas y recipientes del Ejemplo Comparativo 4 se deforman significativamente

Las tablas 1, 2 y 3 muestran que las películas fabricadas por el método inventado pueden termoformarse por estiramiento profundo en condiciones severas prácticamente libres de rupturas, en contraste con las películas orientadas de la técnica anterior. Las películas inventadas no son propensas a un adelgazamiento excesivo en ciertas áreas, como lo confirman los valores máximos de adelgazamiento de la película (no más de 4,5) en los productos formados (bandejas blandas o contenedores), y demuestran una retracción muy baja (menos del 3 %) a la temperatura de formación, lo que proporciona la conservación de la forma preestablecida en la fabricación. La película inventada es adecuada, a pesar del reducido grosor original, para la fabricación de productos mecánicamente fuertes, que, a pesar del menor grosor medio de la película original, presentan una mayor resistencia mecánica que las películas no orientadas tradicionalmente usadas para este fin.

REIVINDICACIONES

1. Una película de barrera plana coextruida biaxialmente orientada y termoestable, que comprende,

- (i) al menos una capa termosellable exterior, compuesta principalmente por una (co)poliolefina con una temperatura de reblandecimiento Vicat que no supera los 130 °C,
- (ii) al menos una capa termorresistente, compuesta principalmente por al menos un (co)polímero polar seleccionado del grupo que comprende (co)poliamidas predominantemente alifáticas y (co)poliésteres aromáticos,
- (iii) al menos una capa adhesiva central compuesta de un material capaz de adherirse tanto a (co)poliolefinas como a (co)polímeros polares,

en la que

- a. dicha capa termorresistente, que consiste principalmente en (co)poliamidas predominantemente alifáticas, comprende no menos del 15 % de al menos una copoliamida predominantemente alifática con una temperatura de fusión no superior a 205 °C;
- b. un valor de retracción de la película en cada una de las direcciones de la máquina y transversal después de la inmersión durante 10 segundos en agua a una temperatura de 90 °C es inferior al 10 %;
- c. un valor de retracción de la película en al menos una de las direcciones de la máquina y transversal es inferior al 3 % después de permanecer durante 10 segundos en un armario de secado precalentado a 100 °C;
- d. la película está termoformada de modo que no menos del 99 % de los productos termoformados a partir de la película no se dañen, y la relación entre el grosor medio en las áreas de película no deformada y el grosor mínimo medio de la película en un producto formado resultante, medido como se divulga en la descripción, no es superior a 4,5, cuando el termoformado al vacío se lleva a cabo automáticamente por una máquina de termoformado a una temperatura preestablecida de 100 °C, un tiempo de calentamiento de 3 s, un tiempo de formación de 2,5 s y una presión del sistema de vacío de 267 Pa (2 mm Hg), por medio de un molde de formación con cuatro cavidades de moldeo en forma de paralelepípedos rectangulares, cada uno con las dimensiones totales de 147×143×50 mm y bordes redondeados con un radio de 20 mm, ensamblados en un bloque rectangular con espacios de 18 mm entre las cavidades de moldeo en la dirección de la máquina y espacios de 15 mm en la dirección transversal.

2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha capa termosellable contiene al menos un (co)polímero, que contiene principalmente (i) unidades monoméricas de etileno o propileno y (ii) unidades monoméricas de al menos uno de los monómeros seleccionados de la lista que comprende α -olefina con un número de átomos de carbono de 2 a 14, ésteres vinílicos, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y sales de los mismos, en los que la cantidad total de los monómeros (ii) no supera el 40 % en moles.

3. La película de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dichos ésteres vinílicos están representados preferentemente por acetato de vinilo, y dichos ácidos carboxílicos insaturados se seleccionan preferentemente de la lista que comprende ácido acrílico y ácido metacrílico, mientras que sus ésteres contienen preferentemente residuos de alcoholes normales o ramificados con un número de átomos de carbono de 1 a 6, y dichas sales contienen preferentemente cationes, seleccionados de la lista que comprende Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} o Zn^{2+} .

4. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que al menos una de dichas copoliamidas predominantemente alifáticas de dicha capa termorresistente que tiene la temperatura de fusión que no supera los 205 °C contiene unidades monoméricas de dichos aminoácidos que comprenden unidades de monómeros seleccionados del grupo (i) que incluye ácido γ -aminobutírico, ácido δ -aminovalérico, ácido ϵ -aminocaproico, ácido ι -aminoundecanoico, ácido κ -aminoláurico, tetrametilendiamina, hexametildiamina, dodecametilendiamina, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanoico y, opcionalmente, no más del 15 % p/p de monómeros seleccionados del grupo (ii) que incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, meta-xililendiamina y para-xililendiamina.

5. La película de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha capa termorresistente contiene adicionalmente no más del 85 % de al menos una (co)poliamida predominantemente alifática con una temperatura de fusión superior a 205 °C, que contiene unidades monoméricas de al menos un monómero seleccionado de la lista que comprende monómeros del grupo (i) que incluyen ácido γ -aminobutírico, ácido δ -aminovalérico, ácido ϵ -aminocaproico, ácido ι -aminoundecanoico, ácido κ -aminoláurico, tetrametilendiamina, hexametildiamina, dodecametilendiamina, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecanoico, y opcionalmente no más del 15 % p/p de monómeros seleccionados del grupo (ii) que incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, meta-xililendiamina y para-xililendiamina.

6. La película de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5, en la que dicha capa termorresistente comprende adicionalmente (co)poliamidas semiaromáticas seleccionadas de la lista que comprende PA 6I/6T y PA MXD6.

- 5 7. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho (co)poliéster aromático que forma parte de la capa termorresistente se selecciona de la lista que comprende tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con glicol, tereftalato de polibutileno, copolímero cristalizante de tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, y cualquier mezcla de los (co)polímeros anteriores.
8. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de la capa adhesiva es un producto del injerto de anhídrido maleico en poliolefina que contiene principalmente unidades monoméricas de propileno o etileno.
- 10 9. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene adicionalmente al menos una capa de barrera al oxígeno de EVOH, compuesta principalmente por un copolímero polar de etileno y alcohol vinílico, en la que el contenido de etileno no es superior al 50 % en moles.
- 15 10. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene adicionalmente al menos una capa de barrera contra la humedad compuesta principalmente por un (co)polímero de olefina.
11. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene adicionalmente al menos una capa termorresistente compuesta principalmente por (co)poliamida alifática, que es una capa central.
- 20 12. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película comprende de 3 a 25 capas.
- 25 13. Un método de preparación de una película de barrera plana biaxialmente orientada y termoestable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que incluye las etapas de coextrusión, estiramiento biaxial, termoestabilización y embobinado en un rollo, en el que
 - i. una relación de estiramiento del área en el estiramiento biaxial no es inferior a 8, y
 - ii. la etapa de termoestabilización va acompañada de una relajación con un valor de retracción superior al 25 % en al menos una de las direcciones longitudinal y transversal, y de una relajación superficial con un valor de retracción del área superior al 40 %.
- 30 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicha coextrusión es una coextrusión en molde plano de una película plana, mientras que las etapas de estiramiento biaxial, termoestabilización y relajación se llevan a cabo por medio de un bastidor tensor.
- 35 15. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que
 - i. dicha coextrusión es el moldeo por inyección de un tubo primario a través de un molde anular,
 - ii. dicho estiramiento biaxial se logra por soplado con gas del tubo primario con estiramiento longitudinal simultáneo de la película por medio de dos pares de rodillos de presión para producir un tubo secundario,
 - 40 iii. la subsecuente termoestabilización y relajación de la película tubular se lleva a cabo a una presión de gas del tubo inferior a la de la producción del tubo secundario, y a una tensión reducida controlada creada por otros dos pares de rodillos de presión usados para la producción del tubo resultante,

que luego se colapsa en una película tubular aplanada, y se obtiene una película lista para usar al cortar dicha película tubular aplanada en un número deseable de láminas prolongadas.
- 45

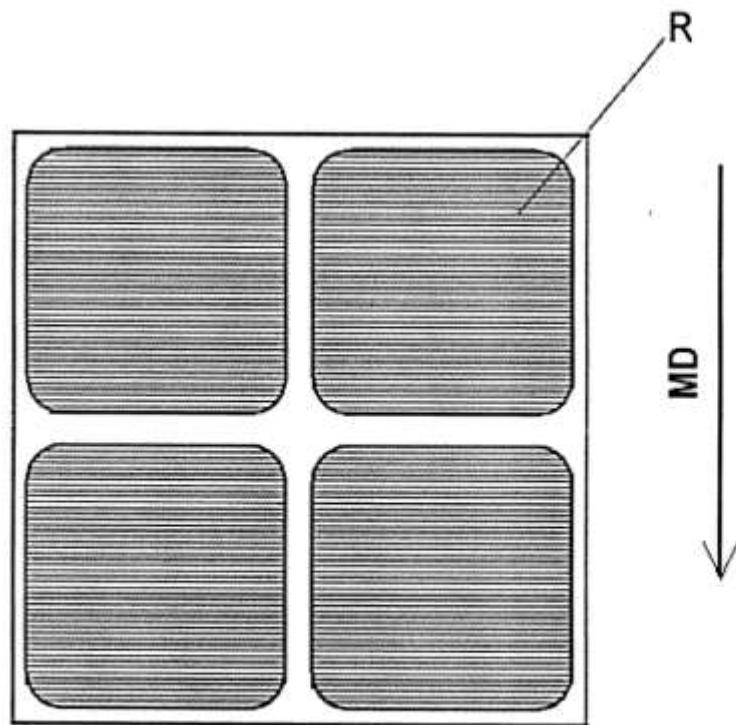


Figura 1

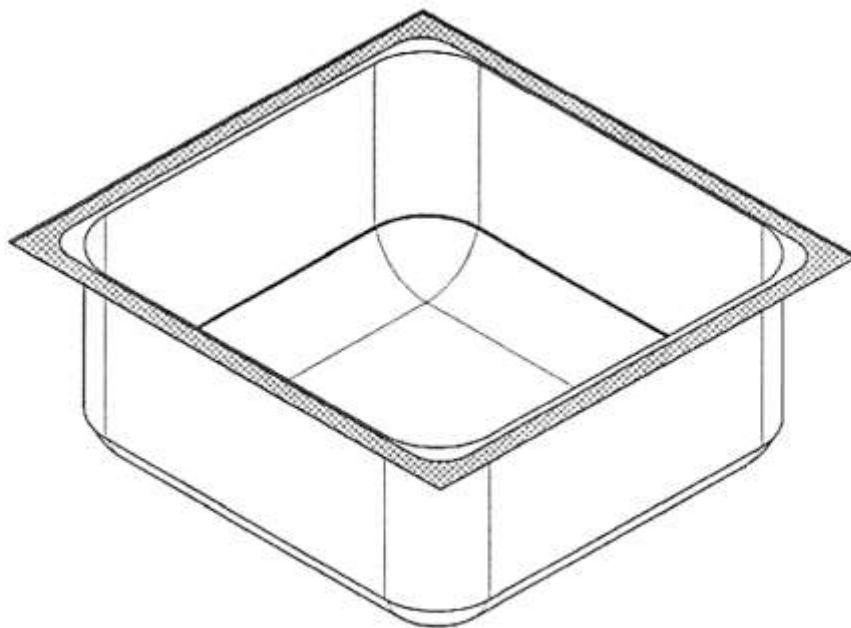


Figura 2