



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 619**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04717958 .5**
86 Fecha de presentación : **05.03.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1599337**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Película de alta contracción que tiene una alta velocidad de transmisión de oxígeno.**

30 Prioridad: **05.03.2003 US 379784**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es: **Cryovac, Inc.**
P.O. Box 464, 100 Rogers Bridge Road
Duncan, South Carolina 29334-0464, US

72 Inventor/es: **Wilburn, Daniel, S. y**
Kendrick, Clifford, A.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 286 619 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 alta contracción que tiene una alta velocidad de transmisión de oxígeno.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de películas, particularmente películas de envasado flexibles, más particularmente a películas adecuadas para el envasado de productos que se benefician de ser envasados en una película que presenta una alta velocidad de transmisión de oxígeno, tales como mariscos.

10 **Antecedentes de la invención**

En el envasado de marisco fresco, si el material de envasado no tiene una velocidad de transmisión de oxígeno (“OTR”) relativamente alta, en ciertas condiciones el resultado puede ser el crecimiento de *clostridium botulinum*, que puede producir enfermedad para un consumidor del marisco. Recientemente, la Food and Drug Administration de Estados Unidos impuso una nueva norma para el envasado de marisco debido al riesgo de crecimiento de *clostridium botulinum*. Bajo esta nueva norma, la película de envasado debe tener una velocidad de transmisión de oxígeno, (es decir, O₂) de al menos 10.000 cc/m²/24 horas a STP (es decir, a estándar, presión y humedad relativa temperatura, que es de 23°C (73°F), 0% de humedad relativa y presión atmosférica a nivel del mar).

Anteriormente, las películas de envasado que tenían velocidades de transmisión de oxígeno de 2.000 a 5.000 cc/m²/24 horas a STP se han usado para el envasado de marisco. Sin embargo, con los nuevos requisitos de 10.000 cc/m²/24 horas a STP, estas películas tienen una velocidad de transmisión de oxígeno demasiado baja para satisfacer la nueva velocidad de transmisión de oxígeno de la FDA para el envasado de marisco.

Las películas que presentan una velocidad de transmisión de oxígeno relativamente alta se han usado durante un tiempo para el envasado de diversos productos alimentarios tales como productos frescos, frutas y queso. La velocidad de transmisión de gas para el envasado de estos alimentos se ha ajustado tradicionalmente al nivel deseado haciendo una película relativamente fina (espesor generalmente en el intervalo de aproximadamente 0,025 a 0,32 mm (1 mil a aproximadamente 1¼ mil), que contiene al menos un polímero que tiene una velocidad de transmisión de oxígeno relativamente alta. En general, no es necesario envasar el producto en una película que tenga una alta resistencia a maltrato. Por lo tanto, la película producida de 0,025 a 0,032 mm (1 mil a 1¼ mil), de alta OTR ha proporcionado un buen rendimiento para el envasado del producto.

El envasado de marisco en una película que tiene la velocidad de transmisión de oxígeno deseada se hace problemático debido a los requisitos opuestos de una película que tenga tanto una alta OTR como una alta resistencia a maltrato. Las películas de envasado de marisco requieren una película más resistente a maltrato que la del producto. Haciendo más gruesas las películas de producto de 0,025 a 0,032 mm (1 mil a 1¼ mil) para proporcionar la resistencia a maltrato deseada da como resultado una película que tiene una OTR demasiado bajo para ser adecuada para el envasado de marisco.

Sería deseable proporcionar una película que presenta una combinación de una mayor resistencia a maltrato que las películas de producto mientras que al mismo tiempo proporciona a la película una transmisión de oxígeno relativamente alta para el envasado de marisco fresco. Si dicha película está disponible, el marisco fresco que se envasa en la película podría enfriarse rápidamente situándolo en una solución de salmuera a baja temperatura, dando como resultado un producto con una mayor vida útil y una mayor calidad cuando llega al consumidor.

El documento EP-A1-0.690.012 describe una película con un espesor total de aproximadamente 0,15 mm. Una primera capa externa que sirve como capa de maltrato tiene un espesor de aproximadamente 0,007 mm y está compuesta por polietileno de alta densidad. Una segunda y tercera capa, cada una de las cuales es una capa núcleo y cada una de las cuales sirve como capa masiva, tienen un espesor combinado de aproximadamente 0,057 mm y cada una de ellas está compuesta por copolímero de etileno/acetato de vinilo. Una cuarta capa, que es una capa núcleo, sirve como capa masiva y preferiblemente tiene un espesor de aproximadamente 0,019 mm y está compuesta preferiblemente por polietileno de baja densidad. Las capas quinta y sexta cada una de las cuales es una capa núcleo y cada una de las cuales sirve como capa masiva tiene un espesor combinado de aproximadamente 0,057 mm. Cada una de estas capas está compuesta por un copolímero de etileno/acetato de vinilo. Una séptima capa es una capa externa que sirve como capa sellante, y preferiblemente tiene un espesor de aproximadamente 0,011 mm y está compuesta, por ejemplo, de EVA.

60 **Sumario de la invención**

Se ha descubierto una película que tiene una combinación no alcanzada hasta ahora de velocidad de transmisión de oxígeno y espesor, con el espesor relativamente alto que proporciona a la película una resistencia a maltrato mayor que películas más finas de la misma composición polimérica. La película de la invención puede diseñarse para proporcionar una velocidad de transmisión de oxígeno de al menos 10.000 cc/m²/día a STP en combinación con un espesor global de al menos a 0,038 mm (1,5 mils), incluso 0,051 mm (2 mils) o mayor. Se ha descubierto que este resultado puede conseguirse con una película multicapa que tiene capas externas relativamente finas y una o más capa o capas de película interna relativamente gruesas que contienen uno o más polímeros que tienen una OTR particularmente alta.

ES 2 286 619 T3

En un primer aspecto de la presente invención se proporciona una película multicapa, que comprende: (A) una primera capa que es una primera capa de película externa y que sirve como capa de sellado térmico, comprendiendo la primera capa un primer polímero, teniendo la primera capa un espesor del 2 al 20 por ciento del espesor total de la película multicapa; y (B) al menos una segunda capa que sirve como capa de transmisión de oxígeno, estando compuesta esencialmente la al menos una segunda capa por al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por: (i) copolímero de etileno/acrilato de butilo, (ii) copolímero homogéneo de etileno/alfa olefina que tiene una densidad menor de 0,92 g/cc; (iii) copolímero de etileno/acrilato de metilo que tiene un contenido de mero de acrilato de metilo del 20 al 24 por ciento en moles; (iv) copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un contenido de mero de acetato de vinilo del 10 al 30 por ciento en moles; (v) copolímero de bloque de butadieno estireno; y la al menos una segunda capa tiene un espesor del 80 al 98 por ciento del espesor total de la película multicapa; caracterizada porque el espesor total de la película multicapa es de al menos 0,038 mm (1,5 mils) y la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de al menos 10.000 cc/m²/24 horas a STP.

En un segundo aspecto de la presente invención se proporciona una película multicapa que comprende: (A) una primera capa que es una primera capa de película externa y que sirve como capa de sellado térmico, comprendiendo la primera capa un primer polímero, la primera capa tiene un espesor del 2 al 20 por ciento del espesor total de la película multicapa; y (B) al menos una segunda capa que sirve como capa de alta transmisión de oxígeno, comprendiendo la al menos una segunda capa al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por: (i) copolímero de etileno/acrilato de butilo, (ii) copolímero homogéneo de etileno/alfa olefina que tiene una densidad de 0,86 a 0,91 g/cc, (iii) copolímero heterogéneo de etileno/alfa olefina que tiene una densidad de 0,89 a 0,91 g/cc; (iv) copolímero de etileno/acrilato de metilo que tiene un contenido de mero de acrilato de metilo del 20 al 24 por ciento en moles; (v) copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un contenido de mero de acetato de vinilo del 10 al 30 por ciento en moles; (vi) copolímero de bloque de butadieno estireno; y la al menos una segunda capa tiene un espesor del 80 al 98 por ciento del espesor total de la película multicapa; el espesor total de la película multicapa es de al menos 0,038 mm (1,5 mils) y la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de al menos 10.000 cc/m²/24 horas a STP.

En una realización preferida de acuerdo con el primero o segundo aspectos de la invención, la película multicapa comprende adicionalmente una tercera capa que es una segunda capa de película externa con la al menos una segunda capa que está entre la primera capa y la tercera capa, con la al menos una segunda capa constituyendo del 80 al 95 por ciento del espesor total de la película, y con la primera y tercera capas juntas constituyendo del 5 al 15 por ciento del espesor total de la película. Más preferiblemente, la al menos una segunda capa constituye del 90 al 95 por ciento del espesor total de la película, con la primera y tercera capas juntas constituyendo del 5 al 10 por ciento del espesor total de la película.

Preferiblemente, la al menos una segunda capa comprende una pluralidad de capas comprendiendo cada una de ellas un copolímero de etileno/acrilato de butilo.

Preferiblemente, la película multicapa tiene un espesor de película total de 0,038 a 0,25 mm (1,5 a 10 mils), más preferiblemente de 0,038 a 0,07 mm (1,5 a 3 mils), más preferiblemente de 0,038 a 0,64 mm (1,5 a 2,5 mils), más preferiblemente de 0,046 a 0,064 mm (1,8 a 2,5 mils) y más preferiblemente de 0,046 a 0,056 mm (1,8 a 2,2 mils).

En una realización de la película de la presente invención, la película es especialmente adecuada para usarla en una bolsa contraible. Esta película multicapa tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) (es decir, la contracción libre en la dirección longitudinal más la contracción libre en la dirección transversal, es decir contracción libre "L + T") del 20 al 120 por ciento, midiéndose la contracción libre en cada dirección de acuerdo con ASTM D2732. Esta película se produce preferiblemente mediante moldeado descendente, proceso de orientación biaxial de burbuja atrapada ilustrado en la Figura 1, junto con la descripción adjunta a continuación. Más preferiblemente, está película tiene una contracción libre del 15 al 120 por ciento, más preferiblemente, del 30 al 120 por ciento, más preferiblemente del 50 al 115 por ciento, más preferiblemente del 80 al 110 por ciento, más preferiblemente del 95 al 105 por ciento.

En otra realización de la presente invención, la película es especialmente adecuada para usar como banda superior en un envasado superficial al vacío (es decir, "VSP"). Esta película tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) del 0 al 10%, y se produce preferiblemente mediante el proceso de soplado de película en caliente ilustrado en la Figura 6, junto con la descripción adjunta a continuación. Preferiblemente, cada capa de esta película se irradia a un nivel de 50 a 250 kGy, más preferiblemente de 180 a 220 kGy.

Preferiblemente, la película multicapa tiene una velocidad de transmisión de O₂ de 10.000 a 15.000; más preferiblemente de 10.000 a 12.000 cc/m²/24 horas a STP.

Preferiblemente, la primera capa externa comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, copolímero heterogéneo de etileno/alfa olefina, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, resina de ionómero, copolímero de etileno/éster insaturado, y copolímero de etileno/ácido insaturado.

Preferiblemente, la tercera capa comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por copolímero homogéneo de etileno/alfa olefina, copolímero heterogéneo de etileno/alfa olefina, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, resina de ionómero, copolímero de etileno/éster insaturado (particularmente copolímero de etileno/acrilato de butilo), y copolímero de etileno/ácido insaturado. Opcionalmente, al menos una segunda ca-

pa puede llenarse con aceite (por ejemplo con aceite mineral), que se ha descubierto que aumenta la velocidad de transmisión de oxígeno de la capa.

Preferiblemente, al menos una capa de la película multicapa comprende una red polimérica que se ha reticulado por irradiación. En las películas que no pueden contraerse por calor de acuerdo con la presente invención se prefiere que cada capa de la película multicapa comprenda una red polimérica que se ha reticulado por irradiación.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un proceso preferido para preparar una película que puede contraerse por calor de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es un esquema de una bolsa de sellado final de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es una vista de sección transversal tomada a través de la sección 3-3 de la Figura 2.

La Figura 4 es un esquema de una bolsa de sellado lateral de acuerdo con la presente invención.

La Figura 5 es una vista de sección transversal tomada a través de la sección 5-5 de la Figura 4.

La Figura 6 es un esquema de un proceso preferido para preparar una película que no se contrae por calor de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en este documento, el término “película” se usa en un sentido genérico para incluir una banda de plástico, independientemente de si es una película o lámina. Preferiblemente, las películas de y usadas en la presente invención tienen un espesor de 0,102 mm (4 mils) o menor. Como se usa en este documento el término “envase” se refiere a materiales de envasado configurados alrededor de un artículo a envasar. La expresión “producto envasado”, como se usa en este documento, se refiere a la combinación del artículo que está rodeado por el envase.

Como se usa en este documento, el término “sellado” se refiere a cualquier sellado de una primera parte (es decir región) de una superficie de película a una segunda parte de una superficie de película, en la que el sellado se forma calentando las partes a al menos sus temperaturas de iniciación de sellado respectivas. El sellado puede realizarse en una o más de una de la amplia variedad de maneras, tales como usando una barra calentada, aire caliente, un cable caliente, radiación de infrarrojos, sellado ultrasónico, sellado por radiofrecuencia, etc. El mecanismo de sellado preferido es un sellado de impulso térmico usando un cable de sellado por el que se hace pasar un pulso de electricidad.

Como se usa en este documento, el término “copolímero” se refiere a polímeros formados por la reacción de polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término “copolímero” incluye el producto de reacción de copolimerización de etileno y una alfa olefina, tal como 1-hexeno. El término “copolímero” incluye también por ejemplo la copolimerización de una mezcla de etileno con propileno y 1-hexeno y 1-octeno, o incluso por ejemplo, ácidos alfa-beta insaturados, o derivados de los mismos. Como se usa en este documento, el término “copolimerización” se refiere a la polimerización simultánea de dos o más monómeros. El término “copolímero” incluye también copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

Como se usa en este documento, los copolímeros se identifican, es decir se nombran en términos de los monómeros a partir de los cuales se producen los copolímeros. Por ejemplo la expresión “copolímero de etileno/alfa olefina” se refiere a un copolímero producido por la copolimerización de etileno como primer comonómero y alfa olefina como segundo comonómero con o sin comonómero o comonómeros adicionales. Como se usa en este documento, el término “mero” se refiere a una unidad de un polímero, que se deriva de un monómero usado en la reacción de polimerización. Por ejemplo, la expresión “mero de alfa-olefina” se refiere a una unidad por ejemplo en un copolímero de etileno/alfa olefina, siendo la unidad de polimerización aquel “resto” que se deriva del monómero de la alfa olefina después de que reaccionan para convertir una parte de la cadena del polímero, es decir, aquella parte del polímero a la que contribuye el monómero de la alfa olefina individual después de que reacciona para convertirse en una parte de la cadena del polímero.

Como se usa en este documento, la expresión “polímero heterogéneo” se refiere a los productos de la reacción de polimerización de una variación relativamente amplia en el peso molecular y una variación relativamente amplia en la distribución de composición, es decir, polímeros preparados por ejemplo usando catalizadores convencionales de Ziegler-Natta. Los polímeros heterogéneos pueden usarse en diversas capas de la película de la presente invención. Dichos polímeros típicamente contienen una variedad relativamente amplia de longitudes de cadena y porcentajes de comonómero.

Como se usa en este documento, la expresión “catalizador heterogéneo” se refiere a un catalizador adecuado para usar en la polimerización de polímeros heterogéneos, como se ha definido anteriormente. Los catalizadores heterogéneos tienen diversos sitios activos que difieren en acidez de Lewis y entorno estérico. Los catalizadores de Ziegler-Natta son catalizadores heterogéneos. Los ejemplos de sistemas heterogéneos de Ziegler-Natta incluyen haluros metá-

licos activados por un co-catalizador organometálico, tal como cloruro de titanio, que opcionalmente contiene cloruro de magnesio, complejoado con trialkil aluminio. Dichos sistemas catalíticos se describen por ejemplo en la Patente de Estados Unidos N° 4.302.565 de GOEKE, *et al.*, y la Patente de Estados Unidos N° 4.302.566 de KAROL, *et al.*

5 Como se usa en este documento, la expresión “polímero homogéneo” se refiere a los productos de la reacción de polimerización con distribución de peso molecular relativamente estrecha y distribución de composición relativamente estrecha. Los polímeros homogéneos pueden usarse en diversas capas de la película multicapa de la presente invención. Los polímeros homogéneos son estructuralmente diferentes de los polímeros heterogéneos en que los polímeros homogéneos presentan una secuenciación relativamente uniforme de comonomeros dentro de una cadena, una imagen especular de distribución de secuencia en todas las cadenas, y una similitud en la longitud de todas las cadenas, es decir, una distribución de peso molecular más estrecha. Adicionalmente, los polímeros homogéneos se preparan típicamente usando metaloceno, u otro catalizador de tipo de sitio único, en lugar de usar catalizadores de Ziegler Natta.

15 Más particularmente, los copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina puede caracterizarse por uno o más métodos conocidos por los especialistas en la técnica, tales como distribución del peso molecular (P_w/M_n), índice de amplitud de la distribución a la composición (CDBI), intervalo de punto de fusión estrecho, y comportamiento de punto de fusión único. La distribución de peso molecular (P_w/M_n) conocida también como “polidispersidad”, puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel. Los copolímeros homogéneos de etileno/alfa olefina que pueden usarse en la presente invención preferiblemente tienen una P_w/M_n de menos de 2,7; más preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 2,5; aún más preferiblemente, de aproximadamente 1,9 a 2,3. El índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de dichos copolímeros homogéneos de etileno/alfa olefina generalmente será mayor de aproximadamente el 70%. El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonomero dentro del porcentaje del 50 por ciento (es decir, más o menos del 50%) del contenido de comonomero molar total medio. El CDBI del polietileno lineal, que no contiene un comonomero se define como el 100%. El Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI) se determina mediante la técnica de fraccionamiento por elevación de la temperatura de elución (TREF). La determinación del CDBI claramente distingue copolímeros homogéneos (es decir distribución de composición estrecha según se evalúa mediante valores de CDBI generalmente por encima del 70%) a partir de los VLDPE disponibles en el mercado que generalmente tienen una distribución de composición amplia como se evalúa mediante los valores de CDBI generalmente menores del 55%. Los datos de TREF y cálculos a partir de los mismos para la determinación del CDBI de un copolímero se calculan fácilmente a partir de los datos obtenidos de técnicas conocidas en la técnica tales como por ejemplo fraccionamiento por elevación de la temperatura de elución como se describe por ejemplo en Wild *et al.*, *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, pág. 441 (1982). Preferiblemente, los copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI mayor de aproximadamente el 70%, es decir un CDBI de aproximadamente el 70% al 99%. En general, los copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina útiles en la presente invención presentan también un intervalo de punto de fusión relativamente estrecho, en comparación con los “copolímeros heterogéneos”, es decir, copolímeros que tienen un CDBI de menos del 55%. Preferiblemente, los copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina presentan una característica de punto de fusión esencialmente singular, con un pico de punto de fusión (T_m) como se determina mediante calorimetría de exploración diferencial (DSC), de aproximadamente 60°C a 105°C. Preferiblemente el copolímero homogéneo tiene un pico de T_m por DSC de aproximadamente 80°C a 100°C. Como se usa en este documento, la expresión “punto de fusión esencialmente único” significa que al menos el 80% en peso del material corresponde a un único pico de T_m a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 60°C a 105°C, y esencialmente no hay una fracción sustancial del material que tenga un pico de punto de fusión mayor de aproximadamente 115°C según se determina por análisis de DSC. Las medidas de DSC se realizan en un Sistema de Análisis Térmico Perkin Elmer 7. La información de fusión presentada son los segundos datos de fusión, es decir la muestra se calienta a una velocidad programada de 10°C/minuto a una temperatura por debajo de su intervalo crítico. La muestra se recalienta después (segunda fusión) a una velocidad programada de 10°C/minuto.

50 Un copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina puede prepararse, en general, mediante la copolimerización de etileno y una cualquiera o más alfa-olefinas. Preferiblemente, la alfa-olefina es una alfa-monoolefina C_3 - C_{20} , más preferiblemente una alfa-monoolefina C_4 - C_{12} , aún más preferiblemente, una alfa-monoolefina C_4 - C_8 . Aún más preferiblemente, la alfa-olefina comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por buteno-1, hexeno-1 y octeno-1, es decir, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, respectivamente. Más preferiblemente la alfa-olefina comprende octeno-1 y/o una mezcla de hexeno-1 y buteno-1.

Los procesos para preparar y usar los polímeros homogéneos se describen en la Patente de Estados Unidos N° 5.206.075 de HODGSON, Jr., Patente de Estados Unidos N° 5.241.031 de MEHTA, y Solicitud Internacional PCT WO 93/03093. Los detalles adicionales respecto a la producción y uso de copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina se describen en la Publicación Internacional N° WO 90/03414, y Publicación Internacional PCT N° WO 93/03093, perteneciendo ambas a Exxon Chemical Patents, Inc. como el solicitante.

Otra especie de copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.272.236 de LAI, *et al.*, y la Patente de Estados Unidos N° 5.278.272 de LAI, *et al.*

65 Como se usa en este documento, el término “poliolefina” se refiere a una olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática sustituida o no sustituida. Más específicamente, en el término poliolefina se incluyen homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y de un comonomero no ole-

ES 2 286 619 T3

fínico copolimerizable con la olefina, tal como éster insaturado, ácido insaturado (especialmente ácidos alfa-beta monocarboxílicos), anhídrido de ácido insaturado, sales metálicas neutralizadas de ácido insaturado, y similares. Los ejemplos específicos incluyen homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, polibuteno, copolímero de etileno/alfa-olefina, copolímero de propileno/alfa-olefina, copolímero de buteno/alfa olefina, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acrilato de etilo, copolímero de etileno/acrilato de butilo, copolímero de etileno/acrilato de metilo, copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/ácido metacrílico, resina de poliolefina modificada, resina de ionómero, polimetilpenteno, etc. La resina de poliolefina modificada incluye el polímero modificado preparado por copolimerización del homopolímero de la olefina o el copolímero de la misma con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico o similares o un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similares. Puede obtenerse también incorporando al homopolímero o copolímero de olefina un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico o similares, un derivado del mismo tal como el anhídrido, éster o sal metálica o similares.

Como se usa en este documento, la expresión “polímero modificado” así como más expresiones específicas tales como “copolímero modificado de etileno y acetato de vinilo” y “poliolefina modificada” se refieren a dichos polímeros que tienen una funcionalidad anhídrido, como se ha definido inmediatamente anteriormente, injertada en el mismo y/o copolimerizada en el mismo y/o mezclada con el mismo. Preferiblemente, dichos polímeros modificados tienen la funcionalidad anhídrido injertada sobre o polimerizada en los mismos, opuesta a simplemente mezclada con el mismo.

Como se usa en este documento, la expresión “copolímero de etileno/alfa-olefina” se refiere a dichos materiales homogéneos tales como polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y polietileno de muy baja y ultra-baja densidad (VLDPE y ULDPE); así como a dichos copolímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina tales como: resinas lineales de copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, catalizadas por metaloceno EXACT (TM) que pueden obtenerse de Exxon Chemical Company, de Baytown, Texas, copolímeros homogéneos de etileno sustancialmente lineal/alfa-olefina que tienen una ramificación de cadena larga (por ejemplo copolímeros conocidos como resinas AFFINITY (TM) y resinas ENGAGE (TM) disponibles en Dow Chemical Company, de Midland, Michigan), así como resinas de copolímero homogéneo lineal de etileno/alfa-olefina TAFMER (TM) que pueden obtenerse a partir de Mitsui Petrochemical Corporation. Tanto los polímeros heterogéneos como los polímeros homogéneos mencionados anteriormente que incluyen generalmente copolímeros de etileno con una o más comonómeros seleccionados entre alfa-olefina C₄ a C₁₀ tales como buteno-1 (es decir 1-buteno), hexeno-1, octeno-1, etc. Aunque LDPE y MDPE están más ramificados que LLDPE, VLDPE, ULDPE, resina EXACT (TM) y resina TAFMER (TM), este último grupo de resinas tienen un número relativamente alto de ramificaciones cortas en lugar de las grandes ramificaciones presentes en LDPE y MDPE. Las resinas AFFINITY (TM) y las resinas ENGAGE (TM) tienen un número relativamente grande de ramificaciones cortas en combinación con un número relativamente pequeño de ramificaciones de cadena larga. LLDPE tiene una densidad normalmente en el intervalo de aproximadamente 0,91 gramos por centímetro cúbico a aproximadamente 0,94 gramos por centímetro cúbico.

En general, el copolímero de etileno/alfa-olefina comprende un copolímero resultante de la copolimerización de aproximadamente el 80 al 99 por ciento en peso de etileno y del 1 al 20 por ciento de alfa-olefina. Preferiblemente, el copolímero de etileno alfa-olefina comprende un copolímero resultante de la copolimerización de aproximadamente el 85 al 95 por ciento en peso de etileno y del 5 al 15 por ciento de alfa-olefina.

Como se usa en este documento, las expresiones “capa interior” y “capa interna” se refieren a cualquier capa, de una película multicapa que tienen ambas de sus superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película.

Como se usa en este documento la expresión “capa interior” se refiere a una capa de película externa, de una película multicapa para envasar un producto, que está más próxima al producto, respecto a las otras capas de la película multicapa. La “capa interna” se usa también con referencia a la capa más interna de una pluralidad de capas dispuestas concéntricamente co-extruidas simultáneamente a través de un troquel anular, o la capa interior de un tubo de película soldado longitudinalmente.

Como se usa en este documento la expresión “capa externa” se refiere a cualquier capa de una película que tenga menos de dos de sus superficies principales adheridas directamente a otra capa de la película. La expresión incluye películas monocapa y multicapa. Todas las películas multicapa tienen dos y solamente dos capas externas, cada una de las cuales tiene una superficie principal adherida únicamente a una de las otras capas de la película multicapa. En las películas monocapa, sólo hay una capa, que por supuesto, es una capa externa y ninguna de sus dos superficies principales está adherida a otra capa de la película.

Como se usa en este documento la expresión “capa exterior” se refiere a la capa exterior, de una película multicapa de envasado de un producto, que está más alejada del producto respecto a las otras capas de las películas multicapa. La “capa exterior” se usa también con referencia a la capa más externa de una pluralidad de capas dispuestas concéntricamente de un tubo sin costuras, o la capa más exterior de un tubo de película con costura.

Como se usa en este documento, la expresión “adherido directamente”, como se aplica a capas de película, se define como adhesión de la capa de película sujeto a la capa de película objeto, con una capa de unión, adhesivo u otra capa entre ellas. En contraste, como se usa en este documento, la palabra “entre”, como se aplica a una capa de película que se expresa que está entre otras dos de las capas especificadas, incluyen tanto adherencia de la capa sujeto

ES 2 286 619 T3

entre las otras dos capas entre las que se encuentra, así como que incluye una falta de adherencia directa a cualquiera o ambas de las otras dos capas de la capa sujeto entre las que se encuentra, es decir, pueden imponerse una o más capas adicionales entre la capa sujeto y una o más de las capas entre las que se encuentra la capa sujeto.

5 Como se usa en este documento, el término “núcleo” y la expresión “capa de núcleo” como se aplica a películas multicapa se refiere a cualquier capa de película interna que tiene una función primaria distinta de servir como adhesivo o compatibilizador para adherir dos capas entre sí. Normalmente, la capa o capas de núcleo proporcionan a la película multicapa un nivel deseado de resistencia, es decir módulo y/o óptica, y/o añaden resistencia a maltrato y/o impermeabilidad específica.

10 Como se usa en este documento las expresiones “capa sellada”, “capa de sellado”, “capa de termosellado” y “capa sellante” se refieren a una capa de película externa, o capas implicadas en el sellado de la película a sí misma, a otra capa de película de la misma u otra película y/o a otro artículo que no es una película. Debe reconocerse que en general, hasta los 76 μm (3 mils) externos de una película pueden estar implicados en el ensayo de la película así misma o a otra capa. Con respecto a los envases que sólo tienen sellados por aleteado, opuesto a los sellados por soplado, la expresión “capa de sellante” se refiere en general a la capa de película interior de un envase, así como las capas de soporte dentro de los 76 μm (3 mils) de la superficie interior de la capa de sellante, sirviendo frecuentemente también la capa interior como capa de contacto con el alimento de envasado de alimentos. En general, las capas de sellado empleadas en la técnica de envasado ha incluido polímeros termoplásticos tales como poliolefina, poliamida, poliéster y cloruro de polivinilo.

15 Preferiblemente, la capa de sellado comprende un polímero que tiene un punto de fusión de 30°C a 150°C, más preferiblemente de 60°C a 125°C, y más preferiblemente de 70°C a 120°C. El copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina es un polímero preferido para usar en la capa de sellado. Preferiblemente, uno o más polímeros en la capa de sellado tienen un índice de fusión de 0,1 a 100 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,1 a 50 g/10 minutos, y más preferiblemente de 1,0 a 40 g/10 minutos. Preferiblemente la capa de sellado tiene un espesor de 0,25 a 5,08 μm (0,01 a 0,20 mils) más preferiblemente de 0,51 a 3,81 μm (0,02 a 0,15 mils), más preferiblemente de 0,76 a 2,54 μm (0,03 a 0,1 mils).

20 Como se usa en este documento, la expresión “capa de unión” se refiere a cualquier capa de película interna que tiene el propósito primario de adherir dos capas entre sí. Las capas de unión pueden comprender cualquier polímero que tenga un grupo polar en su interior, cualquier otro polímero que proporcione una adhesión intercapa suficiente a las capas adyacentes que comprenden por lo demás polímeros no adherentes. Las capas de unión preferidas comprenden polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido (es decir, anhídrido injertado), y polietileno de alta densidad modificado con anhídrido, y copolímero de etileno y propileno.

25 Como se usa en este documento, el término “extrusión” se usa con referencia al proceso para formar formas continuas forzando un material plástico fundido a través de un troquel, seguido de refrigeración o endurecimiento químico. Inmediatamente antes de la extrusión a través del troquel, el material polimérico de viscosidad relativamente alta se suministra a un tornillo rotatorio de inclinación variable, es decir, una extrusora que forma el material polimérico a través del troquel.

30 Como se usa en este documento el término “co-extrusión” se refiere al proceso mediante el cual las salidas de dos o más extrusoras se unen juntas en un bloque de suministro para formar una corriente multicapa que se suministra a un troquel para producir un extruido laminado. La co-extrusión puede emplearse en el soplado de película, extrusión de lámina y película plana, moldeo por soplado y recubrimiento por extrusión.

35 Como se usa en este documento la expresión “dirección de mecanizado” en este documento abreviado “DM” se refiere a una dirección “a lo largo de la longitud” de la película, es decir en la dirección de la película sobre la película se forma durante la extrusión y/o recubrimiento. Como se usa en este documento, la expresión “dirección transversal” en este documento abreviado “DT” se refiere a una dirección a través de la película perpendicular a la dirección de mecanizado o longitudinal.

40 Como se usa en este documento, la expresión “contracción libre” se refiere al porcentaje de cambio dimensional en una muestra de ensayo de 10 cm x 10 cm de película, cuando se contrae a 85°C (185°F), realizándose la determinación cuantitativa de acuerdo con ASTM D 2732, como se indica en *1990 Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.02, pág. 368-371. A menos que se indique otra cosa, todos los valores de contracción libre descritos en este documento son, por supuesto, valores de contracción libre, “totales” que representan la suma de (a) el porcentaje de contracción libre en la dimensión de la dirección longitudinal (es decir “de mecanizado”) y (b) el porcentaje de contracción libre en la dirección transversal.

45 La película multicapa de la presente invención tiene al menos dos capas, preferiblemente tiene de 2 a 8 capas, más preferiblemente 2-6 capas, más preferiblemente 3-5 capas, más preferiblemente 2-4 capas y más preferiblemente, 3 capas. Varias estructuras de película de 3 capas preferidas de acuerdo con la presente invención se describen a continuación en los Ejemplos 1-4.

50 La película multicapa de la presente invención puede tener un espesor total deseado siempre y cuando la película proporcione las propiedades deseadas para la operación de envasado particular en la que se usa la película. Preferible-

ES 2 286 619 T3

mente, la película usada en la presente invención tienen un espesor total (es decir, un espesor combinado de todas las capas) de aproximadamente 0,038 a 0,102 mil (1,5 a 4 mils), 0,046 a 0,064 mil (1 mil a 0,001 pulgadas); más preferiblemente de aproximadamente 0,043 a 0,076 mil (1,7 a 3 mils) y aún más preferiblemente de 0,046 a 0,064 mil (1,8 a 2,5 mils) y más preferiblemente de 0,048 a 0,056 mil (1,9-2,2 mils).

La Figura 1 ilustra un esquema de un proceso preferido para producir una película multicapa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la presente invención. En el proceso ilustrado en la Figura 1, las perlas poliméricas sólidas (no ilustradas) se suministran a una pluralidad de extrusoras 10 (por simplicidad, sólo se ilustra una extrusora). Dentro de las extrusoras 10, las perlas poliméricas se llevan hacia delante, se funden y desgasifican, después de lo cual el fundido sin burbuja resultante se lleva hacia delante hacia el cabezal del troquel 12, y se extruye a través de un troquel anular, dando como resultado el tubo 14, que tiene un espesor de 0,2 a 0,4 mm (8 a 16 mils), más preferiblemente de 0,25 a 0,36 mm (10 a 14 mils).

Después de enfriar o inactivar por pulverización con agua desde el anillo de refrigeración 16, el tubo 14 se colapsa mediante rodillos de punzonado 18, y posteriormente se suministra a través de una bóveda de irradiación 20 rodeada por una capa protectora 22, donde el tubo 14 se irradia con electrones de alta energía (es decir, radiación de ionización) desde el acelerador transformador de núcleo de hierro 24. El tubo 14 se guía a través de la bóveda de irradiación 20 sobre los rodillos 26. Preferiblemente, el tubo 14 se irradia a un nivel de aproximadamente 60 a 70 kiloGrays (kGy).

Después de la irradiación, los tubos irradiados 28 se dirigen a través de rodillos de pellizco 30, después de lo cual el tubo 28 se infla ligeramente, dando como resultado un tubo ligeramente inflado 32 que contiene burbujas de aire atrapadas. Sin embargo, el tubo ligeramente inflado 32 no se estira significativamente longitudinalmente, ya que la velocidad superficial de los rodillos de pellizco 34 es aproximadamente la misma velocidad que la de los rodillos de pellizco 30. Adicionalmente, el tubo ligeramente inflado 32 se infla únicamente suficientemente para proporcionar un tubo sustancialmente circular sin orientación transversal significativa, es decir sin estirado.

El tubo ligeramente inflado, irradiado 36, se hace pasar a través de la cámara de vacío 36, y posteriormente se lleva hacia delante a través del troquel de recubrimiento 38. La segunda película tubular 40 que extruye por fundido desde el troquel de recubrimiento 38 y se recubre sobre el tubo ligeramente inflado, irradiado, 32, para formar la película tubular multicapa 42. Los detalles adicionales de la etapa de recubrimiento descrita anteriormente se muestran de forma general en la Patente de Estados Unidos N° 4.278.738 de BRAX *et al.*

Después de la irradiación y el recubrimiento, la película de tubo multicapa 42 se enrolla sobre un rodillo de bobinado 44. Posteriormente, el rodillo de bobinado 44 se retira y se instala como rodillo de desbobinado 46 en una segunda etapa en el proceso de preparación de la película de tubo como se desea finalmente. La película tubular multicapa 42, del rodillo de desbobinado 46, se desbobina y se hace pasar sobre el rodillo de guía 50, después de lo cual la película tubular multicapa 42 pasa hacia un tanque de baño de agua caliente 52 que contiene agua caliente 54. La película tubular recubierta 42 ahora colapsada, irradiada, se sumerge en agua caliente 54 (que tiene una temperatura de aproximadamente 93°C (200°F) durante un tiempo de retención de al menos aproximadamente 5 segundos, es decir durante un periodo de tiempo para llevar a la película hasta la temperatura deseada para orientación bioaxial. Posteriormente, la película tubular irradiada 42 se dirige a través de rodillos de pellizco 56, y se sopla la burbuja 58, estirando de esta manera transversalmente la película tubular 42. Adicionalmente, aunque se sopla, es decir, se estira transversalmente, los rodillos de pellizco 60 estiran la película tubular 42 en la dirección longitudinal, según los rodillos de pellizco 60 tienen una velocidad superficial mayor que la velocidad superficial de los rodillos de pellizco 56. Como resultado del estiramiento transversal y alargado longitudinal, se produce la película de tubo 62 parcialmente irradiada, recubierta, soplada en orientación biaxial, este tubo soplado se ha estirado preferiblemente en una proporción de aproximadamente 1:1,5-1:6, y se ha alargado en una proporción de aproximadamente 1:1,5-1:6. Más preferiblemente, el estirado y el alargado se realiza cada uno a una proporción de aproximadamente 1:2-1:4. El resultado es una orientación biaxial de aproximadamente 1:2,25-1:36, más preferiblemente 1:4-1:16. Aunque las burbujas 58 se mantienen entre los rodillos de punzonado 56 y 60, la película de tubo soplado 62 se colapsa mediante los rodillos 64 y posteriormente se transporta mediante los rodillos de pellizco 60 y a través del rodillo de guía 66, y después se lamina sobre un rodillo de bobinado 68. El rodillo más lento 70 asegura un buen bobinado.

La Figura 2 es un esquema de una bolsa de sellado final preferida 70, en una posición plana, estando esta bolsa de acuerdo con la presente invención. La Figura 3 es una vista de sección transversal de la bolsa 70 tomada a través de la sección 3-3 de la Figura 2. Observando las Figuras 2 y 3 juntas, la bolsa 70 comprende una película de bolsa tubular sin costuras 72, con el borde superior 74 definiendo una parte superior abierta, doblada en primer lugar (es decir, sin costuras), borde lateral de la bolsa 76, segundo borde lateral de la bolsa 78 plegado (es decir, sin costuras) borde inferior 80, y sellado final transversal 82 en el que la capa interior de la película se sella a sí misma para cerrar la parte inferior de la bolsa.

Las Figuras 4 y 5 ilustran una bolsa de sellado lateral 90, y la Figura 5 ilustra un esquema de la bolsa de sellado lateral 90 en posición plana, y la Figura 6 ilustra una sección transversal a través de la sección 5-5 de la Figura 4. Con referencia a las Figuras 4 y 5 juntas, la bolsa de sellado lateral 90 está compuesta por una película de bolsa 92, borde inferior plegado (es decir, sin costuras) 94, primer sellado lateral 96, y segundo sellado lateral 98, y con el borde superior 99 que define la parte superior abierta de la bolsa.

ES 2 286 619 T3

La Figura 6 ilustra una vista esquemática de un proceso de acuerdo con la presente invención, para producir una película multicapa que no se contrae térmicamente, de soplado en caliente de acuerdo con la presente invención. Esta película se denomina de “soplado en caliente” porque el polímero se orienta en la burbuja inmediatamente aguas abajo del cabezal del troquel, mientras que el polímero está caliente, es decir por encima de o cerca de su punto de fusión, en dicho momento puede ocurrir la orientación molecular mientras que la cadena polimérica permanece relajada (frente a orientación a o cerca del punto de reblandecimiento, como se usa en el proceso de la película que puede contraerse térmicamente de la Figura 1).

Aunque por simplicidad sólo se ilustra una extrusora 100 en la Figura 6, hay preferiblemente 2 extrusoras, y más preferiblemente al menos tres extrusoras. Es decir, preferiblemente al menos una extrusora, y más preferiblemente dos extrusoras, que suministran polímero fundido al troquel de co-extrusión 102 para la formación de, por ejemplo, LAS capas externas de la película del Ejemplo N° 5 (descrito a continuación en los diversos ejemplos de la presente invención), y al menos una extrusora adicional (no ilustrada) que suministra polímero fundido al troquel de co-extrusión 102 para la formación de por ejemplo la capa núcleo de la película del Ejemplo N° 5. A cada una de las extrusoras se le suministran gránulos de polímero (no mostrados) adecuados para la formación de la capa respectiva que se está extruyendo. Las extrusoras someten a los gránulos de polímero a suficiente presión y calor para fundir el polímero y prepararlo de esta manera para extrusión a través del troquel.

Tomando la extrusora 100 como ejemplo, cada una de las extrusoras está equipada preferiblemente con un conjunto de tamiz 104, una placa de rotura 106 y una pluralidad de calentadores 108. Cada una de las capas de película co-extruida se extruye entre el mandril 108 y el troquel 102, y el extruido se enfría mediante aire frío que fluye desde el anillo de aire 110. La burbuja de soplado resultante se guía posteriormente a una configuración colapsada por rodillos de pellizco 118 mediante los rodillos de guía 116. El tubo de película colapsada 126 (en una configuración plana) se hace pasar opcionalmente sobre la barra purificadora 120, y posteriormente se hace pasar sobre los rodillos lentos 122, y alrededor del rodillo flotante 124 que confieren control de tensión al tubo colapsado 126, después de lo cual el tubo de película colapsada se enrolla en un rodillo 128 mediante un mecanismo de enrollado 130.

La película que no se contrae térmicamente de acuerdo con el proceso de la Figura 6 tiene una contracción libre total (es decir, longitudinal + transversal) a 85°C (185°F) de menos del 10%. Esta película es especialmente adecuada para usar como película de banda superior para envasado superficial al vacío de acuerdo, por ejemplo, con la Patente de Estados Unidos N° 3.835.618 de Richard Perdue, titulada “Apparatus for Producing Vacuum Skin Package in Multiples”, y la Patente de Estados Unidos N° 6.042.913, de Miranda *et al*, titulado “Vacuum Skin Package and Composite Film Therefor”. El proceso VSP es útil para el envasado de marisco fresco y puede beneficiarse de una película relativamente gruesa que presenta una OTR de al menos 10.000 cc/m²/día a stp.

En un proceso de envasado superficial típico, una lámina de película termoplástica se sitúa en un marco situado sobre una placa de vacío sobre la que se ha puesto un trozo de tablero de revestimiento. El producto para envasado superficial se sitúa en la parte superior del tablero de revestimiento y se aplica calor a la película termoplástica en el marco. Cuando la película se ha calentado para hacerse suficientemente blanda, el marco se baja y la lámina plástica se recubre sobre el producto. Cuando sucede esto, se crea un vacío parcial a través de la placa de vacío y el aire por debajo de la película plástica se extrae a través del tablero de revestimiento. El diferencial de presión de aire entre la parte superior y la parte inferior de la lámina de plástico provoca que la lámina se presione de forma ajustada alrededor del producto. La película puede recubrirse con un adhesivo o puede ser el tablero de revestimiento el que se recubre. Cuando los dos contactan entre sí, se forma un enlace fuerte dando como resultado un envase en el que el producto se mantiene de forma ajustada en el tablero de revestimiento para un transporte seguro y para una presentación posterior en los estantes de tiendas al por menor.

El envasado superficial al vacío se diferencia de los procesos de envasado superficial descritos anteriormente en que ambas película termoplástica y tablero de revestimiento son impermeables a gases y el envase resultante puede evacuarse y sellarse herméticamente, si se desea. Se busca el mismo resultado final, es decir, que el producto se mantenga de manera fija mediante la película transparente al tablero de revestimiento. El método convencional emplea un tablero de revestimiento que es poroso o que está perforado de manera que puede extraerse vacío directamente a través del tablero de revestimiento. Los procesos de envasado superficial al vacío generalmente emplean una cámara de vacío con una parte superior abierta. El producto en un tablero de revestimiento impermeable se sitúa sobre una plataforma dentro de una cámara de vacío. La parte superior de la cámara se cubre después mediante una lámina de película que está sujeta fuertemente contra la cámara para formar un recinto de tipo vacío. La cámara se evacua mientras que la película se calienta a las temperaturas de formación y reblandecimiento. La plataforma puede elevarse después para dirigir el producto hacia la película reblandecida y puede usarse la presión del aire por encima de la película para forzarla de forma ajustada alrededor del producto.

Los diversos materiales poliméricos usados en los siguientes ejemplos, así como en los ejemplos de las diversas películas comparativas, se muestran a continuación en la Tabla I.

ES 2 286 619 T3

TABLA I

Identidad de las Resinas Usadas en los Ejemplos

Nombre Código Genérico	Nombre Genérico	Vendedor	Nombre Comercial	Densidad	Índice de Fusión	Contenido de Comonomero (%)
EBAc ₁	Acrilato de Etilen Butilo	Vordian	SP-1802	0,928	0,5	18
LLDPE ₁	Hexeno LLDPE	ExxonMobil	Scorene® LL3003.32	0,9175	3,2	10
LLDPE ₂	Octeno LLDPE	Dow	Dowlex® 2045.03	0,920	1,1	6,5
mPE ₁	PE ramificado con metaloceno	Dow	Affinity® PL1280	0,900	6,0	13
mPE ₂	PE ramificado con metaloceno	Dow	Affinity® PL1850	0,902	3,0	12
mPE ₃	PE ramificado con metaloceno	Dow	Affinity® PF1140	0,8965	1,6	14
mPE ₄	PE ramificado con metaloceno	Dow	Affinity® EG8100	0,870	1,0	desconocido
EVA ₁	EVA	Dupont	Elvax® PE3507-2	0,9312	2,6	6,2
EVA ₂	EVA	ExxonMobil	Scorene® LD-318.92	0,930	2,0	9
VLDPE ₁	VLDPE	Dow	Attane® 4203	0,905	0,80	11,5
HDPE ₁	HDPE	Solvay	Fortiflex® T60-500- 119	0,961	6,2	0
MB ₁	Lote maestro antibloqueo	Teknor Color	10.0758CP Syloid® Concentrate	descono- cido	descono- cido	desconocido
LLDPE ₃	LLDPE	Dow	Dowlex® 2244G	0,9155	3,3	desconocido

ES 2 286 619 T3

Además de las resinas identificadas en la Tabla I anterior, una resina de polimetilpenteno puede mezclarse en una o más de las capas de película para aumentar la velocidad de transmisión de oxígeno de la película. La resina basada en la poliolefina TPX RT18 4-metilpenteno-1 que tiene una densidad de 0,83 g/cc y un índice de fusión de 26 g/10 min, es una resina de polimetilpenteno preferida. Las resinas de polimetilpenteno tienen una velocidad de transmisión de oxígeno muy alta (por ejemplo al menos 50.000 cc/m²/día), pero tienen también un módulo muy alto (aproximadamente 689,29 MPa (100.000 psi)), y por lo tanto se mezclan preferiblemente en resinas usadas en una o más de las capas de película. La resina de polimetilpenteno es una resina preferida para usar en películas adecuadas para usar como banda superior (es decir, banda de formación) en aplicaciones de envasado superficial, particularmente aplicaciones de envasado superficial al vacío. Dichas película preferiblemente tienen un espesor de al menos 0,051 mm (2 mils), más preferiblemente de 0,064 a 0,102 mm (2,5 a 4 mils), más preferiblemente aproximadamente 0,076 mm (3 mils) y preferiblemente estas películas se han irradiado a un nivel de 150 a 250 kGy, preferiblemente aproximadamente 200 kGy. El marisco es un producto preferido para envasado superficial al vacío en dichas películas.

Los siguientes Ejemplos pretenden ilustrar las realizaciones preferidas de la invención y no pretenden limitar la invención a los mismos. Los porcentajes indicados en los ejemplos son % en peso. Aunque ciertas realizaciones representativas y detalles se han mostrado con propósito de ilustración, pueden realizarse numerosas modificaciones de las formulaciones descritas anteriormente sin alejarse de la invención descrita.

Ejemplos 1-4

Se prepararon cuatro películas multi-capa mediante el método ilustrado esquemáticamente en la Figura 1, habiéndose descrito este proceso anteriormente. La cinta moldeada en modo descendente, multi-capa, anular sin costuras co-extruida se inactivó y se hizo pasar a través de rodillos de pellizco que forzaron el extruido hacia la configuración de una cinta anular plana. Esta cinta sustrato se guió a través de un campo de radiación de ionización en el que el chorro de un acelerador de electrones expuso la cinta de sustrato multi-capa a una dosificación de radiación en el intervalo de aproximadamente 64 kGy. Posteriormente, la cinta de sustrato irradiada se infló parcialmente y se recubrió por extrusión con capas adicionales a través de un troquel de recubrimiento anular de extrusión multi-capa, de acuerdo con Brax *et al*, identificado anteriormente.

La cinta multi-capa recubierta por extrusión irradiada parcialmente resultante se enfrió después y se colapsó y después se volvió a calentar por inmersión en agua caliente seguido de exposición a vapor, y posteriormente se estiró biaxialmente a una temperatura por debajo del punto de fusión de al menos las capas externas de la cinta. El estirado se realizó en ambas dirección transversal y dirección longitudinal (es decir, dirección de mecanizado) haciendo pasar la cinta entre un par de rodillos de pellizco con burbujas de aire atrapadas entre los mismos, girando los rodillos de pellizco aguas abajo a una velocidad mayor que la velocidad de los rodillos de pellizco aguas arriba. El tamaño de la burbuja y las velocidades relativas de los rodillos de pellizco, eran tales que la cinta recubierta por extrusión se orientó 4:1 en la dirección transversal y 3:1 en la dirección de mecanizado, para una orientación biaxial de 12:1.

La película orientada biaxialmente, que puede contraerse térmicamente resultante se enrolló como una película tubular plana sin costuras, y posteriormente se convirtió en bolsas usando máquinas de fabricación de bolsas de calidad comercial. Las bolsas se usaron para envasar productos de pescado frescos y se pusieron al vacío y se sellaron usando un equipo de cámara de vacío habitualmente bien conocido en la industria de envasado de carne. El pescado envasado tenía un buen aspecto visual y los envases eran brillantes y tenían aspecto de envase hermético.

La Tabla II proporciona la disposición de capa, composición de capa y espesor de capa para cada uno de los Ejemplos 1-4, que están todos de acuerdo con la presente invención. Para cada una de las películas de los Ejemplos 1-4, la parte de sustrato de la película compuesta por las capas 1, 2 y 3 y la parte de recubrimiento de extrusión de la película compuesta por las capas 4, 5 y 6. Como capas internas 2 y 3 se suministraron al troquel de extrusión mediante extrusoras separadas y las capas 4 y 5 se suministraron al troquel de recubrimiento por extrusión mediante extrusoras separadas, cada una de las capas 2, 3, 4 y 5 pueden considerarse capas "separadas" desde el punto de vista de que se preparan usando diferentes extrusoras y/o diferentes aberturas del troquel. Además, las capas 2 y 3 son una parte del "sustrato", se reticularon por exposición a irradiación, mientras que las capas 4 y 5, que se recubrieron por extrusión sobre el sustrato, no se expusieron a irradiación. Sin embargo, las capas 2, 3, 4 y 5 pueden observarse alternativamente como una capa, puesto que están hechas a partir del mismo polímero, es decir copolímero 100% de etileno/acrilato de butilo. Además, en el producto final, las capas 2, 3, 4 y 5 aparecen como una capa, porque composicionalmente son sustancialmente idénticas.

ES 2 286 619 T3

TABLA II

Estructura y Composición de Películas Multicapa de los Ejemplos 1-4

	Capa Nº 1: Composición * * * % del espesor total de la película	Capas Nº 2, 3, 4 y 5: Composición * * * % del espesor total de la película	Capa Nº 6: Composición * * * % del espesor total de la película
5			
10			
15	Ejemplo Nº 1 80% de mPE ₁ 20% de LLDPE ₁ * * * 8,3%	100% de EBAC ₁ * * * 83,3%	85% de mPE ₂ 15% de LLDPE ₂ * * * 8,3%
20			
25	Ejemplo Nº 2 80% de mPE ₁ 20% de LLDPE ₁ * * * 4,2%	100% de EBAC ₁ * * * 91,6%	85% de mPE ₂ 15% de LLDPE ₂ * * * 4,2%
30			
35	Ejemplo Nº 3 80% de mPE ₁ 20% de LLDPE ₁ * * * 4,6%	100% de EBAC ₁ * * * 90,8%	85% de mPE ₂ 15% de LLDPE ₂ * * * 4,6%
40			
45	Ejemplo Nº 4 80% de mPE ₁ 20% de LLDPE ₁ * * * 8,3%	100% de EBAC ₁ * * * 83,3%	85% de mPE ₂ 15% de LLDPE ₂ * * * 8,3%

50 Debe observarse que la composición de la película del Ejemplo Nº 1 está muy próxima a la misma en la película del Ejemplo Nº 4. La diferencia está en la composición polimérica de la capa exterior: ambas tienen los mismos porcentajes de copolímero de etileno/alfa-olefina catalizado por metaloceno y LLDPE. Sin embargo, los polímeros particulares seleccionados difieren en densidad e índice de fusión. Se ha descubierto que las propiedades físicas de la película del Ejemplo Nº 1 son esencialmente equivalentes.

55 *Medidas de Velocidad de Transmisión de Oxígeno para las Películas de los Ejemplos 1-3*

La velocidad de transmisión de oxígeno (es decir, "OTR") para diversas muestras de película de acuerdo con cada uno de los Ejemplos 1-4 se midió en un analizador de la transmisión de oxígeno Illinois Instruments 8500. La película del Ejemplo Nº 1 se produjo en tres calibres diferentes (véase "Calibre Medio" en la Tabla III a continuación) variando el espesor de cinta, manteniendo la cantidad de orientación igual a la descrita en los Ejemplos 1-4 anteriores. La película del Ejemplo Nº 2 se produjo en dos calibres diferentes, proporcionándose ambos resultados a continuación. La película del Ejemplo Nº 3 se produjo en un único calibre medio. Tres partes de muestra de cada película se analizaron promediando los resultados de OTR para llegar a una OTR media como se muestra a continuación. Los resultados de los análisis de OTR se presentan en la siguiente Tabla III, en la que puede observarse que cada una de las películas de los Ejemplos 1-4 mostraba una OTR mayor de 10.000 cc/m²/día a STP. La OTR y el calibre de la película del Ejemplo Nº 4 se muestran en la Tabla VII a continuación.

ES 2 286 619 T3

TABLA III

Velocidad de Transmisión de Oxígeno a STP (22,8°C (73°F), 0% de humedad relativa, nivel de sellado)

Muestra de Película Del	OTR (cc/m ² /día a STP)	Calibre Medio (mils) [mm]
Ejemplo N° 1	13332	1,98 [0,0502]
Ejemplo N° 1	15120	2,02 [0,0513]
Ejemplo N° 1	11358	2,22 [0,0564]
Ejemplo N° 2	15139	1,95 [0,0495]
Ejemplo N° 2	12690	2,29 [0,0582]
Ejemplo N° 3	13839	2,07 [0,0526]

En general, los datos de la Tabla III demuestran que cuanto más gruesa es la película, menor es la OTR, permaneciendo iguales todos los demás factores. Es importante controlar con precisión el calibre global de la película para controlar la OTR. Comparando la Tabla III con la Tabla II, puede observarse también que la OTR se maximiza minimizando el espesor de la piel (capa externa).

Una segunda muestra de la misma película del Ejemplo N° 2 que tenía un calibre medio de 0,0495 mm (1,95 mils) se seleccionó para análisis adicional porque tenía la mayor OTR. La OTR de esta muestra adicional de esta película se analizó en un dispositivo de medida Mocon OX-TRAN[®], con una OTR medida que es de 14.200 cc/m²/día a STP, en trozos de película que tienen un calibre medio de 0,0493 mm (1,94 mils). Este método de medida de OTR está de acuerdo con ASTM D-3985, que se incorpora a este documento en su totalidad, como referencia al mismo. La Tabla IV, a continuación, proporciona los resultados de OTR obtenidos para esta muestra adicional de la película del Ejemplo N° 2. La película del Ejemplo N° 4 se analizó también mediante el mismo método, con los resultados proporcionados en la siguiente IV.

TABLA IV

OTR a STP de las Películas del Ejemplo N° 2 y Ejemplo N° 4, Medida mediante el Método de Acuerdo con ASTM D-3985

(todas las medidas tomadas a 22,8°C (73°F), 0% de humedad relativa, 1 atm de presión)

Película del	OTR (cc/m ² /día a STP)	Calibre, μm (mils)
Ejemplo N° 2		
Trozo N° 1	15256	48,5 (1,91)
Trozo N° 2	14284	50,8 (2)
Trozo N° 3	13032	48,8 (1,92)
Media	14280	49,3 (1,94)
Película del	10.370	53,6 (2,11)
Ejemplo N° 4		(calibre medio, mils)

ES 2 286 619 T3

Más Propiedades Físicas para la Película del Ejemplo N° 2

Además de las diversas medidas de la OTR para la primera y segunda muestras de la película del Ejemplo N° 2, como se proporciona (respectivamente) en la Tabla III y Tabla IV, anteriores, se tomaron dos muestras adicionales (Muestra N° 3 y Muestra N° 4) de la película del Ejemplo N° 2. Además de medir la OTR en estas muestras, se midieron también propiedades físicas adicionales. La Tabla V a continuación indica como de importante es controlar con precisión el espesor de la película. La Muestra N° 3, que tenía un calibre medio de 0,0518 mm (2,04 mils), presentó una OTR de 10.280 cc/m²/día a STP, usando un dispositivo de medida Mocon OX-TRAN®, de acuerdo con ASTM D-3985. Como la medida de OTR fue de 10.280 cc/m²/día a STP, es evidente lo importante que es controlar con precisión el calibre si la película se va a usar para el envasado de marisco fresco, que bajo las normativas de la FDA, debe tener una OTR de al menos 10.000 cc/m²/día a STP. Como resultado, se prefiere que el calibre medio de la película del Ejemplo N° 2 no sea mayor de 0,049 mm (1,90 mils). Como puede observarse en la Tabla V, la película de la Muestra N° 4 tenía un calibre medio de 0,046 mm (1,81 mils) y una OTR de 11.430 cc/m²/día a STP.

TABLA V

Propiedades Físicas de una Bolsa de Alta OTR Hecha a partir de la Película del Ejemplo N° 2

Película del Ejemplo N° 2	Muestra N° 3	Muestra N° 4
Color	Transparente	Transparente
Calibre Nominal (mil)	2,0	2,0
Velocidad de Transmisión de Oxígeno		
OTR (cc/m ² /día a STP)	10.280	11.430
Calibre Medio μm (mil)	51,8 (2,04)	48,0 (1,81)
Tracción y Alargamiento		
Tracción (psi) [MPa] - L	5550 [38,26]	5690 [39,22]

ES 2 286 619 T3

	Tracción (psi) [MPa] - T	5060 [34,88]	5600 [38,60]
5	Alargamiento (%) - L	220	210
	Alargamiento (%) - T	140	140
	Módulo (psi) [MPa] - L	11.000 [75,82]	10.500 [72,38]
10	Módulo (psi) [MPa] - T	7.700 [53,08]	8.820 [60,80]
	<u>Propagación de Desgarro L/T</u>		
15	Carga Media Entre Límites (g)	56/51	64/65
	Carga en el Máximo (g)	114/93	149/160
20	Energía hasta Rotura, kg-mm (g-pulg)	27/- (107/-)	3,6/3,7 (142/146)
25	Desplazamiento hasta Rotura, mm (pulg)	53/- (2,1/-)	56/53 (2,2/2,1)
	Calibre Medio, μm (mil)	50,8/53,3 (2,0/2,1)	50,8/48,3 (2,0/1,9)
30	<u>Resistencia a Desgarro - L/T</u>		
	Carga Máxima (g)	317/421	312/359
35	Energía hasta Rotura, kg-mm (g-pulg)	Sin datos	2,6/3,6 (101/144)
	Desplazamiento, mm (pulg)	Sin datos	12,4/15,0 (0,49/0,59)
40	Calibre Medio, μm (mil)	48,3/50,8 (1,9/2,0)	48,3/45,7 (1,9/1,8)
	Color	Transparente	Transparente
45	Calibre Nominal, μm (mil)	50,8 (2,0)	50,8 (2,0)
	<u>Impacto Instrumentado</u>		
50	Carga a Rotura (N)	66	64
	Energía a Rotura (J)	0,87	0,72
	Desplazamiento (mm)	31	29
55	Calibre Medio, μm (mil)	48,9 (1,92)	48,9 (1,92)
	<u>Tensión de Contracción (psi)</u>		
60	<u>[MPa] - L/T</u>		
	85°C (185°F)	189/171 [1,30/1,18]	176/164 [1,21/1,13]
65	93°C (200°F)	191/163 [1,32/1,12]	177/153 [1,22/1,05]

ES 2 286 619 T3

<u>Contracción Libre (%)</u>		
85°C (185°F) (L/T)	46/55	50/56
93°C (200°F) (L/T)	72/69	73/70

10 *Comparación de las Propiedades Físicas de la Bolsa Hecha a partir de la Película del Ejemplo N° 4 con la Bolsa de la Técnica Anterior Usada Previamente para Envasado de Marisco*

15 Una bolsa de la técnica anterior comparativa, disponible en el mercado como “Bolsa L700” de la División Cryovac de Sealed Air Corporation y que era de un tipo que se ha usado en el pasado para el envasado de marisco fresco, se comparó con una bolsa hecha a partir de la película del Ejemplo N° 4, descrito anteriormente. La Bolsa L700 era una bolsa hecha a partir de una película de 6 capas hecha mediante el mismo proceso básico usado para la preparación de las películas que pueden contraerse térmicamente del Ejemplo N° 4. Más particularmente las 3 primeras capas se co-extruyeron, se expusieron a 62 kGy de irradiación de rayo de electrones, después se recubrieron por extrusión con las tres capas adicionales, y después se orientaron biaxialmente fuera de agua caliente mediante un proceso de burbuja atrapada. La película tenía un espesor total de 0,061 mm (2,4 mils). La película está compuesta por aproximadamente 50% de LLDPE y aproximadamente 50% de EVA. Ambas bolsas L700 y la bolsa hecha a partir de la película del Ejemplo N° 4 eran bolsas de sellado final. La Tabla VI a continuación proporciona la disposición de capa y la composición de la película a partir de la cual se prepara la bolsa L700.

25 TABLA VI

Número de Capa	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a
Composición de Capa	90% de EVA ₁ 10% de LLDPE ₂	90% de LLDPE ₂ 10% de EVA ₂	100% de EVA ₂	100% de EVA ₂	85% de EVA ₂ 15% de LLDPE ₂	85% de EVA ₂ 15% de LLDPE ₂
Calibre de Capa, μm (mil)	6,6 (0,26)	26,7 (1,05)	1,8 (0,07)	2,3 (0,09)	15,2 (0,60)	8,6 (0,34)
Nivel de Irradiación (kGy)	62			0		

55 Además, se realizaron diversas medidas de propiedades físicas en ambas películas usadas en la bolsa L700 y en la película del Ejemplo N° 4. Estas medidas de propiedades físicas se muestran en la siguiente Tabla VII.

ES 2 286 619 T3

TABLA VII

Propiedades Físicas de la Bolsa Comparativa L700 frente a la Bolsa Preparada a partir de la Película del Ejemplo N° 4

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Película/Propiedades de la Bolsa	L700 Ejemplo Comparativo	Ejemplo N° 4
Color	Transparente	Transparente
Calibre Diana, μm (mil)	61,0 (2,4)	50,8 (2,0)
<u>Velocidad de Transmisión de Oxígeno</u>		
OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{día}$ a STP)	2.630	10.370
Calibre Medio, μm (mil)	65,3 (2,57)	54,0 (2,11)
<u>Tracción y Alargamiento</u>		
Tracción (psi) [MPa] - L	11500 [79,27]	5700 [39,29]
Tracción (psi) [MPa] - T	10900 [75,13]	5800 [39,98]
Alargamiento (%) - L	141	180
Alargamiento (%) - T	157	220
Módulo (psi) [MPa] - L	29500 [203,34]	8600 [59,28]
Módulo (psi) [MPa] - T	26800 [184,73]	8000 [55,14]
<u>Propagación de Desgarro - L/T</u>		
Carga Máxima, $\text{g}/\mu\text{m}$ (g/mil)	0,51/0,83 13/21	2,32/2,76 59/70

ES 2 286 619 T3

5	Energía hasta Rotura, g·mm/μm (g-pulg/mil)	18/25	84/79
	<u>Resistencia a Desgarro - L/T</u>		
	Carga Máxima, g/μm (g/mil)	Sin datos	5,47/8,39 (139/213)
10	Energía hasta Rotura, g·mm/μm (g-pulg/mil)	Sin datos	49/127
	Desplazamiento, mm (pulg)	Sin datos	13,5/20,8 (0,53/0,82)
15	<u>Impacto Instrumentado</u>		
	Carga a Rotura, N/μm (N/mil)	4,09 (104)	1,65 (42)
20	Energía hasta Rotura, J/μm (J/mil)	0,055 (1,4)	0,027 (0,69)
	Desplazamiento (mm)	33	37
25	<u>Tensión de Contracción (psi)</u> <u>[MPa] - L/T</u>		
	85°C (185°F)	Sin datos	196/176 [1,35/1,21]
30	93°C (200°F)	Sin datos	207/155 [1,43/1,07]
	<u>Contracción Libre (%)</u>		
35	85°C (185°F) (L/T)	19/25	45/53

40 Como resulta evidente a partir de los resultados de OTR presentados en la Tabla VI anterior, la película del Ejemplo N° 4 tenía una mayor OTR que la película usada en la bolsa comparativa L700. La película de la que estaba hecha la bolsa L700 tenía una OTR en una base por mil de sólo 6.760 cc/m²/día a STP, mientras que la película del Ejemplo N° 4 presentaba una OTR por mil de 21.881 cc/m²/día a STP, que es más de 3 veces la velocidad de transmisión de oxígeno de la L700 comparativa, en una base por mil. La comparación por mil es necesaria porque las dos películas tenían diferentes calibres.

45 La Tabla VI muestra también cómo una bolsa hecha a partir de una película que tiene un alto contenido de etileno/acrilato de butilo difiere de una bolsa hecha a partir de una película que tiene un alto contenido de polietileno lineal de baja densidad-etileno/acetato de vinilo. El etileno/acrilato de butilo tiene un módulo considerablemente menor y es más gomoso que el polietileno lineal de baja densidad. Esto se demuestra en los datos de tracción y alargamiento (T&E). La propagación de desgarro para la película basada en etileno/acrilato de butilo también es mayor que para la bolsa hecha a partir de película basada en LLDPE. Esto se debe probablemente a la naturaleza elástica del etileno/acrilato de butilo. La resistencia a impacto es menor para la película basada en etileno/acrilato de butilo que para la película basada en LLDPE. La contracción libre fue mayor para la película de etileno/acrilato de butilo que para la película basada en LLDPE. Aunque la película del Ejemplo N° 4 tenía algunas propiedades físicas que diferían significativamente de la película a partir de la que se preparó a bolsa L700, la película del Ejemplo N° 4 se usó para envasar pescado fresco y ahumado y la única desventaja observada era una mala resistencia a pinchazo debido a granos de pimienta resquebrajados.

60 Aunque hay numerosas resinas de poliolefina que proporcionan una velocidad de transmisión de oxígeno relativamente alta, no proporcionan una velocidad de transmisión de oxígeno suficientemente alta para preparar una película que satisfaga los mínimos de la FDA para una OTR de 10.000 cc/m²/día a STP para el envasado del marisco fresco. Como alternativa, pueden proporcionar la OTR requerida, aunque pueden ser difíciles de procesar. Por ejemplo, la resina AFFINITY® PF 1140 de The Dow Chemical Company se usó en lugar de EBAC₁ en la película del Ejemplo N° 4. Aunque la película podría fabricarse en un proceso como se ilustra en la Figura 1, la OTR era sólo de 8800 cc/m²/día a STP. Se hizo un esfuerzo para usar la resina AFFINITY® EG8100 en lugar del copolímero de etileno/acrilato de butilo. La resina EG8100 tenía una OTR de aproximadamente 78.000 cc/m²/día a STP, por mil de espesor de película, y probablemente produciría una película/bolsa con la OTR necesaria, pero presentaba problemas de procesamiento usando

ES 2 286 619 T3

el proceso de la Figura 1. La resistencia a fusión de AFFINITY® EG8100 era demasiado baja, y las ondulaciones de recubrimiento evitaban que se produjera el tubo. Un último intento para mezclar la resina AFFINITY® PF1140 y la resina AFFINITY® EG8100 en la capa núcleo dieron como resultado una calidad de cinta aceptable, pero no podía estirarse u orientarse debido a la inestabilidad de las burbujas.

Ejemplo N° 5

Película que No se Contrae Térmicamente que Tiene una Alta Velocidad de Transmisión de Oxígeno Adecuada para Envasado Superficial al Vacío

Se preparó una película soplada usando un proceso de fabricación como se ilustra en la Figura 6, descrito anteriormente. Después de que la película soplada en caliente se colapsara y deslizará en rodillos de enrollado único, se llevó a una unidad de reticulación con chorro de electrones fuera de línea. Allí recibió tratamiento de reticulación de 200 kGy. La película tenía un espesor total de aproximadamente 0,0508 mm (2 mils). Una descripción detallada de la disposición de capa y la composición de la capa de la película del Ejemplo N° 5 se muestran en la siguiente Tabla VIII.

TABLA VIII

Película del Ejemplo N° 5: Disposición de la Capa, Composición y Espesor

Película del Ejemplo N° 5	Capa 1 Capa de Maltrato 1ª Capa Extruida Dentro del Tubo	Capa 2 Núcleo 2ª Capa Extruida	Capa 3 Capa de Sellante 3ª Capa Extruida Fuera del Tubo
Composición de la Capa	95% de HDPE ₁ 5% de MB ₁	100% de EBAC ₁	95% de LLDPE ₃ 5% de MB ₁
Espesor de la Capa mm (mil)	0,002 (0,08)	0,047 (1,84)	0,002 (0,08)

La película del Ejemplo N° 5, que es una película soplada que se considera que no se contrae térmicamente porque presenta una contracción libre total a 85°C (185°F) de menos del 10 por ciento, se diseña particularmente para usarla como película de alta transmisión de oxígeno para usar en envasado superficial al vacío (VSP) de marisco, particularmente marisco fresco. La película de Ejemplo N° 5 tiene una capa externa que sirve como capa de sellado, para sellar la bandeja que contiene el pescado. Las capas de sellante y maltrato son necesarias para sellado y resistencia térmica en un equipo de envasado superficial al vacío MULTIVAC®.

La película del Ejemplo N° 5 presentó una OTR de aproximadamente 14.000 cc/m²/día a STP, medida en un analizador de la transmisión de oxígeno Illinois Instruments 8500. Se cree que si la OTR de esta película se mide en un dispositivo de medida Mocon OX-TRAN® de acuerdo con ASTM D-3985, el análisis demostraría una OTR mayor de 10.000 cc/m²/día a STP. Como con las películas de los Ejemplos 1-4, el copolímero de etileno/acrilato de butilo en la Capa 2 de la película del Ejemplo N° 5 presentaba una alta velocidad de transmisión de oxígeno.

Todos los sub-intervalos de todos los intervalos descritos expresamente en este documento se describen expresamente en el mismo. Todas las referencias a (e incorporaciones por referencia de) protocolos ASTM son al procedimiento ASTM publicado más recientemente según la fecha de prioridad de presentación (es decir, original) de esta solicitud de patente en la Oficina de Patentes de Estados Unidos. Aunque la invención se ha descrito con referencia a ejemplos ilustrativos, los especialistas en la técnica entenderán que pueden realizarse diversas modificaciones a la invención como se describe sin alejarse del alcance de las siguientes reivindicaciones.

ES 2 286 619 T3

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa, que comprende:

5 (A) una primera capa que es una primera capa de película externa y que sirve como capa de sellado térmico, comprendiendo la primera capa un primer polímero, teniendo la primera capa un espesor del 2 al 20 por ciento del espesor total de la película multicapa; y

10 (B) al menos una segunda capa que sirve como capa de alta transmisión de oxígeno, estando compuesta la al menos una segunda capa esencialmente por al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por:

(i) copolímero de etileno/acrilato de butilo,

15 (ii) copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad menor de 0,92 g/cc;

(iii) copolímero de etileno/acrilato de metilo que tiene un contenido de mero de acrilato de metilo del 20 al 24 por ciento en moles;

20 (iv) copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un contenido de mero de acetato de vinilo del 10 al 30 por ciento en moles;

(v) copolímero de bloque de butadieno estireno; y

25 la al menos una segunda capa tiene un espesor del 80 al 98 por ciento del espesor total de la película multicapa;

caracterizado porque el espesor total de la película multicapa es al menos de 0,038 mm (1,6 mils) y la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de al menos 10.000 cc/m²/24 h a STP.

30 2. Una película multicapa que comprende:

(A) una primera capa que es una primera capa de película externa y que sirve como capa de sellado térmico, comprendiendo la primera capa un primer polímero, teniendo el primer polímero un espesor del 2 al 20 por ciento de un espesor total de la película multicapa; y

35 (B) al menos una segunda capa que sirve como capa de transmisión de oxígeno, comprendiendo la al menos una segunda capa al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por:

(i) copolímero de etileno/acrilato de butilo,

40 (ii) copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,86 a 0,91 g/cc,

(iii) copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad de 0,89 a 0,91 g/cc;

45 (iv) copolímero de etileno/acrilato de metilo que tiene un contenido de mero de acrilato de metilo del 20 al 24 por ciento en moles;

(v) copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un contenido de mero de acetato de vinilo del 10 al 30 por ciento en moles;

50 (vi) copolímero de bloque de butadieno estireno; y

la al menos una segunda capa tiene un espesor del 80 al 98 por ciento del espesor total de la película multicapa;

55 el espesor total de la película multicapa es de al menos 0,038 mm (1,5 mils) y la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de al menos 10.000 cc/m²/24 h a STP.

60 3. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la película comprende adicionalmente una tercera capa que es una segunda capa de película externa, estando la al menos una segunda capa entre la primera capa y la tercera capa, constituyendo la al menos una segunda capa del 85 al 95% del espesor total de la película, y constituyendo juntas la primera y tercera capas del 5 al 15% del espesor total de la película.

65 4. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la al menos una segunda capa constituye del 90 al 95% del espesor total de la película, constituyendo juntas la primera y tercera capas del 5 al 10 por ciento del espesor total de la película.

5. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la al menos una segunda capa comprende una pluralidad de capas comprendiendo cada una un copolímero de etileno/acrilato de butilo.

ES 2 286 619 T3

6. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la película multicapa tiene un espesor total de película de 0,038 a 0,064 (1,5 a 2,5 mils).

5 7. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la película tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) del 50 al 115 por ciento.

8. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que al menos una segunda capa está compuesta esencialmente por copolímero de etileno/acrilato de butilo, la película multicapa tiene un espesor total de película de 0,046 a 0,056 mm (1,8 a 2,2 mils) y la película multicapa tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) de al menos el 15 por ciento.

9. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la película multicapa tiene una velocidad de transmisión de O₂ de 10.000 a 15.000 cc/m²/24 h a STP.

15 10. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la primera capa comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, resina de ionómero, copolímero de etileno/éster insaturado, y copolímero de etileno/ácido insaturado.

20 11. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la tercera capa comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por copolímero homogéneo de etileno/alfa-olefina, copolímero heterogéneo de etileno/alfa-olefina, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, resina de ionómero, copolímero de etileno/éster insaturado, y copolímero de etileno/ácido insaturado.

25 12. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que al menos una capa de la película multicapa comprende una red de polímero que sea reticulado por irradiación.

13. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que cada capa de la película multicapa comprende una red polimérica que se ha reticulado por irradiación.

30 14. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la segunda capa comprende adicionalmente aceite mineral.

35 15. Una bolsa que puede contraerse térmicamente que comprende una película multicapa que puede contraerse térmicamente sellada a sí misma o a otra película, siendo la película multicapa una película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2.

40 16. La bolsa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 15, en la que la bolsa presenta una resistencia a estallido en placa paralela de al menos 760 mm (30 pulgadas) de agua.

17. La bolsa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 15, en la que la bolsa es una bolsa de sellado final.

45 18. La bolsa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 15, en la que la bolsa es una bolsa de sellado lateral.

19. Un producto envasado que comprende:

50 (A) un producto que comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo compuesto por marisco y producto;

(B) un envase que rodea el producto, comprendiendo el envase una película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2.

55 20. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la película tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) del 15 al 120 por ciento.

60 21. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la velocidad de transmisión de oxígeno es de 11.358 a 15.256 cc/m²/día a STP.

22. La bolsa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 15, en la que la película tiene una contracción libre total a 85°C (185°F) del 15 al 120 por ciento.

65 23. La bolsa que puede contraerse térmicamente de acuerdo con la reivindicación 22, en la que la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno de 11.358 a 15.256 cc/m²/día a STP.

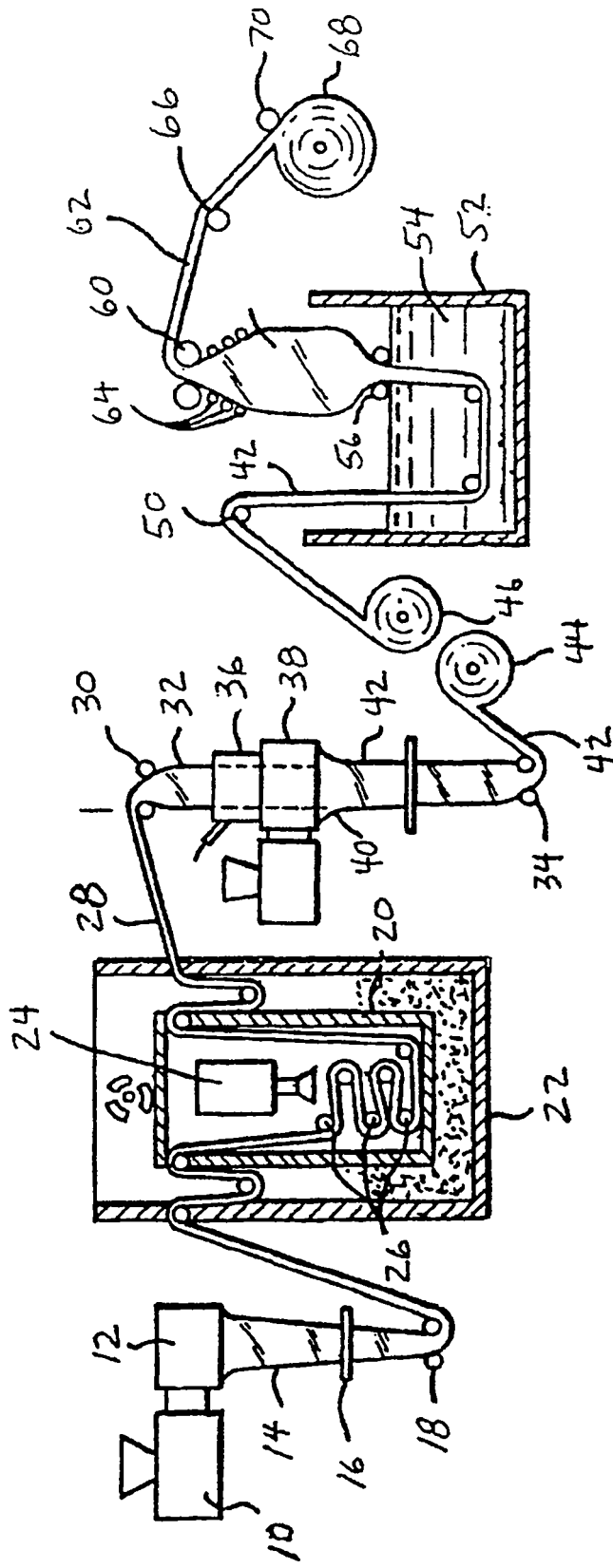
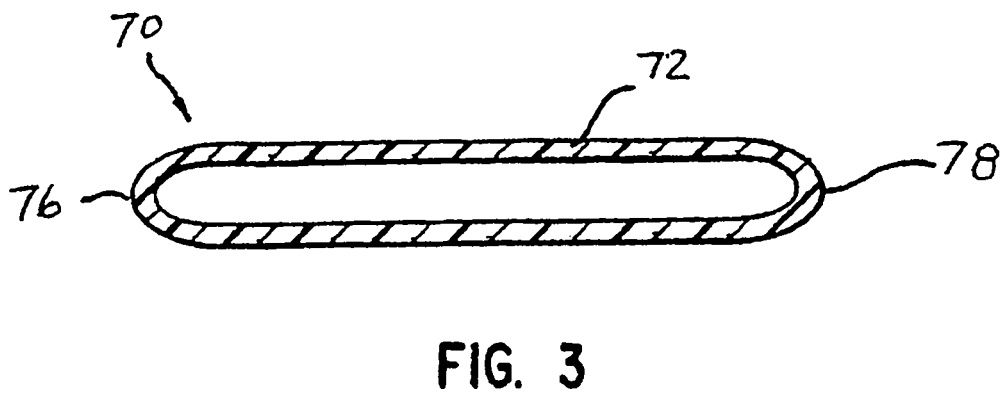
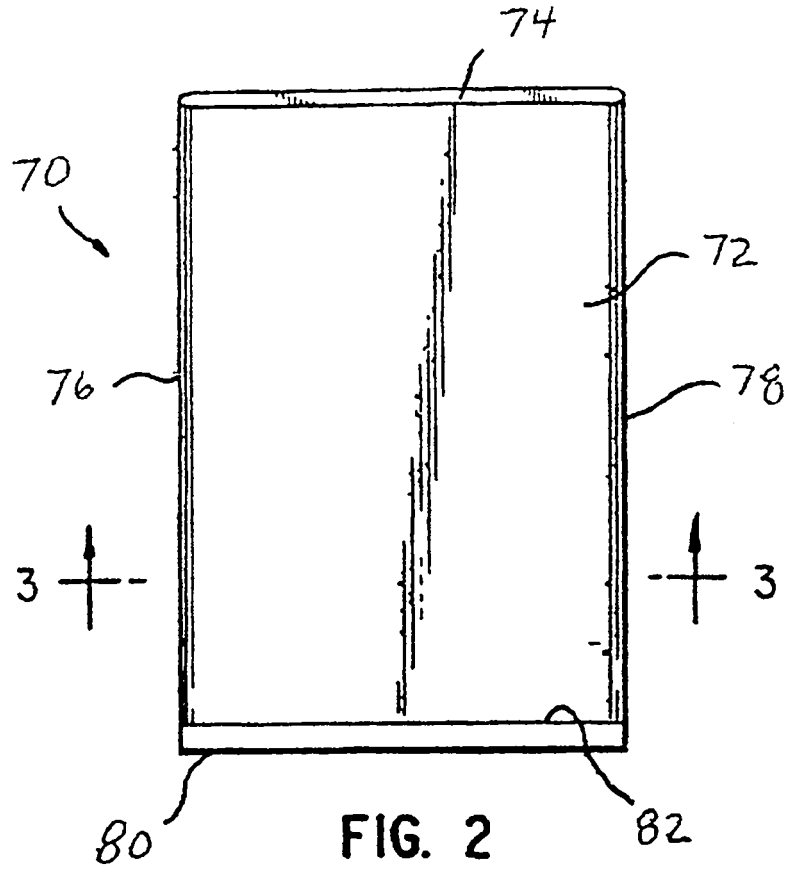


FIG. 1



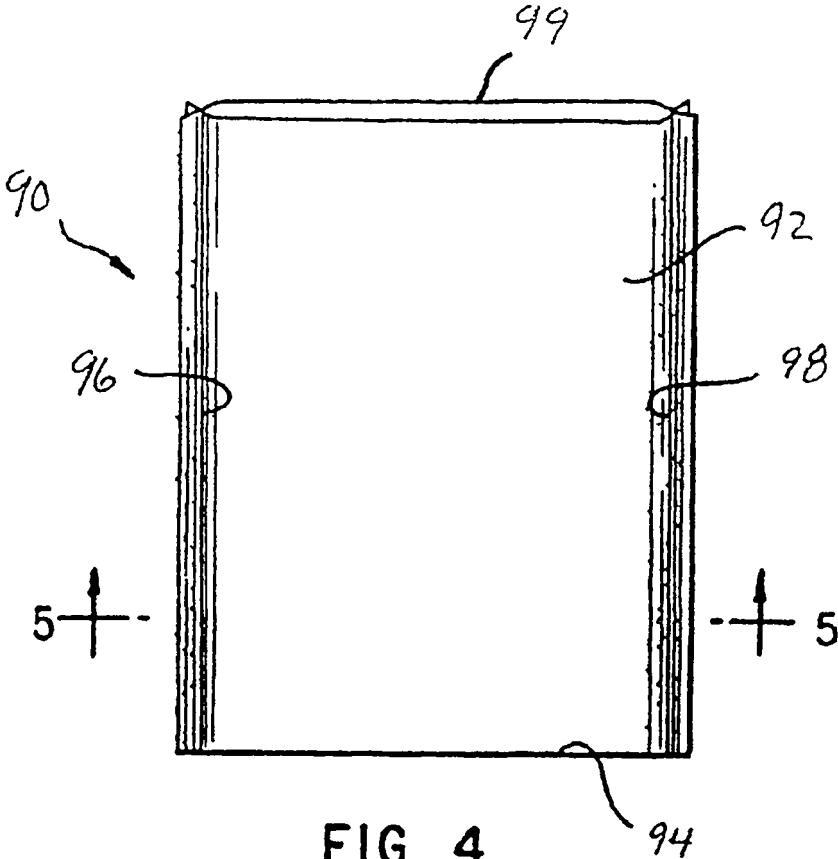


FIG. 4

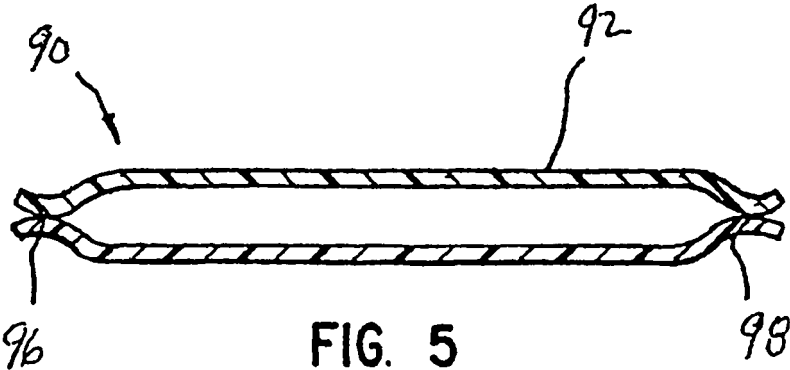


FIG. 5

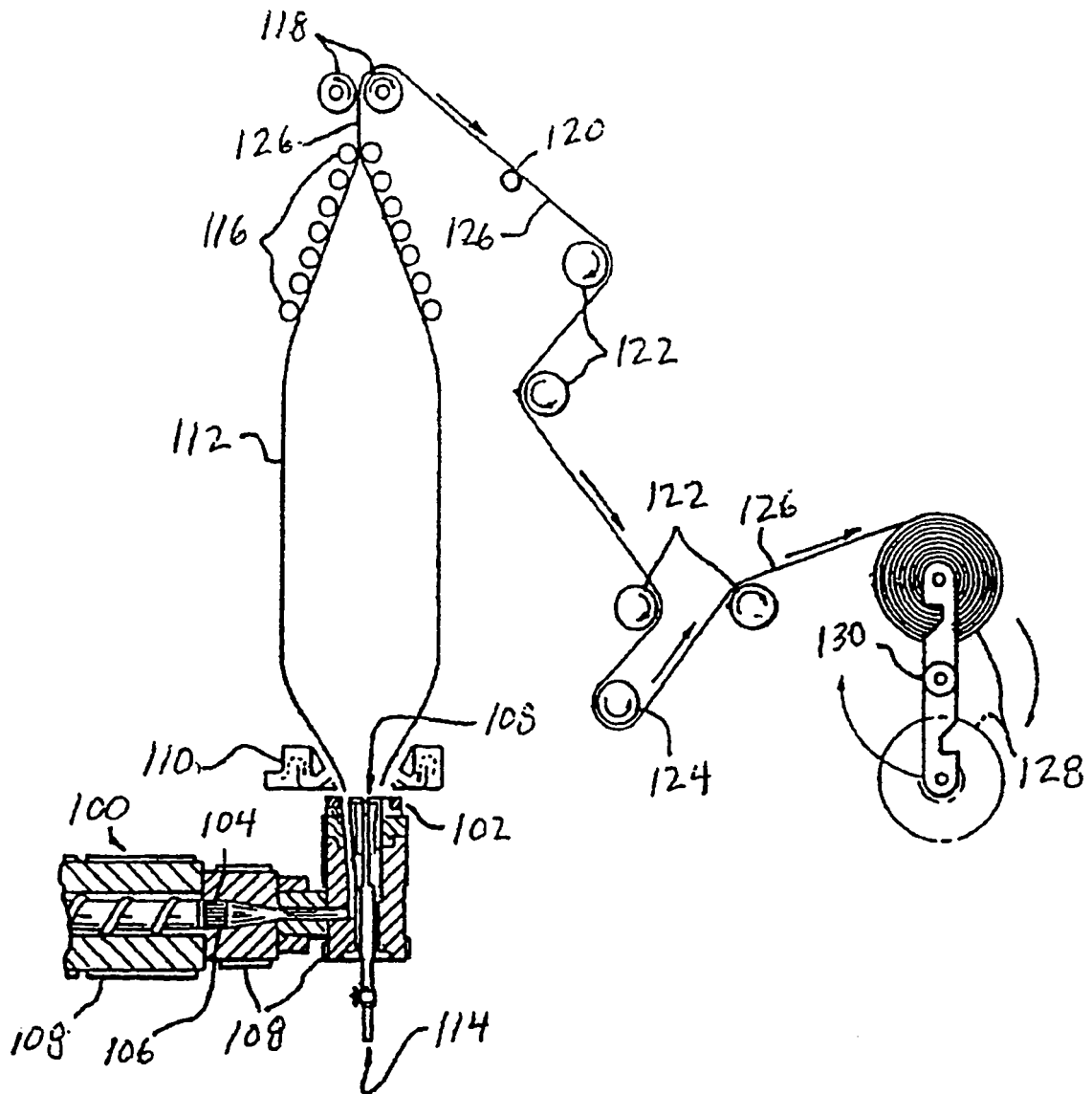


FIG. 6