



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 820**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00916676 .0**
86 Fecha de presentación : **30.03.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1173329**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

54 Título: **Película orientada para cocimiento directo con buena adhesión entre capas.**

30 Prioridad: **30.03.1999 US 281419**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Cryovac, Inc.**
100 Rogers Bridge Road
Duncan, South Carolina 29334, US

72 Inventor/es: **Piper, Graham, Richard y**
Ramesh, Ram, Kumar

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 270 820 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 orientada para cocimiento directo con buena adhesión entre capas.

5 Información sobre los antecedentes**1. Campo de la invención**

Esta invención se relaciona generalmente con materiales de empaque termoplásticos y, más específicamente, con
10 películas flexibles de múltiples capas.

2. Antecedentes de la invención

Muchos productos alimenticios se procesan en empaques de película termoplástica sometiendo al producto em-
15 pacado a elevadas temperaturas producidas, por ejemplo, por inmersión en agua caliente o exposición al vapor. A tal procesamiento térmico se lo menciona a menudo como cocción directa, y a las películas utilizadas en tales procesos se las conoce como a películas para cocción directa.

Un producto alimenticio que se empaqueta y se procesa de esta manera puede ser refrigerado, despachado y almace-
20 nado hasta que el producto alimenticio sea consumido o procesado adicionalmente por medio, por ejemplo, de cortar en rebanadas y reempacarlas en porciones más pequeñas para exposición al detal. Alternativamente, el alimento procesado puede ser removido inmediatamente del empaque para cocción directa para el consumo o para procesamiento adicional (por ejemplo, cortado en rebanadas y reempacado).

Una película para cocción directa debe ser capaz de resistir exposición en condiciones de temperatura bastante
25 severas por largos períodos de tiempo mientras no se vea comprometida su habilidad para contener al producto alimenticio. El proceso de cocción directa involucra típicamente un ciclo largo de cocción. La inmersión en agua caliente (esto es, aproximadamente 55° a 65°C) hasta por 4 horas es común; la inmersión en agua entre 70° y 100°C o la exposición al vapor hasta por 12 horas es común, aunque la mayoría de los procedimientos de cocción directa normalmente
30 no involucran temperaturas que exceden aproximadamente los 90°C. Durante estos largos períodos de tiempo a temperaturas elevadas, cualquier rebaba en el empaque formada a partir de la película para cocción directa preferiblemente resiste la falla (esto es, la rotura por tracción).

Después del proceso de cocción directa, la película o el empaque se amoldan preferiblemente, si no completamente,
35 al menos sustancialmente, a la forma del producto alimenticio contenido. A menudo, esto se logra permitiendo que la película se contraiga por el calor bajo las condiciones de cocción directa a fin de formar un empaque adecuadamente ajustado. En otras palabras, la película para cocción directa posee deseablemente suficiente energía para contraerse de tal manera que la cantidad utilizada de energía térmica para cocinar el producto alimenticio también es adecuada para
40 contraer a la película del empaque de tal manera que se acomode alrededor del producto contenido. Alternativamente, el empaque con la película para cocción directa puede provocar la contracción alrededor del producto alimenticio contenido antes de iniciarse el procedimiento de cocción directa, por ejemplo, colocando el empaque en un ambiente calentado antes de la cocción.

Algunas aplicaciones de cocción directa imponen algunos requerimientos de desempeño muy rigurosos sobre las
45 películas para uso inmediato. Por ejemplo, algunos productos alimenticios que se procesan por medio de procedimientos de cocción directa, son sensibles al oxígeno. Las películas para cocción directa de estos productos necesitan incluir una o más capas de barrera contra el oxígeno. Otras aplicaciones de cocción directa requieren que la película o el empaque elaborados con ella se puedan imprimir y sean capaces de retener cualquier imagen impresa sobre ella.

Un importante requisito creciente de las películas para cocción directa es que ellas tengan buena adhesión entre
50 las capas. Esto es complicado cuando una capa que se deriva originalmente de un homo o copolímero de propileno se adhiere directamente a una capa derivada originalmente de un homo o copolímero de etileno. Aunque el etileno y el propileno son homólogos, los polímeros elaborados a partir de uno de ellos tienden a no adherirse bien a los polímeros elaborados a partir del otro. Un intento por contrarrestar esta tendencia hacia una pobre adhesión ha requerido de la
55 mezcla de polímeros que incluyen unidades monoméricas derivadas del propileno y que tienen una temperatura de reblandecimiento Vicat bajo con un homo o copolímero de etileno a fin de incrementar la compatibilidad de la capa formada de allí con la capa derivada originalmente a partir de un homo o copolímero de propileno. Sin embargo, aún cuando una película así elaborada exhiba buena adhesión entre las capas, esa misma película puede exhibir una pobre o aún mediocre adhesión entre las capas después de que se la orienta.

Además, cuando se sellan películas de este tipo, los procesos de sellamiento pueden inducir la deslaminación
60 entre la capa de sellamiento y la capa adyacente a ella. Durante el proceso de cocción, estas mismas dos capas deben suministrarle a la película integridad estructural y soportar el sello formado en la capa de sellamiento. También, la capa de sellamiento necesita ser capaz de resistir los efectos degenerativos de la grasa y/o de los productos grasos que a menudo se encuentran durante el proceso de cocción directa. Por lo tanto, persiste la necesidad de una película orientada con buena adhesión entre las capas y capacidad de sellamiento.
65

Resumen de la invención

En resumen, la presente invención provee una película orientada de múltiples capas que incluye al menos dos capas. Una de estas capas es una capa exterior que comprende un copolímero atáctico o sindiotáctico de propileno. Directamente adherida a esta capa exterior está una segunda capa que comprende un copolímero de propileno/ α -olefina que tiene un contenido de unidades monoméricas de propileno menor que el de aquella del polímero en la primera capa y una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 50°C.

La película también puede incluir una o más de otras capas tales como, por ejemplo, capas voluminosas, capas de barrera contra el O₂, y/o capas de maltrato.

También se proveen los artículos elaborados a partir de las películas descritas anteriormente (por ejemplo, bolsas y envolturas), los métodos para elaborar la película, y los métodos de utilización de la película.

Aquellos ordinariamente capacitados en el arte reconocen que los polímeros derivados originalmente del propileno y los polímeros derivados originalmente del etileno tienden a no adherirse bien entre sí. Las películas que incluyen capa adyacentes derivadas a partir de estos materiales disímiles pueden tener una adhesión menos que óptima, orientabilidad, ópticas degradadas, y/o falta de uniformidad en el calibre, quizás debido a estrés diferencial dentro de las capas. Sin embargo, el trabajo que conduce a la película de la presente invención ha mostrado que las capas que incluyen al menos a uno de los anteriores copolímeros tienen tan buena resistencia en la unión con capas que incluyen a un homo o copolímero de propileno, que una película que incluye tales capas puede tener buenas características ópticas, y que una película que incluya a tales capas puede tener calibre uniforme. En vista del hecho de que se sabe que la resistencia en la unión entre láminas disminuye significativamente en la medida en que se incrementa la orientación molecular (como ocurre cuando se orienta una película), la buena adhesión entre láminas exhibida por la película orientada de la presente invención es aún más sorprendente.

Adicionalmente, cuando la segunda capa incluye un copolímero de propileno/ α -olefina que tiene un contenido de unidades monoméricas en el propileno menor que aquel de la primera capa, exhibe buena adhesión entre las capas con la primera capa que contiene polipropileno. Que el copolímero propileno/ α -olefina pueda mantener buena adhesión entre capas con todas las capas adyacentes, aún cuando la película experimente orientación, también es sorprendente. Más sorprendente es que una segunda capa que incluya un copolímero que tenga una temperatura de reblandecimiento Vicat significativamente menor que la temperatura de cocción pueda mantener buena adhesión con las capas adyacentes a través de procedimientos de cocción a temperaturas aproximadamente hasta de 93°C. Para ayudar a comprender la descripción más detallada de la invención que viene a continuación, se proveen ciertas definiciones en seguida. Estas definiciones se aplican aquí a todo lo largo del contenido a menos que explícitamente una intención contraria.

“polímero” significa el producto de la polimerización de uno o más monómeros y es inclusive de homopolímeros así como de copolímeros, terpolímero, tetrapolímeros, etc., y las mezclas y modificaciones de cualquiera de los anteriores;

“unidad monomérica” significa aquella porción de un polímero derivada de una única molécula de reactivo; por ejemplo, una unidad monomérica de etileno tiene la fórmula general -CH₂CH₂-;

“homopolímero” significa un polímero que consiste esencialmente de un único tipo de unidad monomérica de repetición;

“copolímero” significa un polímero que incluye unidades monoméricas derivadas de al menos dos reactivos (normalmente monómeros) e incluye copolímeros aleatorios, de bloque, segmentados, injertos, etc., así como copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, y similares;

“poliolefina” significa un polímero en el cual algunas unidades monoméricas se derivan de un monómero olefínico que puede ser lineal, ramificado, cíclico, alifático, aromático, sustituido o no sustituido (por ejemplo, homopolímeros de olefina, copolímeros de dos o más olefinas, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico tales como un monómero vinílico, y similares);

“ácido (met)acrílico” significa ácido acrílico y/o ácido metacrílico;

“(met)acrílico” significa acrilato y/o metacrilato;

“anhídrido injertado” significa un grupo que contiene una fracción de anhídrido, tal como aquella derivada del ácido maléico, del ácido fumárico, etc., que ha sido químicamente unida a, o afiliada a un polímero dado;

“permanencia” (en la industria del empaque, “permanencia” a menudo es mencionado como “velocidad de transmisión”) significa el volumen de un gas (por ejemplo, O₂) que pasa a través de una sección transversal dada de película (o capa de una película) a una temperatura particular y de humedad relativa cuando se lo mide de acuerdo a un ensayo estándar tal como, por ejemplo, ASTM D 1434 o D 3985;

ES 2 270 820 T3

“dirección longitudinal” significa la dirección a lo largo de la longitud de una película, esto es, en la dirección de la película como se forma durante la extrusión y/o el recubrimiento;

5 “dirección transversal” significa aquella dirección a través de la película y perpendicular a la dirección de la máquina;

10 “contracción libre” significa el porcentaje de cambio dimensional, como el medido por medio de AST D 2732 (incorporada aquí por referencia), en un espécimen de película de 10 cm x 10 cm cuando se lo somete a calor;

15 “tensión de contracción” significa la fuerza por área promedio de sección transversal desarrollada en una película, en una dirección especificada y a una temperatura elevada especificada, ya que la película intenta contraerse a esa temperatura mientras está restringida (medida de acuerdo con ASTM D 2838, que se incorpora aquí por referencia);

20 Como verbo, “laminar” significa fijar o adherir (por medio de, por ejemplo, una unión adhesiva, unión por presión, laminación en corona, y similares) dos o más artículos de película elaborados separadamente a otro para formar una estructura multicapa, como sustantivo, “laminado” significa un producto producido por la fijación o adherencia descrita antes;

25 “directamente adherido” como se aplica a las capas de película, significa la adhesión de la capa de película sujeto a la capa de película objeto, sin una capa de amarre, adhesivo, u otra capa entre ellas;

“entre”, como se lo aplica a las capas de película, significa que la capa sujeto está dispuesta en el medio de las dos capas objeto, haciendo caso omiso de si la capa sujeto está directamente adherida a las capas objeto o si la capa sujeto está separada de las capas objeto por medio de una o más capas adicionales;

30 “capa interior” significa una capa de una película que tiene cada una de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película;

35 “capa exterior” significa una capa de una película que tiene solo una de sus superficies principales directamente adherida a otras capas de la película;

“capa interna” significa la capa exterior de una película en la cual se empaqueta un producto que está más cerca, con relación a otra de las capas de la película, al producto empaquetado;

40 “capa externa” significa la capa exterior de una película en la cual se empaqueta un producto que está más alejado, con relación a las otras capas de la película, del producto empaquetado;

“capa de barrera” significa una capa de película con una permeancia baja hacia uno o más gases (por ejemplo, O₂);

45 “capa de maltrato” significa una capa exterior y/o una capa interior que resiste la abrasión, la punción, y otras causas potenciales de reducción de integridad del empaque y/o calidad en su apariencia;

“capa de amarre” significa una capa interior que tiene el propósito original de proveer una adhesión entre las capas para las capas adyacentes que de otra manera incluyen polímeros no adherentes;

50 “capa voluminosa” significa cualquier capa que tiene el propósito de incrementar la resistencia al maltrato, tenacidad, módulo de resistencia, orientabilidad, etc., de una película multicapa y generalmente contiene polímeros que no son costosos con relación a otros polímeros en la película;

55 “capa de sello” (o “capa de sellamiento” o “capa de sello al calor” o “capa sellante”) significa la(s) capa(s) exterior(es) involucrada(s) en el sellamiento de la película en sí misma, otra capa de la misma u otra película, y/u otro artículo que no es una película y

(a) con respecto a empaques con sellos de rebaba, la frase generalmente se refiere a la capa interna, que frecuentemente también sirve como capa de contacto con el alimento en los empaques para alimentos (aunque, en una película multicapa, la composición de las otras capas aproximadamente dentro de 0,075 mm de la superficie puede afectar también la sellabilidad y la firmeza del sello), o

(b) con respecto a empaques con sellos de recubrimiento, la frase generalmente se refiere tanto a las capas interna y externa de la película.

65 como sustantivo, “sello” significa un enlace de una primera región de una superficie de película a una segunda región de una superficie de película (o superficies opuestas de la película) creadas por medio de calentamiento (por ejemplo, por medio de una varilla metálica, hilo caliente, aire caliente, radiación

ES 2 270 820 T3

infrarroja, sellamiento por ultrasonido, etc.) de las regiones (o superficies) con al menos sus respectivas temperaturas de reblandecimiento;

“tratamiento en corona” o “tratamiento por descarga en corona” significa un proceso en el cual una o ambas de las superficies principales de una película termoplástica son sometidas al producto de ionización de un gas (por ejemplo, aire) en cercana proximidad con la(s) superficie(s) de la película para provocar oxidación y/o otros cambios a la(s) superficie(s) de la película; y

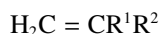
“cocción” significa calentar un producto alimenticio efectuando por lo tanto un cambio en una o más de las propiedades físicas o químicas del mismo (por ejemplo, color, textura, sabor, y similares).

Algunas películas, incluidas muchas que son utilizadas en procesos de cocción, se orientan ante de ser utilizadas. La orientación involucra el estiramiento de una película a una temperatura elevada (la temperatura de orientación) seguido por la fijación de la película en la configuración estirada (por ejemplo, por enfriamiento). Cuando una película polimérica orientada no restringida y no templada se calienta posteriormente hasta su temperatura de orientación, ocurre contracción por calor y la película retorna casi completamente a su dimensión original, esto es, a sus dimensiones preorientadas.

Una película orientada tiene una proporción de orientación, que es el producto de la multiplicación del grado hasta el cual se ha expandido la película en diferentes direcciones, usualmente dos direcciones perpendiculares entre sí. La expansión en dirección longitudinal, algunas veces mencionada como la dirección de la máquina, ocurre en la dirección en que se forma la película durante la extrusión y/o el recubrimiento. La expansión en dirección transversal significa expansión a través del ancho de la película y es perpendicular a la dirección longitudinal.

Descripción detallada de modalidades ilustrativas

La primera capa (exterior) de la película multicapa de la presente invención incluye a un polímero que incluye unidades monoméricas derivadas de propileno. Preferiblemente, este polímero incluye unidades monoméricas derivadas de uno o más de otros monómeros, más preferiblemente de un monómero que tiene una fórmula general



donde, independientemente, R^1 es H o un grupo alquilo C_1-C_6 y R^2 es H, un grupo alquilo C_2-C_6 o un grupo $C(O)OR^3$ en donde R^3 es H o un grupo alquilo C_1-C_6 . Los ejemplos de comonómeros preferidos incluyen α -olefinas C_4-C_8 , etileno, ácidos etilénicamente insaturados y ésteres etilénicamente insaturados. Los ácidos útiles etilénicamente insaturados tienen la fórmula general $CH_2=CR^4COOH$ donde R es hidrógeno o un grupo C_1-C_{15} , preferiblemente C_1-C_{10} , más preferiblemente alquilo C_1-C_5 , cicloalquilo, arilo, alcoxi, etc. La identidad específica del grupo R no es importante mientras que no interfiera con la habilidad del ácido etilénicamente insaturado para polimerizarse con el propileno. Un ácido etilénicamente insaturado preferido es el ácido (met)acrílico, con el ácido acrílico siendo particularmente preferido. (Los ésteres útiles etilénicamente insaturados tiene la misma fórmula general con la excepción de que el átomo de hidrógeno del hidroxilo se reemplaza por un grupo alquilo C_1-C_6). Los copolímeros preferidos incluyen al copolímero propileno/ α -olefina C_4-C_8 (particularmente cuando el comonómero de la α -olefina es 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octano, particularmente 1-buteno) y el copolímero propileno/etileno. En tales copolímeros, el contenido de unidades monoméricas derivado de propileno es al menos preferiblemente aproximadamente 50%, más preferiblemente aproximadamente al menos 75%, aún más preferiblemente aproximadamente al menos 80%, todavía más preferiblemente aproximadamente al menos 90%, y lo más preferiblemente aproximadamente al menos 95%.

El copolímero propileno en la capa exterior tiene preferiblemente un punto de fusión aproximadamente de no más de 155°C, más preferiblemente aproximadamente no más de 150°C, aún más preferiblemente aproximadamente no más de 145°C, y aún lo más preferible aproximadamente no más de 140°C. En ciertas modalidades preferidas, el copolímero propileno tiene un punto de fusión aproximadamente desde 100°C hasta 150°C, aún más preferiblemente aproximadamente desde 110°C aproximadamente hasta 145°C. El copolímero propileno en la capa exterior tiene también preferiblemente una temperatura de reblandecimiento Vicat de la menos aproximadamente 80°C, más preferiblemente al menos aproximadamente 90°C, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 100°C, aún lo más preferible aproximadamente al menos 105°C, aún más preferiblemente aproximadamente al menos 115°C. El copolímero propileno puede ser sindiotáctico o atáctico.

El copolímero propileno de la capa exterior tiene preferiblemente un índice de fusión aproximadamente desde 0,3 aproximadamente hasta 50 g/10 min, más preferiblemente aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 20 g/10 min, aún más preferiblemente aproximadamente desde 2 hasta aproximadamente 15 g/10 min, aún más preferiblemente aproximadamente desde 3 hasta aproximadamente 12 g/10 min, y aún más preferiblemente aproximadamente desde 4 hasta aproximadamente 10 g/10 min. El índice de fusión se mide a 230°C de acuerdo con el procedimiento expuesto en ASTM D 1238, cuyo análisis se incorpora aquí por referencia.

La capa exterior preferiblemente incluye aproximadamente al menos 20% (en peso), más preferiblemente aproximadamente al menos 50% (en peso), aún más preferiblemente aproximadamente al menos 70% (en

ES 2 270 820 T3

peso), todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 80% (en peso), y lo más preferible al menos aproximadamente 90% (en peso) del copolímero propileno. Sin embargo, cuando se desee cambiar o mejorar las propiedades de la capa exterior, el copolímero propileno puede ser mezclado aproximadamente hasta con 80% (en peso), más preferiblemente aproximadamente hasta 50% (en peso), aún más preferiblemente hasta aproximadamente 30% (en peso), todavía lo más preferible aproximadamente hasta 20% (en peso), y lo más preferible aproximadamente hasta 10% (en peso), de uno o más de los otros polímeros. Los polímeros útiles para mezcla incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas, poliestireno, poliamidas, poliésteres, copolímero etileno/alcohol vinílico (EVHO), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliéter, poliuretano, policarbonato, y similares. Preferidos entre estos están aquellos polímeros que incluyen unidades monoméricas derivadas de etileno, propileno, y 1-buteno. En algunos casos, la capa exterior preferiblemente puede incluir únicamente a aquellos polímeros que contienen unidades monoméricas derivadas de α -olefinas C_2 - C_{12} , ácidos etilénicamente insaturados, y/o ésteres insaturados.

La capa exterior tiene preferiblemente un espesor aproximadamente desde 0,0025 hasta aproximadamente 0,1 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,005 hasta aproximadamente 0,04 mm, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,0075 hasta aproximadamente 0,025 mm, lo más preferiblemente aproximadamente desde 0,01 hasta aproximadamente 0,02 mm. Generalmente, el espesor de la capa exterior es aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 60%, preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 50%, más preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 40%, aún más preferiblemente aproximadamente desde 12,5 hasta aproximadamente 35%, y todavía más preferiblemente aproximadamente desde 15 hasta aproximadamente 30% del espesor total de la película multicapa.

La segunda capa mencionada previamente incluye al copolímero propileno/ α -olefina que tiene un contenido de unidades monoméricas de polipropileno menor que aquel del polímero en la primera capa y una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 50°C. La segunda capa puede opcionalmente incluir al copolímero de etileno/acrilato de alquilo y/o al copolímero de etileno/acetato de vinilo con al menos 15 por ciento de contenido de unidades monoméricas de acetato de vinilo, en donde el copolímero etileno/acrilato de alquilo tiene un punto de fusión al menos aproximadamente 3°C superior que un copolímero de referencia de etileno/acrilato de alquilo, en donde dicho copolímero de referencia de etileno/acrilato de alquilo tiene la misma cantidad y tipo de acrilato de alquilo y etileno, y en donde dicho copolímero de referencia se elabora en un reactor autoclave multizona en donde la relación de acrilato de alquilo a etileno en una zona de reacción es aproximadamente igual a la relación total de etileno a acrilato de alquilo alimentada al reactor autoclave multizona. Preferiblemente, los copolímeros etileno/acrilato de alquilo de las películas de esta invención son copolímeros de etileno y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

Un copolímero preferido de etileno/acrilato de etilo de esta invención tiene un punto de fusión determinado por medio de la ecuación, temperatura del punto de fusión (°C) $\geq 120 - 1,03CM$, en donde "CM" es el contenido de comonomero acrilato. Más preferiblemente, el copolímero etileno/acrilato de etilo tiene una temperatura de punto de fusión (°C) $\geq 121 - 1,03CM$; más preferiblemente, un punto de fusión (°C) $\geq 122 - 1,03CM$; más preferiblemente, un punto de fusión (°C) $\geq 123 - 1,03CM$; y más preferiblemente, el punto de fusión (°C) $\geq 124 - 1,03CM$.

Un copolímero etileno/acrilato de butilo preferido de esta invención tiene un punto de fusión determinado por medio de la ecuación, temperatura del punto de fusión (°C) $\geq 116 - 1,28CM$, en donde "CM" es el contenido del comonomero acrilato. Más preferiblemente, el copolímero etileno/acrilato de etilo tiene una temperatura de punto de fusión (°C) $\geq 117 - 1,28CM$; más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 118 - 1,28CM$; más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 119 - 1,28CM$, y más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 120 - 1,28CM$. Por lo tanto, un copolímero preferido de esta invención elaborado a partir de unidades monoméricas de etileno y acrilato de butilo, con un contenido de unidades monoméricas de acrilato de butilo del 22%, tendría un punto de fusión superior aproximadamente a 88°C [116 menos (1,28 veces 22)].

Un copolímero etileno/acrilato de metilo preferido de esta invención tiene un punto de fusión determinado por medio de la ecuación, temperatura del punto de fusión (°C) $\geq 122 - 1,7CM$, en donde "CM" es el contenido del comonomero acrilato. Más preferiblemente, el copolímero etileno/acrilato de metilo tiene una temperatura de punto de fusión (°C) $\geq 123 - 1,7CM$; más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 124 - 1,7CM$; más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 125 - 1,7CM$, y más preferiblemente, punto de fusión (°C) $\geq 126 - 1,7CM$.

Mientras que las anteriores ecuaciones generalmente se aplican a copolímeros con dos comonomeros, también se las puede utilizar para determinar los puntos de fusión preferidos para los copolímeros etilo/acrilato de alquilo con más de dos monómeros. Mientras que el punto de fusión preferido de los copolímeros con más de dos comonomeros puede ser determinado por medio de una variedad de medios, una aproximación preferida es utilizar el contenido de comonomero total de acrilato en las ecuaciones apropiadas.

El copolímero etileno/acrilato de alquilo de la segunda capa tiene preferiblemente un índice de fusión aproximadamente de 0,3 hasta aproximadamente 50 g/10 min, más preferiblemente aproximadamente desde 0,4 hasta aproximadamente 20 g/10 min, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 10 g/10 min, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,6 hasta aproximadamente 5 g/10 min, y todavía más preferiblemente aproximadamente desde 0,7 hasta aproximadamente 3 g/10 min (medido en la misma forma descrita *supra*, pero a una temperatura de 190°C).

ES 2 270 820 T3

Los copolímeros de etileno/acrilato de alquilo utilizados en las películas de la presente invención tienen menores temperaturas de reblandecimiento Vicat que los copolímeros convencionales de etileno/acrilato de alquilo. Por ejemplo, un copolímero convencional de etileno/acrilato de butilo con 20% de sus unidades monoméricas derivadas de acrilato de butilo tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 60°C, mientras que un copolímero de etileno/acrilato de butilo preferido utilizado aquí con 20% de sus unidades monoméricas derivadas de acrilato de butilo tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat aproximadamente solamente de 53°C. Aunque el operario ordinariamente capacitado puede esperar que esta temperatura menor de reblandecimiento Vicat resulte de la determinación durante el cocimiento directo debido a que la temperatura de cocimiento es más alta que la temperatura de reblandecimiento Vicat, sorprendentemente se ha encontrado una adhesión superior en películas orientadas. Esto es especialmente sorprendente para películas utilizadas para el uso final de cocción directa.

Además, alguien ordinariamente entrenado en el arte puede esperar también que la temperatura de reblandecimiento Vicat más baja de los copolímeros preferidos de etileno/acrilato de alquilo exhiba deslaminación inducida por el sellamiento. La deslaminación inducida por sellamiento es la deslaminación de las capas adyacentes durante o después del proceso de sellamiento. Se cree que la deslaminación inducida por el sellamiento ocurre debido a que el calor del proceso de sellamiento funde a la capa de sellamiento en el área que está siendo sellada, así como a cualquiera de las capas adicionales que se funden o se reblandecen con la temperatura de sellamiento. Por lo tanto, si la capa adyacente a la capa de sellamiento tiene una temperatura menor de reblandecimiento Vicat que la capa de sellamiento, entonces esta capa adyacente puede disminuir el enlazamiento entre capas entre la capa de sellamiento y la capa adyacente. Esto es debido a que el proceso de sellamiento involucra la aplicación de calor, y también la remoción del elemento de sellamiento del área de sello mientras el sello está un poco caliente. Si la capa adyacente a la capa de sellamiento permanece relativamente fundida o como un fluido mientras el elemento de sellamiento es removido, la capa de sello puede ser separada de la capa adyacente por medio de un elemento retractor del sellamiento. Si bien esta deslaminación puede que no se manifieste fácilmente al ojo a simple vista, puede ser detectada microscópicamente, y se ha descubierto que causa problemas durante la cocción. Por ejemplo, se ha encontrado que esto ocurre, especialmente con películas del estado de la técnica, que incorporan copolímeros de propileno/etileno con baja temperatura de reblandecimiento Vicat o un copolímero de etileno/acetato de vinilo con un contenido de unidades monoméricas de acetato de vinilo aproximadamente menor al 15%. La pobre adhesión es además exacerbada por el proceso de cocción, que a menudo resulta en deslaminación cerca o en el área de sellado, y/o en una avería del sello. Por lo tanto, es sorprendente que el copolímero de etileno/acrilato de etilo con una temperatura relativamente baja de reblandecimiento Vicat exhiba poca o ninguna deslaminación inducida por el sello o en una falla del sellamiento, aún a temperaturas de cocción tan altas como 93°C. Además, a pesar de que se puede esperar que el punto de fusión más alto de estos copolímeros de etileno/acrilato de etilo, cause problemas en la orientación, no se han encontrado tales problemas.

Cuando se utiliza EVA en la segunda capa, es preferible que tenga al menos 15% (en peso), más preferiblemente al menos 16% (en peso), aún más preferiblemente al menos 17% (en peso), y lo más preferible aproximadamente al menos 18% (en peso), de sus unidades monoméricas derivadas de acetato de vinilo. Además, tales EVA tienen preferiblemente un índice de fusión aproximadamente desde 0,3 hasta aproximadamente 50 g/10 min, más preferiblemente aproximadamente desde 0,4 hasta aproximadamente 20 g/10 min, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 0,4 hasta aproximadamente 10 g/10 min, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 5 g/10 min, y lo más preferible aproximadamente desde 0,5 hasta aproximadamente 2 g/10 min (medidos en la misma forma en que se describe, *supra*, pero a una temperatura de 190°C). También, EVA utilizada en la segunda capa tiene preferiblemente una temperatura de punto de fusión aproximadamente de al menos 65°C, más preferiblemente aproximadamente de al menos 85°C. Además, tal EVA tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de aproximadamente al menos 38°C, preferiblemente aproximadamente al menos 52°C, más preferiblemente aproximadamente al menos 63°C, aún más preferiblemente aproximadamente al menos 65°C, y lo más preferible aproximadamente al menos 68°C. Se puede lograr buena adhesión entre capas con EVA a pesar de la diferencia química entre las unidades monoméricas de propileno en el polímero de la capa exterior y el diferente contenido de unidades monoméricas de etileno en el polímero de la segunda capa. Sorprendentemente, aún con una temperatura de reblandecimiento Vicat tan baja, EVA no solamente sobrevive a procesos de cocción de alta temperatura, sino que también demuestra buena adhesión entre capas en películas orientadas.

Los copolímeros de propileno/ α -olefina utilizados en la segunda capa tienen preferiblemente una temperatura de reblandecimiento Vicat aproximadamente de al menos 50°C, más preferiblemente aproximadamente de al menos 65°C, aún más preferiblemente aproximadamente de al menos 75°C y lo más preferible aproximadamente de al menos 80°C. El contenido de unidades monoméricas de propileno de estos polímeros es menor que aquel del polímero utilizado en la primera capa, pero al menos aproximadamente 25%. El punto de fusión de estos copolímeros es menor que la temperatura del punto de fusión del copolímero propileno de la capa exterior al menos en 3°C, más preferiblemente al menos en 6°C, todavía más preferiblemente al menos en 12°C, aún más preferiblemente al menos en 20°C, y lo más preferible al menos en 25°C. Preferiblemente, la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero de propileno/ α -olefina de la segunda capa es menor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero propileno de la capa exterior en al menos 3°C, más preferiblemente en al menos 6°C, todavía más preferiblemente en al menos 12°C, aún más preferiblemente en al menos 20°C, y lo más preferible en al menos 25°C. Preferiblemente, los copolímeros de propileno/ α -olefina utilizados en la segunda capa tienen un contenido de unidades monoméricas de propileno aproximadamente entre 25% y aproximadamente 95%. Preferiblemente, la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero de propileno/ α -olefina de la segunda capa es aproximadamente menor a 125°C, más preferiblemente, aproximadamente

ES 2 270 820 T3

menor a 120°C, más preferiblemente, aproximadamente menor a 115°C, más preferiblemente, aproximadamente menor a 110°C, más preferiblemente, aproximadamente menor a 105°C, más preferiblemente, aproximadamente menor a 100°C.

5 Los copolímeros de propileno/ α -olefina en la segunda capa tienen un contenido de unidades monoméricas de propileno menor que el contenido de unidades monoméricas de propileno del polímero que contiene unidades monoméricas de propileno en la primera capa. Preferiblemente, el copolímero de propileno/ α -olefina en la segunda capa tiene un contenido de unidades monoméricas de propileno de al menos el 2 por ciento menor al contenido de unidades monoméricas de propileno del polímero que contiene unidades monoméricas de propileno en la primera capa; más preferiblemente, al menos 3 por ciento menor; todavía más preferiblemente, al menos 5 por ciento menor; todavía más preferiblemente, al menos 7 por ciento menor; y aún todavía más preferiblemente, al menos 10 por ciento menor. Preferiblemente, los copolímeros de propileno/ α -olefina en la segunda capa tienen un contenido de unidades monoméricas de propileno aproximadamente menores a 88%, más preferiblemente, menores aproximadamente al 85%, y más preferiblemente, menores aproximadamente al 80%. La utilización del contenido menor de unidades monoméricas de propileno de los copolímeros de propileno en la segunda capa facilita la orientación.

La segunda capa también puede incluir mezclas de los polímeros anteriores. Más abajo se dan ejemplos de combinaciones preferidas en las cuales se usan letras para representar a los constituyentes del polímero de las mezclas

20 X, Y, Z, X+Y, X+Z, Y+Z, y X+Y+Z.

en donde X representa a los copolímeros de etileno/acrilato de alquilo como se describen *supra*; Y representa EVA, como se describe *supra*; y Z representa a los copolímeros de propileno/ α -olefina, como se describe *supra*.

25 La segunda capa incluye preferiblemente al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente, al menos aproximadamente 20%, más preferiblemente al menos aproximadamente 40%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 60%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 80%, y lo más preferible al menos aproximadamente 90% de Z y opcionalmente de X y/o de Y. Una modalidad preferida consiste esencialmente de esos polímeros. Las mezclas opcionales de polímeros incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas, poliestireno, poliamidas, poliésteres, EVOH, PVDC, poliéter, poliuretano, policarbonato, y similares. Los preferidos entre estos son aquellos polímeros que incluyen unidades monoméricas derivadas de etileno, propileno, y 1-buteno. En algunos casos, la segunda capa puede incluir únicamente a aquellos polímeros que contienen unidades monoméricas derivadas de α -olefinas C₂-C₁₂, ácidos etilénicamente insaturados, y/o ésteres insaturados.

35 La segunda capa preferiblemente tiene un espesor aproximadamente desde 0,001 hasta 0,1 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,0025 hasta aproximadamente 0,025 mm, y más preferiblemente aproximadamente desde 0,005 hasta aproximadamente 0,018 mm. El espesor de la segunda capa es preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 50%, más preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 45%, aún más preferiblemente aproximadamente desde 12,5 hasta aproximadamente 40%, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 15 hasta aproximadamente 35%, incluso más preferiblemente aproximadamente desde 17 hasta aproximadamente 25%, y lo más preferible aproximadamente desde 20 hasta aproximadamente 25%, de el espesor total de la película multicapa.

45 El espesor de la capa exterior que incluye al copolímero de propileno preferiblemente es al menos aproximadamente 25%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 90%, y todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 100% del espesor de la segunda capa.

50 La película multicapa de acuerdo con la presente invención también puede incluir una capa que tiene una baja permeancia al oxígeno, preferiblemente una permeancia al oxígeno de aproximadamente no más de (en orden de preferencia ascendiente) 150 cm³/m²/atm/24 horas, 125 cm³/m²/atm/24 horas, 100 cm³/m²/atm/24 horas, 75 cm³/m²/atm/24 horas, 50 cm³/m²/atm/24 horas, 30 cm³/m²/atm/24 horas, 20 cm³/m²/atm/24 horas y 10 cm³/m²/atm/24 horas. Tal capa de barrera contra el O₂ tiene preferiblemente un espesor aproximadamente de 0,001 hasta aproximadamente 0,05 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,00125 hasta aproximadamente 0,0125 mm, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,002 hasta aproximadamente 0,0075 mm, y lo más preferible aproximadamente desde 0,0025 hasta aproximadamente 0,005 mm. El espesor de tal capa de barrera preferiblemente es aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 60%, más preferiblemente aproximadamente desde 2,5 hasta aproximadamente 50%, aún más preferiblemente aproximadamente desde 3 hasta aproximadamente 40%, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 4 hasta aproximadamente 30%, todavía aún más preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 25%, y lo más preferible aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 15%, del espesor total de la película multicapa. Tal capa de barrera contra el O₂ puede incluir uno o más de los siguientes polímeros: EVOH, PVDC, carbonato de polialquileo, poliamida, y poliéster; de los anteriores, se prefiere particularmente a EVOH que tiene aproximadamente desde 32 hasta aproximadamente 44 moles por ciento de las unidades monoméricas derivadas de etileno.

65 La película multicapa de la presente invención también puede incluir una o más de otras capas, preferiblemente desde una hasta cuatro capas adicionales. Tal(es) capa(s) pueden servir como capas interiores o exteriores y pueden ser clasificadas como capas voluminosas, capas de maltrato, etc. Tal capa puede incluir uno o más polímeros que

ES 2 270 820 T3

incluyen unidades monoméricas derivadas de al menos una entre α -olefinas C_2 - C_{12} , estireno, amidas, ésteres, y uretanos. Preferidos entre estos están aquellos homo y copolímeros que incluyen unidades monoméricas derivadas de etileno, propileno, y 1-buteno, aún más preferiblemente un copolímero de etileno tal como, por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina C_3 - C_8 , el copolímero de etileno/éster etilénicamente insaturado (por ejemplo, el copolímero de etileno/acrilato de butilo), el copolímero del ácido etilénicamente insaturado (por ejemplo, el copolímero de etileno/acido (met)acrílico), y el copolímero etileno/acetato de vinilo. Los copolímeros preferidos de etileno/acetato de vinilo son aquellos que incluyen aproximadamente desde 2,5 hasta aproximadamente 27,5% (en peso), preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 20% (en peso), aún más preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 17,5% (en peso) unidades monoméricas derivadas de acetato de vinilo. Tal polímero tiene preferiblemente un índice de fusión desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 50, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 20, todavía más preferiblemente desde aproximadamente 0,7 hasta aproximadamente 10, aún más preferiblemente desde aproximadamente 0,9 hasta aproximadamente 5, y lo más preferible desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3.

En una modalidad, la película de la presente invención puede incluir una capa derivada, al menos en parte, de un poliéster y/o de una poliamida. Esta capa puede ser una capa interior o una exterior según se desee. Cuando se incluye un poliéster, este tiene preferiblemente un punto de fusión aproximadamente desde 130°C hasta aproximadamente 260°C, más preferiblemente aproximadamente desde 150°C hasta aproximadamente 255°C, aún más preferiblemente aproximadamente desde 170°C hasta aproximadamente 250°C, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 180°C hasta aproximadamente 245°C, aún todavía más preferiblemente aproximadamente desde 200°C hasta aproximadamente 240°C, y lo más preferible aproximadamente desde 210°C hasta aproximadamente 235°C. Los ejemplos de poliésteres adecuados incluyen (co)poliésteres amorfos, poli(etileno/ácido tereftálico), y poli(etileno/naftaleno), aunque poli(etileno/ácido tereftálico) con al menos aproximadamente 75 moles por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 80 moles por ciento, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 85 moles por ciento, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 90 moles por ciento de sus unidades monoméricas derivadas de ácido tereftálico pueden preferirse para ciertas aplicaciones.

Donde tal capa incluye a una poliamida, la poliamida puede incluir a una o más de la poliamida 6, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6I, poliamida 6T, poliamida 69, copolímeros elaborados a partir de los monómeros utilizados para elaborar a dos o más de los anteriores homopolímeros, y mezclas de cualquiera de los anteriores homo y/o copolímeros. La poliamida tiene preferiblemente un punto de fusión aproximadamente desde 130°C hasta aproximadamente 270°C, más preferiblemente aproximadamente desde 135°C hasta aproximadamente 260°C, aún más preferiblemente aproximadamente desde 140°C hasta aproximadamente 250°C, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 160°C hasta aproximadamente 245°C, aún todavía más preferiblemente aproximadamente desde 180°C hasta aproximadamente 240°C, y lo más preferible aproximadamente desde 190°C hasta aproximadamente 235°C.

Tales capas tienen preferiblemente un espesor aproximadamente desde 0,0125 hasta aproximadamente 1 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,025 hasta aproximadamente 0,5 mm, y lo más preferible aproximadamente desde 0,05 hasta aproximadamente 0,25 mm. El espesor es preferiblemente aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 70%, más preferiblemente aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 60%, aún más preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 50%, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 15 hasta aproximadamente 45%, y lo más preferible aproximadamente desde 25 hasta aproximadamente 40% con base en el espesor total de la película multicapa.

Donde una capa de barrera contra el O_2 (descrita *supra*) y una capa adicional como la descrita están incluidas en una película multicapa de acuerdo con la presente invención, la capa de barrera contra el O_2 se dispone preferiblemente entre la segunda capa y la capa adicional.

La película multicapa de la presente invención también puede incluir una o más capas de amarre. Tales capas pueden tener un grado relativamente alto de compatibilidad con los polímeros utilizados en las capas de barrera contra el O_2 (por ejemplo, EVOH o poliamida) así como con los polímeros utilizados en otras capas que no son de barrera (por ejemplo, poliolefinas). Cuando esta presente dicha capa de amarre, se dispone preferiblemente sobre uno o ambos costados primarios de la capa de barrera contra el O_2 , más preferiblemente directamente adherida a uno o ambos costados primarios de la capa de barrera contra el O_2 . Tal capa de amarre puede tener un espesor aproximadamente desde 0,00125 hasta aproximadamente 0,05 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,0015 hasta aproximadamente 0,025 mm, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,0025 hasta aproximadamente 0,01 mm, y lo más preferible aproximadamente desde 0,003 hasta aproximadamente 0,008 mm. Tales capas de amarre pueden incluir uno o más polímeros que contienen unidades monoméricas derivadas de al menos una α -olefina C_2 - C_{12} , estireno, amida, éster, y uretano; más preferiblemente una α -olefina C_2 ; y más preferiblemente, uno o más de los copolímeros de etileno/ α -olefina injertado al anhídrido, al copolímero de etileno/éster etilénicamente insaturado injertado al anhídrido, y el copolímero de etileno/ácido etilénicamente insaturado injertado al anhídrido.

Preferiblemente, la película de acuerdo con la presente invención contiene un total de 2 hasta 20 capas; más preferiblemente, desde 2 hasta 12 capas; más preferiblemente, desde 2 hasta 9 capas; más preferiblemente, desde 3 hasta 8 capas. Pueden utilizarse diferentes combinaciones de capas en la formación de una película multicapa de acuerdo con la presente invención. Más adelante se dan algunos ejemplos de las combinaciones preferidas en las cuales

ES 2 270 820 T3

se utilizan letras para representar a las capas de película (aunque solamente se suministran aquí modalidades de 2 a 5 capas para propósitos de ilustración, pueden estar presentes más capas):

5 A/B, A/B/A, A/B/C, A/B/D, A/B/E, A/B/C/D, A/B/C/E, A/B/E/E', A/B/D/E, A/B/D/C, A/B/C/B/A, A/B/C/D/A, A/B/E/B/A, A/B/C/D/E, A/B/C/E/D, A/B/D/C/D, A/B/D/C/E, A/B/D/E/C, A/B/D/E/E', A/B/E/C/E, A/B/E/C/D, A/B/E/D/D', A/B/E/D/E

en donde

10 A representa a una capa que incluye a un polímero que incluye unidades monoméricas derivadas del propileno (como se describe *supra* en la descripción de la primera capa);

B representa a una capa que incluye Z y opcionalmente al menos uno de X y de Y (como se describe *supra*);

15 C representa a una capa que incluye a un polímero que tiene una baja permeancia al oxígeno (como se describe *supra*);

20 D y D' representan capas que incluyen uno o más polímeros que incluyen unidades monoméricas derivadas de al menos una entre α -olefina C₂-C₁₂; estireno, amida, éster, y uretano; y

E y E' representan capas que incluyen a un poliéster o a una poliamida. Desde luego, se pueden utilizar una o más capas de amarre en cualquiera de las estructuras anteriores. Adicionalmente, las capas adyacentes tienen composiciones diferentes.

25 Haciendo caso omiso de la estructura de la película multicapa de la presente invención, se pueden incluir allí dentro uno o más aditivos convencionales a la película para empaque. Ejemplos de aditivos que pueden ser incorporados incluyen, pero no se limitan a, agentes antibloqueo, agentes antiempañamiento, agentes antideslizamiento, colorantes, saborizantes, agentes antimicrobianos, preservantes para carne, y similares. (El operario ordinariamente capacitado es conocedor de diferentes ejemplos de cada uno de los anteriores). Cuando la película multicapa se procesa a altas
30 velocidades, puede preferirse la inclusión de uno o más agentes antibloqueo en y/o una o ambas capas exteriores de la estructura de la película. Ejemplos de agentes de antibloqueo útiles para ciertas aplicaciones son el almidón de maíz y microesferas cerámicas.

35 La película multicapa de la presente invención preferiblemente exhibe un módulo de Young suficiente como para soportar la manipulación normal y las condiciones de uso. Ella tiene preferiblemente un módulo de Young de aproximadamente al menos 200 MPa, más preferiblemente aproximadamente al menos 230 MPa, aún más preferiblemente aproximadamente al menos 260 MPa, todavía más preferiblemente aproximadamente al menos 300 MPa, aún todavía más preferiblemente aproximadamente al menos 330 MPa, aún adicionalmente más preferiblemente aproximadamente al menos 360 MPa, y lo más preferible aproximadamente al menos 400 MPa. (El módulo de Young se mide de
40 acuerdo con la norma ASTM D 8 82, cuya enseñanza se incorpora aquí por referencia).

La película multicapa de la presente invención exhibe preferiblemente una tensión de contracción en al menos una dirección de al menos aproximadamente 0,33 MPa, más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,67 Mpa. La película exhibe preferiblemente una tensión de contracción aproximadamente desde 0,67 hasta aproximadamente
45 3,5 Mpa, más preferiblemente aproximadamente desde 1 hasta aproximadamente 3,3 Mpa, aún más preferiblemente aproximadamente desde 1,25 hasta aproximadamente 3,1 Mpa, todavía aún más preferiblemente aproximadamente desde 1,5 hasta aproximadamente 3 Mpa, inclusive aún todavía más preferiblemente aproximadamente desde 1,6 hasta aproximadamente 2,9 Mpa, y lo más preferible aproximadamente desde 1,75 hasta aproximadamente 2,75 Mpa.

50 La película multicapa de la presente invención preferiblemente se contrae por calor. Más preferiblemente, la película está biaxialmente orientada y se contrae por calor. A 85°C, tiene preferiblemente una contracción libre total aproximadamente desde 5 hasta aproximadamente 150%, más preferiblemente aproximadamente desde 10 hasta aproximadamente 125%, aún más preferiblemente aproximadamente desde 15 hasta aproximadamente 100%, todavía más preferiblemente aproximadamente desde 20 hasta aproximadamente 90%, aún todavía aún más preferiblemente aproximadamente desde 30 hasta aproximadamente 85%, aún adicionalmente más preferiblemente aproximadamente desde
55 35 hasta aproximadamente 80%, aún todavía adicionalmente más preferiblemente aproximadamente desde 40 hasta aproximadamente 80%, y lo más preferiblemente aproximadamente desde 45 hasta aproximadamente 80%. Preferiblemente, la película multicapa tiene una contracción libre en al menos una dirección, a 85°C, de al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente, al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente, al menos aproximadamente
60 15%, más preferiblemente, al menos aproximadamente 20%, más preferiblemente, al menos aproximadamente 25%, y más preferiblemente, al menos aproximadamente 30%.

En otra modalidad preferida, la película multicapa de la presente invención se orienta y luego se fija para reducir el nivel de contracción libre. La película puede ser templada o calentada hasta una temperatura elevada ya sea en línea con (y posteriormente a) o fuera de línea (en un proceso separado) del proceso de orientación. Se prefiere un proceso de templado que está en línea con el proceso de orientación.

ES 2 270 820 T3

Aún cuando se puede utilizar cualquier mecanismo conocido por aquellos entrenados en la técnica para transferir calor a la película de la invención para que se caliente a una elevada temperatura, preferiblemente, el mecanismo de transferencia de calor es el de conducción o el de convección; más preferiblemente, conducción. Preferiblemente, la película de la presente invención se calienta hasta una elevada temperatura poniéndola en contacto con una superficie caliente o superficies seguido por el enfriamiento de la película. Otro medio preferido de calentamiento es por medio de radiación infrarroja.

Además, la película puede ser templada o calentada hasta una temperatura elevada mientras está en forma de una película relativamente plana y colapsada, o cuando está inflada o en forma no plana, ésta última conseguida típicamente inflando la película con un fluido, preferiblemente un gas tal como aire. El proceso de templado o de termofijado de la película orientada de la presente invención, en donde se calienta hasta una temperatura elevada, puede ser realizado cuando la película está ya sea comprimida en dirección transversal o cuando no está comprimida en dirección transversal. Opcionalmente, la película puede ser comprimida en dirección transversal por medio de inflado con un fluido.

Después del templado, la película multicapa tiene preferiblemente un nivel de contracción libre al menos en una dirección, a una temperatura de 80°C, aproximadamente de menos del 40%; más preferiblemente, de menos del 35%; más preferiblemente, de menos del 30%; más preferiblemente, de menos del 28%; y aún más preferiblemente, de menos del 25%.

La película multicapa de la presente invención está preferiblemente orientada en forma secuencial o biaxial (preferiblemente aproximadamente al menos 2:1, más preferiblemente aproximadamente al menos 2,5:1, y lo más preferible al menos 3:1 al menos en una dirección), más preferiblemente orientada en forma biaxial. La orientación involucra inicialmente el enfriamiento de una película extraída hasta un estado sólido (por ejemplo, por medio de templado con agua en cascada o aire enfriado) seguido de nuevo calentamiento de la película hasta su rango de temperatura de orientación y tensionándola. La etapa de tensión se puede lograr de muchas formas tales como, por ejemplo, por medio de técnicas como “soplado de burbujas” o “armazón de estiramiento”, ambas bien conocidas por aquellos capacitados en el arte. Después de ser calentada y estirada, se templá rápidamente la película mientras se la mantiene en su configuración estirada para inmovilizar o trabar la configuración molecular orientada. Una película orientada puede ser templada para reducir o eliminar completamente la contracción libre en una o más direcciones.

La medición de las propiedades ópticas de las películas plásticas, incluida la medición de transmisión total, nubosidad, claridad, y brillo, se discuten en detalle en Pike, LeRoy, “Optical Properties of Packaging Materials”, *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 9, no. 3, páginas 173-80 (julio 1993), que se incorpora aquí por referencia. Específicamente, la nubosidad es una medición de la luz transmitida dispersada más de 2,5° a partir del eje de luz incidente. Se mide con un medidor similar al medidor para la transmisión total de luz, con la excepción de que contiene una trampa para luz para absorber la luz dispersada menos de 2,5° así como la luz regular transmitida. Es común medir primero la luz total transmitida desechando la trampa de luz y luego ajustando el medidor en 100. Entonces se le permite a la trampa de luz absorber la luz dispersada menos de 2,5° (más la luz regular transmitida), y la nubosidad se lee como un porcentaje de la luz total transmitida. Obsérvese que el denominador aquí es la luz total transmitida ($I_t + I_r$), luz no incidente (I_i), como en la medición de la luz total transmitida.

La nubosidad de una película particular se determina por medio del análisis de acuerdo con *1990 Annual Book of ASTM Standards*, sección 8, vol. 08.01, ASTM D 1003, “Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics”, páginas 358-63, que se incorpora aquí por referencia. Los resultados de la nubosidad se pueden obtener utilizando instrumentación tal como, por ejemplo, un sistema XL 211 HAZEGARD™, (Gardner/Neotec Instrument Division; Silver Spring, Maryland), que requiere de un tamaño mínimo de muestra de aproximadamente 6,5 cm².

La película de la presente invención tiene preferiblemente una nubosidad menor al 20%, más preferiblemente aproximadamente menor al 15%, aún más preferiblemente aproximadamente menor al 10%, todavía más preferiblemente aproximadamente menor al 7,5%, y lo más preferible aproximadamente menor al 5%.

Como se lo utiliza aquí, “uniformidad de espesor” se refiere a un valor en porcentaje obtenido a partir de la fórmula

$$U_t = 100 - [(t_{\text{máx}} - t_{\text{mín}})/t_{\text{máx}}] \times 100$$

donde U_t es la uniformidad del espesor (calculada como un porcentaje), $t_{\text{máx}}$ es el espesor máximo medido, y $t_{\text{mín}}$ es el espesor mínimo medido. Los espesores máximo y mínimo se determinan tomando un número de mediciones de espesor (por ejemplo, 10) a intervalos de distancia regular a todo lo largo de la dirección transversal de una muestra de la película, registrando los valores más altos y más bajos del espesor y los valores máximo y mínimo del espesor, respectivamente, y computando la uniformidad del espesor (un valor en porcentaje) utilizando la fórmula anterior. Una uniformidad en el espesor del 100% representa una película con uniformidad perfecta, esto es, no existen diferencias medibles en el espesor. Una película en la cual se mide el t_m de la película en 45% del $t_{\text{máx}}$ de la película tiene una uniformidad en el espesor solamente del 45%.

ES 2 270 820 T3

La película multicapa de la presente invención tiene preferiblemente una uniformidad de espesor de al menos el 30%, más preferiblemente al menos del 40%, aún más preferiblemente al menos del 50%, todavía más preferiblemente al menos del 60%, aún todavía más preferiblemente al menos del 70%, aún adicionalmente más preferiblemente al menos del 80%, y lo más preferible al menos del 85%.

La película multicapa de la presente invención puede tener cualquier espesor total deseado, mientras que la película provee las propiedades deseadas, por ejemplo, ópticas, de módulo, resistencia del sellamiento, etc., para la operación del empaque particular en el cual se utiliza la película. La película multicapa de la presente invención tiene preferiblemente un espesor total aproximadamente desde 0,0075 hasta aproximadamente 0,25 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,0125 hasta aproximadamente 0,125 mm, más preferiblemente aproximadamente desde 0,025 hasta aproximadamente 0,1 mm, aún más preferiblemente aproximadamente desde 0,0375 hasta aproximadamente 0,09 mm, y lo más preferible aproximadamente desde 0,045 hasta aproximadamente 0,075 mm.

La película multicapa de la presente invención puede ser irradiada y/o tratada en corona. Las técnicas implican someter un material de película a una radiación tal como una descarga en corona, plasma, llama, ultravioleta, rayos X, rayos gama, rayos beta y tratamiento con electrones de alta energía, cualquiera de las cuales puede alterar la superficie de la película y/o inducir el enlazamiento cruzado entre moléculas de los polímeros contenidos allí. El uso de radiación ionizante para el entrelazamiento de los polímeros presentes en una estructura de película se divulga en la patente estadounidense No. 4.064.296 (Bornstein y colaboradores), cuya enseñanza se incorpora aquí por referencia. Se cree que la irradiación incrementa la adhesión entre las capas por medio del entrelazamiento del(los) polímero(s) de la segunda capa, para mejorar la sellabilidad de la película, para reducir la rotura de los bordes, y para darle a la película integridad estructural y resistencia al sellado suficientes para sobrevivir mejor las condiciones de cocción directa. En general, el(los) polímero(s) de la segunda capa tiene(n) bajas temperaturas de reblandecimiento Vicat que pueden inducir deslaminación durante el proceso de cocción directa. Se cree que el entrelazamiento reduce la tendencia de estos polímeros para reblandecerse durante el ciclo de cocción y para mejorar la resistencia del enlace entre capas.

Las dosis de radiación se mencionan aquí en términos de la unidad de radiación "RAD", con un millón de RADS, también conocido como un megarad, siendo designado como "MR", o, en términos de la unidad de radiación kilo-Gray (kGy), con 10 kiloGray representando 1 MR, como lo saben aquellos capacitados en la técnica. Para producir entrelazamiento, se somete al polímero a una dosis de radiación adecuada con electrones de alta energía, utilizando preferiblemente un acelerador de electrones, con un nivel de dosificación que se determina por medio de métodos estándar de dosimetría. Una dosis de radiación adecuada con electrones de alta energía está en el rango aproximadamente hasta de 13-166 kGy, más preferiblemente aproximadamente 30-139 kGy, y aún más preferiblemente, 50-100 kGy. Preferiblemente, la irradiación se lleva a cabo por medio de un acelerador de electrones y el nivel de dosificación se determina por medio de métodos estándar de dosimetría. Sin embargo, se pueden utilizar otros aceleradores tales como un Van de Graaff o un transformador de resonancia. La radiación no se limita a electrones a partir de un acelerador ya que cualquier radiación ionizante puede ser utilizada. Una cantidad preferida de radiación depende de la película y de su uso final.

Si se desea o se necesita incrementar la adhesión para un producto cárnico incluido en él, toda o una porción de la película de la presente invención puede ser tratada en corona y/o con plasma. El tratamiento con corona/plasma implica poner al material de la película en la proximidad de un gas (por ejemplo, aire del ambiente) que ha sido ionizado. Se pueden utilizar diferentes formas de tratamiento con plasma conocidas por aquellos ordinariamente capacitados en el arte para tratar en corona una superficie exterior de un material de película termoplástica. Se describen ejemplos de técnicas, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 4.120.716 (Bonet) y 4.879.430 (Hoffman), cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia. Haciendo caso omiso de si la película de la presente invención es tratada en corona o no, al menos la capa interior (esto es, en contacto con la proteína) de la misma tiene preferiblemente una energía superficial aproximadamente de al menos 0,032 J/m², más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,034 J/m², aún más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,036 J/m², todavía más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,038 J/m², aún todavía más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,040 J/m², aún adicionalmente más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,042 J/m², y lo más preferiblemente aproximadamente de al menos 0,044 J/m².

En otra modalidad, especialmente cuando se utiliza la película de la presente invención con productos de músculo entero, preferiblemente la capa en contacto con el alimento es relativamente no polar. En tales aplicaciones, puede ser deseable proveer una capa en contacto con el alimento con una baja energía de superficie para evitar arrancar trozos del producto de músculo entero cuando se quita la película del producto. En tales casos, la energía superficial de la capa en cuestión es preferiblemente aproximadamente menor a 0,034 J/m², más preferiblemente aproximadamente menor a 0,032 J/m², y lo más preferible aproximadamente menor a 0,030 J/m².

La película de la presente invención preferiblemente puede sobrevivir a la cocción al menos durante dos horas, sin sufrir deslaminación o fallas en el sellamiento, al menos aproximadamente a 65°C, más preferiblemente al menos aproximadamente a 70°C, aún más preferiblemente al menos aproximadamente a 75°C, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente a 80°C, y lo más preferible al menos aproximadamente a 85°C. Preferiblemente, la película de la presente invención es capaz de sobrevivir a la cocción a las temperaturas anteriores aproximadamente al menos durante 3 horas, más preferiblemente aproximadamente al menos durante 4 horas, más preferiblemente, aproximadamente al menos durante 5 horas, más preferiblemente, aproximadamente al menos durante 6 horas, más

ES 2 270 820 T3

preferiblemente, aproximadamente al menos durante 8 horas, y lo más preferible, aproximadamente al menos durante 12 horas. El producto que está siendo cocido es preferiblemente una carne aunque se pueden cocinar también otros productos alimenticios (por ejemplo, soja).

5 Una bolsa se puede elaborar a partir de la película de la presente invención por medio del sellamiento por si misma de la capa exterior que incluye un copolímero de propileno, con lo cual esa capa se convierte en las capas exteriores de la bolsa. Una bolsa elaborada así puede ser una bolsa sellada en el extremo, una bolsa sellada en los costados, una bolsa sellada en L (esto es, sellada en el fondo y a lo largo de uno de los lados con una parte superior abierta) o una bolsa (esto es, sellada en los tres lados con una parte superior abierta). Adicionalmente, se pueden emplear sellos por
10 traslazo.

La película de la presente invención se puede emplear se puede utilizar para empacar una variedad de productos, aunque se la puede utilizar en forma óptima para empacar productos alimenticios proteínicos, particularmente productos carnicol, más particularmente alimentos grasos. Ejemplos de productos cárnicos que pueden ser empacados
15 incluyen, pero no se limitan a, aves (por ejemplo, pavo o pechuga de pollo), mortadela, salchicha braunschweiger, carne de res, cerdo, y productos de músculo entero tales como el rosbif.

El empacado de alimentos como los descritos anteriormente se puede hacer formando primero una bolsa o envoltura con la película (como se describió inmediatamente arriba), introduciendo el producto dentro de la bolsa o envoltura, luego sellando el lado abierto de la bolsa o envoltura. Alternativamente, la película de la presente invención se puede envolver sustancialmente, completamente alrededor del producto y luego sellarla al calor para formar un empaque. Cuando tal bolsa o empaque se labora a partir de una película que se contrae por calor de acuerdo con la presente invención, la película se puede contraer alrededor del producto cuando se la somete a calor. Cuando el producto que esta
20 siendo empacado es un producto alimenticio, se lo puede cocinar sometiendo a la bolsa entera, envoltura o empaque a una temperatura elevada durante un tiempo suficiente para lograr el grado de cocción deseada.

Los objetivos y ventajas de esta invención se ilustran además por medio de los siguientes ejemplos. Los materiales particulares y las cantidades de los mismos, así como otras condiciones y detalles enumerados en estos ejemplos no deben ser utilizados para limitar indebidamente esta invención.

30 Ejemplos

Muestra 1

35 Se preparó una película coextruida de múltiples capas en la forma de un tubo con un ancho aplanado aproximadamente de 9,5 cm. La película elaborada con este tubo tenía una estructura como la mostrada más abajo (estando la primera capa en el interior del tubo y la última capa en el exterior del tubo):

A/B/T/C/T/D

40 en donde

A era una capa exterior de 0,104 mm (4,1 mils) elaborada a partir del copolímero de propileno/etileno ELTEX™ P KS 409 con un contenido de unidades monoméricas de propileno aproximadamente del 97% y un punto de fusión de 134°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 120°C (Solvay Polymers; Brussels, Belgium);

B era una capa de 0,102 mm (4,0 mils) elaborada a partir de 100% de ELVAX™ 3165 EVA con 18% (en peso) de contenido de unidades monoméricas de acetato de vinilo (E.I. DuPont de Nemours, of Wilmington, Delaware).

C era una capa de barrera contra el O₂ de 0,033 mm (1,3 mils) elaborada a partir del copolímero de etileno/alcohol vinílico EVAL™ LC-E105A (Eval Co. of America; Lisle, Illinois);

55 D era una capa de 0,165 mm (6,5 mils) elaborada a partir de una mezcla al 80% del copolímero de etileno/acetato de vinilo (en peso) PE 5269T que tiene un contenido de unidades monoméricas de acetato de vinilo del 6,5% (Chevron Chemical Co.; Houston, Texas) y 20% (en peso) de polietileno de alta densidad FORTIFLEX™ T60-500-119 (Solvay Polymers, Inc; Deer Park, Texas); y cada T era una capa de amarre de 0,030 mm (1,2 mils) elaborada a partir de LLDPE injertado en anhídrido TYMOR™ 1203 (Morton International; Chicago, Illinois).

Cada una de las resinas (o mezcla de resinas en el caso de la capa D) fue extruída separadamente aproximadamente entre 190° y aproximadamente 260°C a través de un troquel anular calentado aproximadamente hasta 215°C. El tubo multicapa resultante extruído fue enfriado con agua y comprimido.

65 Se pasó el tubo a través de un haz oscilante de una unidad electrónica de entrelazamiento, en donde recibió una dosis total aproximadamente de 105 kGy. Después de irradiación la cinta comprimida se pasó a través de un baño de

ES 2 270 820 T3

agua caliente (mantenido a una temperatura aproximadamente entre 96°C y aproximadamente 99°C) aproximadamente durante ½ minuto. El tubo calentado se inflo dentro de una burbuja (orientándolo así), después de lo cual tenía un ancho aplanado aproximadamente de 28 cm y un espesor total aproximadamente de 0,058 mm. La burbuja era estable, y la óptica y apariencia de la película eran buenas. Cuando se sumergió el tubo de película en agua caliente (85°C) aproximadamente durante 10 segundos de acuerdo con el método descrito en ASTM D 2732-83, se determinó que tenía aproximadamente 20% de contracción libre en dirección longitudinal y aproximadamente 30% de contracción libre en dirección transversal.

El tubo resultante se convirtió en bolsas por medio del sellamiento a través del tubo aplanado con una barra calentada para sellamiento. Estas bolsas se llenaron con agua y 0,1% (en peso) de aceite mineral, y cortadas en el otro extremo para producir empaques. La capa de película que estaba en contacto con la capa que hacía contacto con la mezcla de agua-aceite mineral era la capa denominada como A anteriormente.

Los empaques fueron cocinados durante 2 a 12 horas en un ambiente de alta humedad mantenido a una temperatura aproximadamente entre 82°C y aproximadamente 93°C. Después del enfriamiento, los empaques fueron evaluados por escapes. No se encontró que alguno de los sellos tuviera fallas. Las inspecciones visuales y a través de microscopio de los empaques revelaron que la película tenía buena adhesión entre las capas, la película soportó los maltratos del sellamiento con calor, la película y el sello con calor soportaron los maltratos del ambiente de alta humedad y alta temperatura, y la película y el sello con calor soportaron el ataque químico por parte del aceite mineral. (Las inspecciones microscópicas implicaron cortar las muestras a través de las áreas de sellamiento en diferentes sitios, luego examinar las secciones transversales con un microscopio estándar utilizando luz reflejada en un modo de magnificación de 200x).

Ejemplo 1

Se preparó una película coextruida de múltiples capas en la forma de un tubo con un ancho aplanado aproximadamente de 9,5 cm en la misma forma en que se describió en la Muestra 1. La película tenía una estructura como la mostrada más abajo (estando la primera capa en el interior del tubo y la última capa en el exterior del tubo):

A/B1/T/C/T/D,

en donde

A, C, D, y T eran las mismas que en el Ejemplo 1., y

B1 era una capa de 0,102 mm (4,0 mils) que incluía 30% (en peso) del copolímero de propileno/ α -olefina TAFMER™ XR 107 (Mitsui Plastics, Inc), y 70% (en peso) del terpolímero homogéneo de etileno /hexano/buteno SLX 9103 que tiene una densidad de 0,901 g/cm³ (Exxon Chemical Co., Baytown, TX). El copolímero de propileno/ α -olefina TAFMER™ XR 107 tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 91°C, y un contenido de unidades monoméricas de propileno aproximadamente menor al 95 por ciento.

El tubo fue procesado como se describe en la Muestra 1 para producir una película orientada que tiene el mismo espesor y ancho aplanado que la película en la Muestra 1. Esta película fue convertida en bolsas, llenadas con agua, selladas, y cortadas para formar un empaque. Los empaques fueron cocinados durante 2 a 12 horas en un ambiente de alta humedad mantenido a una temperatura aproximadamente entre 82°C y aproximadamente 93°C. Después del enfriamiento, los empaques fueron evaluados por escapes. No se encontró que alguno de los sellos tuviera fallas. La inspección visual de los empaques reveló que la película tenía buena adhesión entre las capas, la película soportó los maltratos del sellamiento con calor, y que la película y el sello con calor soportaron los maltratos del ambiente de alta humedad y alta temperatura.

Muestra 2

Se preparó una película coextruida de múltiples capas en la forma de un tubo con un ancho aplanado aproximadamente de 9,5 cm en la misma forma en que se describió en la Muestra 1. La película tenía una estructura como la mostrada más abajo (estando la primera capa en el interior del tubo y la última capa en el exterior del tubo):

A/B2/T/C/T/D

en donde

A, C, D, y T eran las mismas que en la Muestra 1, y

B₂ era una capa de 0,102 mm (4,0 mils) elaborada a partir del copolímero de etileno/acrilato de butilo DS1134-70 con 20% de contenido de unidades monoméricas de acrilato de butilo, un punto de fusión de 96°C, y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 53°C (Chevron Chemical Co.).

ES 2 270 820 T3

El tubo fue procesado como se describe en la Muestra 1 para producir una película orientada que tiene el mismo espesor y ancho aplanado que la película en la Muestra 1. Esta película fue convertida en bolsas, llenadas con mezcla de agua-aceite mineral, selladas, y analizadas como en la Muestra 1. No se encontró que alguno de los sellos tuviera fallas.

La Muestra 2 ilustra el buen desempeño de una película que tiene una capa de sellamiento de propileno/etileno con una segunda capa que contiene a un copolímero de etileno/acrilato de butilo. Con base en el desempeño del copolímero de etileno/acrilato de butilo, se cree que el copolímero de etileno/acrilato de etilo y el copolímero de etileno/acrilato de metilo son también operativos en la película multicapa para cocimiento directo de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo Comparativo 1

Las muestras de bolsas comercialmente disponibles se formaron, llenaron y se sometieron a la misma alta temperatura y alta humedad y se expusieron al aceite mineral como se describe para la Muestra 1. La segunda capa de estas bolsas (correspondiente a la capa B, B₁, y B₂ en las películas anteriores) incluye una mezcla de 70% del copolímero de etileno/acetato de vinilo que tiene un 6,5% de contenido de unidades monoméricas de acetato de vinilo, y 30% del copolímero de etileno/propileno que tiene un 20% de contenido de unidades monoméricas de propileno. El copolímero de etileno/propileno se reblandece aproximadamente a temperatura ambiente. Todas las otras capas de la película tenían el mismo espesor, composiciones, y posiciones que las películas de las Muestras 1 y 2 y del Ejemplo 1. También, el espesor de la segunda capa de esta película era el mismo que el espesor de las segundas capas en la película de las Muestras 1 y 2 y del Ejemplo 1.

Las bolsas de este tipo han sido utilizadas durante varios años, especialmente para la cocción de productos cárnicos. En algunas aplicaciones, este tipo de bolsa sellada falló en contener al producto cuando se la sometió a condiciones de alta temperatura y alta humedad como parte de la cocción debido a fallas en el sellamiento. (Otro tipo de fallas observadas incluían la ruptura de las paredes de la bolsa y escapes a través de agujeros de alfiler en los sellos).

Ejemplo 2

Cocción Directa

Los análisis de cocción fueron llevados a cabo sobre bolsas elaboradas a partir de las películas descritas en las Muestras 1 y 2 y el Ejemplo 1 y se compararon con los resultados de análisis de cocción idénticos sobre las bolsas comerciales. El tubo de película se selló con calor en un extremo, se lo llenó con una mezcla en una solución acuosa al 0,1% de aceite mineral, y se lo cortó en el otro extremo para formar empaques. Veinticuatro de estos empaques se calentaron durante tres horas aproximadamente a 93°C mientras que sesenta fueron calentados aproximadamente durante 12 horas aproximadamente a 82°C.

Los resultados de estos análisis se recopilan en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Tipo de película utilizado en la bolsa	Porcentaje de fallas-análisis a 93°C	Porcentaje de fallas-análisis a 82°C
Muestra 1	0%	0%
Ejemplo 1	10%	0%
Muestra 2	0%	0%
Comparativo 1	100%	60%

Los datos de la Tabla 1 muestran que las películas en las cuales la segunda capa (esto es, la capa adyacente a la capa exterior que incluye a un polímero, incluye unidades monoméricas derivadas del propileno) incluye al menos una de X, Y, y Z que sobrevivieron a la cocción, tienen sellos más resistentes, y no se deslaminaron cuando se las sometió a condiciones químicas rigurosas y de temperatura. Esto contrasta con las películas comercialmente disponibles en las cuales la segunda capa incluye una mezcla 70/30 (en peso) del copolímero de etileno/acetato de vinilo y del copolímero de etileno/propileno, aún cuando el copolímero de etileno/propileno de la segunda capa se adhiere bien con el copolímero de propileno utilizado en la primera capa.

Ejemplo 3

Ensayo de desprendimiento de capas

Para los tubos no orientados de las Muestras 1 y 2 y el Ejemplo 1, y las películas orientadas elaboradas de allí, así como el material del Ejemplo Comparativo 1, se evaluó la resistencia del enlace entre capas. Para los tubos y las

ES 2 270 820 T3

películas de las Muestras 1 y 2 y del Ejemplo 1, no fue posible iniciar o sostener la deslaminación en la interfase entre la primera y la segunda capas (esto es, capas A y B).

5 El material no orientado del Ejemplo Comparativo 1 fue deslaminado únicamente después del uso de un solvente para iniciar el desprendimiento de las capas y solamente con gran dificultad, esto es, por medio de la aplicación de una fuerza de 37,8 N. Sin embargo la capa orientada del Ejemplo Comparativo 1 se deslaminó más fácilmente y se desprendieron las capas con una fuerza únicamente de 0,62 N.

10 Esto muestra que una película de acuerdo con la presente invención retiene su buena adhesión entre capas después de la orientación mientras que las películas previamente disponibles, aunque tenían buena adhesión entre capas antes de la orientación, tienen una pobre adhesión entre capas después de la orientación. También muestra que las películas orientadas tienen una resistencia más pobre del enlace entre capas y que es difícil predecir que nivel de resistencia del enlazamiento tendrá una película orientada en comparación con la misma estructura en una película no orientada.

15 Diferentes modificaciones y alteraciones que no se apartan del alcance y del espíritu de esta invención serán claras para aquellos entrenados en el arte. La invención no está indebidamente limitada por las modalidades ilustradas expuestas aquí.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

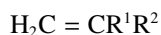
ES 2 270 820 T3

REIVINDICACIONES

1. Una película orientada adecuada para cocción directa, que comprende:

- 5 a) una capa exterior que contiene un copolímero atáctico o sindiotáctico de propileno; y
b) una segunda capa directamente adherida a dicha capa exterior, que contiene a un copolímero de propileno/ α -olefina que tiene un contenido de unidades monoméricas de propileno menor que aquel del copolímero de propileno en la capa exterior y una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 50°C.

10 2. La película de la reivindicación 1 en donde el copolímero de propileno de la capa exterior comprende



15 como comonomero polimerizado donde, independientemente,

R¹ es H o un grupo alquilo C₁-C₆ y

20 R² es H, un grupo alquilo C₂-C₆, o un grupo C(O)OR³ en donde R³ es H o un grupo alquilo C₁-C₆.

3. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 en donde el copolímero de propileno de la capa exterior tiene al menos uno de un punto de fusión de no más de aproximadamente 155°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de aproximadamente al menos 80°C.

4. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la capa exterior contiene al menos aproximadamente 80% en peso del copolímero de propileno.

5. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde la segunda capa contiene un copolímero de propileno/ α -olefina C₂-C₆.

6. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde la segunda capa contiene además aproximadamente hasta un 80% en peso de uno o más de los otros polímeros.

7. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que contiene además una capa que comprende un polímero seleccionado entre el copolímero de etileno/alcohol vinílico y el poli(cloruro de vinilideno).

8. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que contiene además una capa que comprende un polímero seleccionado entre carbonato de polialquileno, poliamida, y poliéster.

9. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que contiene además una tercera capa que comprende al menos un polímero seleccionado entre un polímero de α -olefina C₂-C₁₂, poliestireno, y poliuretano.

10. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que contiene además una tercera capa que comprende al menos un polímero seleccionado entre un polietileno, polipropileno y poli(1-buteno).

11. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que contiene además una tercera capa que comprende al menos un polímero seleccionado entre poliéster y una poliamida.

12. La película de la reivindicación 11 que contiene además una tercera capa que comprende un polímero seleccionado entre poliamida 6, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 6l, poliamida 6T, poliamida 69, y copolímeros que contienen como unidades monoméricas polimerizadas a los monómeros involucrados en la elaboración de cualquiera entre dos o más de las poliamidas anteriores.

13. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que contiene además una capa de maltrato que comprende a un polímero seleccionado entre un polímero de α -olefina C₂-C₁₂, poliestireno, poliamida, poliéster, y poliuretano.

14. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde la película tiene una contracción libre a 85°C de al menos 5% en al menos una dirección.

15. La película de la reivindicación 14 en donde la película tiene una contracción libre a 85°C de al menos 15% en al menos una dirección.

16. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en donde la película tiene una contracción libre total a 85°C entre el 10% y el 125%.

ES 2 270 820 T3

17. La película de la reivindicación 16 en donde la película tiene una contracción libre total a 85°C entre el 20 y el 90%.
- 5 18. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en donde la segunda capa contiene a un polímero entrelazado.
- 10 19. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en donde el punto de fusión del copolímero de propileno/ α -olefina de la segunda capa es al menos 3°C menor que el punto de fusión del copolímero de propileno de la capa exterior.
- 15 20. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un punto de fusión de al menos 120°C.
- 20 21. La película de la reivindicación 20 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un punto de fusión de al menos 115°C.
- 25 22. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de unidades monoméricas de propileno de al menos 93% en peso.
- 30 23. La película de la reivindicación 22 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de unidades monoméricas de propileno de al menos 88% en peso.
- 35 24. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de α -olefina de al menos 10% en peso.
- 40 25. La película de la reivindicación 24 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de α -olefina de al menos 12% en peso.
- 45 26. La película de la reivindicación 25 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de α -olefina de al menos 15% en peso.
- 50 27. La película de la reivindicación 26 en donde el copolímero de propileno/ α -olefina tiene un contenido de α -olefina de al menos 20% en peso.
- 55 28. Una bolsa que comprende a la película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27 en donde la capa exterior de la película se sella sobre sí misma para formar una bolsa que define un interior y un exterior de la bolsa, en donde la capa exterior de la película es adyacente al interior de la bolsa.
- 60 29. La bolsa de la reivindicación 28 en donde la bolsa es capas de soportar la cocción a una temperatura aproximadamente de 80°C aproximadamente durante al menos 3 horas sin sufrir fallas en el sellado.
- 65 30. Un método de empaçar un producto alimenticio que comprende:
- rodear sustancialmente completamente al producto alimenticio en la película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27; y
- sellar la película sobre sí misma para proveer un producto alimenticio contenido en ella.
31. El método de la reivindicación 30 que comprende además someter al producto alimenticio contenido en la bolsa a una temperatura suficientemente elevada para cocinar al producto alimenticio contenido en la bolsa.