

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 589**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/36** (2006.01)

**B29C 55/02** (2006.01)

**B29C 55/12** (2006.01)

**B29C 61/00** (2006.01)

**B65D 77/20** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786310 .6**

96 Fecha de presentación: **22.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178701**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **FILM DE POLIÉSTER TERMOCONTRAÍBLE.**

30 Prioridad:  
**25.07.2007 EP 07113073**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.01.2012**

73 Titular/es:  
**CRYOVAC, INC.**  
**100 ROGERS BRIDGE ROAD**  
**DUNCAN SC 29334, US**

72 Inventor/es:  
**FORLONI, Roberto**

74 Agente: **Campello Estebaranz, Reyes**

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).

ES 2 372 589 T3

## DESCRIPCIÓN

Film de poliéster termocontraíble

Campo técnico

5 La invención se refiere a un film poliéster termocontraíble que comprende un film base y un recubrimiento termosellable aplicado sobre al menos una superficie del film base. El film base tiene una contracción en cada dirección inferior a 5% a 100°C y al menos 5% a 150°C. La invención se refiere adicionalmente al uso del film poliéster termocontraíble como film de cierre en operaciones de empaquetado de alimentos y a los paquetes obtenidos a partir del mismo.

Descripción de la invención

10 Los films poliéster se utilizan comúnmente como films de cierre, en particular para envases aptos para horno. Los sistemas de empaquetado que comprenden un envase rígido termoestable que tiene un films termoplástico delgado y flexible sellado sobre él se utilizan comúnmente para el empaquetado de las denominadas "comidas preparadas" es decir productos alimenticios que requieren únicamente calentamiento para estar listos para el consumo. El calentamiento puede realizarse en un horno microondas  
15 o en un horno convencional. Debido a las temperaturas implicadas en el paso de calentamiento, sólo pocos materiales pueden utilizarse para el envase, tales como aluminio, cartón recubierto de poliéster o poli(tereftalato de etileno) (PET). Los envases de PET cristalino (CPET) son especialmente adecuados para esta aplicación. Para mejorar la susceptibilidad de termosellado de estos envases con los films de cierre, el envase comprende a menudo una capa de PET amorfo (APET) como la capa de contacto con el alimento.

20 Comúnmente se utiliza PET biaxialmente orientado como el film de cierre debido a su alta estabilidad térmica a las temperaturas estándar de calentamiento/cocción de los alimentos. A menudo los films de poliéster biaxialmente orientado son termoendurecibles, es decir no termocontraíbles. En general, los films termoendurecibles proporcionan paquetes en los cuales el cierre flexible mantiene su flexibilidad sobre el producto. Esta apariencia relajada no está bien considerada generalmente por muchos consumidores, y de  
25 hecho la mayoría de los fabricantes encierran el envase tapado en un manguito de cartón estampado, lo que aumenta el coste final del paquete. Así pues, el uso de un film termocontraíble sería sumamente preferible en aplicaciones de cierre.

Para mejorar la susceptibilidad de termosellado del film de cierre de PET al envase se proporciona usualmente sobre el film una capa termosellable de un material de punto de fusión más bajo. La capa  
30 termosellable puede coextrudirse con la capa base de PET, es decir extruirse simultáneamente a través de una sola matriz, como se describe en EP-A-1.529.797 y WO2007/093495. Alternativamente, la capa termosellable puede aplicarse con disolvente o por extrusión sobre la capa base. Se conocen films poliéster termocontraíbles que comprenden un recubrimiento termosellable basado en disolvente. Por ejemplo, US 2.762.720 describe un film de PET que tiene una contracción de al menos 10% a 100°C en al menos una  
35 dirección provisto de un recubrimiento termosellable de un copolímero de cloruro de vinilideno.

EP-A-1.252.008 describe films termocontraíbles orientados biaxialmente en el intervalo de 5 a 55% que comprenden un polímero que tiene al menos 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) y un recubrimiento  
40 termosellable aplicado a partir de una solución sobre al menos una superficie del film y seleccionado de copolímeros etileno/acetato de vinilo, copolímeros de poli(tereftalato de etileno) y sus mezclas. Los films de EP-A-1.252.008 tienen una contracción comprendida en el intervalo de 5% a 55%, preferiblemente 10% a 30%, a 100°C.

Los films con una contracción importante a temperaturas moderadamente bajas, tales como 100°C, tienden a ser inadecuados en aplicaciones de cierre: la alta contracción a temperaturas muy inferiores a la temperatura de termosellado de las films poliéster (típicamente de 140°C a 200°C) causa una contracción  
45 excesiva del film antes de completarse el sellado al envase, requiriendo un exceso importante de film a fin de formar satisfactoriamente un cierre hermético entre el film y el borde del envase. Así pues, sería ventajoso disponer de films poliéster termocontraíbles que tengan una contracción insignificante a temperaturas inferiores a la temperatura de termosellado del poliéster.

Sería aún más ventajoso el uso de un film poliéster termocontraíble que no requiera un tratamiento térmico  
50 separado para promover la contracción, es decir un film provisto de propiedades de termocontracción tales que el calor liberado durante el paso de termosellado del film al envase sea suficiente para promover la

contracción y proporcionar un paquete tenso. La cantidad de contracción del film termocontraíble y su tensión de contracción a las temperaturas de termosellado debería ser en cualquier caso tal que el paquete resultante no se deforme. La necesidad de propiedades de contracción controladas, es decir contracción y/o tensión de contracción, es particularmente importante en el caso de films utilizados en el empaquetado de productos que se someten en el paquete a tratamiento térmico, por ejemplo pasteurizado, a fin de evitar la deformación o la rotura del paquete como consecuencia del tratamiento térmico.

Se ha encontrado ahora que una solución a los problemas anteriores se proporciona por un film poliéster termocontraíble biaxialmente orientado que comprende un film base que tiene una contracción en cada dirección inferior a 5% a 100°C y al menos 5% a 150°C. El film poliéster de la invención no tiene contracción alguna o sólo una contracción insignificante a temperaturas inferiores a las temperaturas de termosellado del poliéster, típicamente de 140°C a 200°C, y una contracción máxima en cada dirección dentro del mismo intervalo de temperatura inferior a 30%.

Un primer objeto de la presente invención es por consiguiente un film poliéster termocontraíble que comprende un film base que tiene una contracción en cada dirección inferior a 5% a 100°C y al menos 5% a 150°C y un recubrimiento termosellable aplicado sobre al menos una superficie del film base, en donde el recubrimiento termosellable se ha aplicado desde una solución.

Un segundo objeto de la presente invención es un paquete que comprende un envase, un producto y un cierre formado por el film poliéster termocontraíble del primer objeto sellado sobre dicho envase.

El término "poliéster" se utiliza en esta memoria para hacer referencia tanto a homo- como a copoliésteres, en donde los homopoliésteres se definen como polímeros obtenidos por la condensación de un ácido dicarboxílico con un diol, y los copoliésteres se definen como polímeros obtenidos por la condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dioles. Resinas poliéster adecuadas son, por ejemplo, poliésteres de etilenglicol y ácido tereftálico, es decir poli(tereftalato de etileno) (PET). Se da preferencia a poliésteres que contienen unidades etileno e incluyen, basándose en las unidades dicarboxilato, al menos 90% molar, más preferiblemente al menos 95% molar, de unidades tereftalato. Las unidades de monómero restantes se seleccionan de otros ácidos dicarboxílicos o dioles. Otros ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son preferiblemente ácido isoftálico, ácido ftálico, y ácido 2,5-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico. De los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, merecen mencionarse los ácidos ciclohexanodicarboxílicos (en particular ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico). De los ácidos dicarboxílicos alifáticos, son particularmente adecuados los ácidos (C<sub>3</sub>-C<sub>19</sub>) alcanodioicos, en particular ácido succínico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico o ácido pimélico.

Dioles adecuados con, por ejemplo, dioles alifáticos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, neopentilglicol y 1,6-hexanodiol, y dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodiol, opcionalmente dioles con uno o más anillos que contienen heteroátomos.

También pueden utilizarse resinas copoliéster derivadas de uno o más ácidos dicarboxílicos, o sus diésteres de alquilo inferior (hasta 14 átomos de carbono) con uno o más glicoles, particularmente un glicol alifático o cicloalifático, como las resinas poliéster para el film base. Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácidos tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, o ácido 2,5-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, y ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico o ácido pimélico. Glicoles adecuados incluyen dioles alifáticos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, neopentilglicol y 1,6-hexanodiol, y dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodiol. Ejemplo de tales copoliésteres son (i) copoliésteres de ácido azelaico y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente etilenglicol; (ii) copoliésteres de ácido adípico y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente etilenglicol; (iii) copoliésteres de ácido sebácico y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente butilenglicol; y (iv) copoliésteres de etilenglicol, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Copoliésteres amorfos adecuados son los derivados de un diol alifático y un diol cicloalifático con uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente un ácido dicarboxílico aromático. Copoliésteres amorfos típicos incluyen copoliésteres de ácido tereftálico con un diol alifático y un diol cicloalifático, especialmente etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Las ratios molares preferidas del diol cicloalifático al diol alifático están comprendidas en el intervalo de 10:90 a 60:40, preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 40:60, y más preferiblemente de 30:70 a 35:65.

La expresión "film poliéster" se utiliza en esta memoria para indicar que los poliésteres constituyen al menos 70%, 80%, 90% en peso del film base.

El film base puede tener cualquier número de capas deseado, típicamente de 1 a 10 capas, de 1 a 8 capas, de 1 a 5 capas, o de 1 a 3 capas.

- 5 El espesor total del film base puede variar dentro de amplios límites. El mismo es preferiblemente de 3 a 100 micrómetros, en particular de 5 a 80 micrómetros, preferiblemente de 10 a 70 micrómetros, aún más preferiblemente de 15 a 50 micrómetros. El término "micrómetro" significa  $\mu\text{m}$ .

En una primera realización del film termocontraíble de la presente invención, el film base tiene una sola capa.

- 10 El film base monocapa puede comprender cualquier resina homo- y/o copoliéster adecuada. Preferiblemente, el film base comprende al menos 40% p, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% de poli(tereftalato de etileno).

- 15 Preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV mayor que 0,75, v.g. 0,76, 0,77, 0,78, 0,79; aún más preferiblemente, el mismo tiene una IV de al menos 0,80. Un ejemplo de un polímero de este tipo es PET 9921W®, vendido por Vordian, un polímero de poli(tereftalato de etileno) con un punto de fusión  $T_m$  de 245°C y una IV de 0,80.

- 20 La viscosidad intrínseca (IV) se define como el valor límite de la viscosidad reducida a dilución infinita del polímero y se determina utilizando un viscosímetro capilar. Métodos adecuados para la determinación de la viscosidad intrínseca son, por ejemplo, el método ASTM D4603-03 y el método interno de Vordian VGAS-A-AN-G-V-1.

- 25 Pueden utilizarse mixturas o mezclas de cualquier homo- y/o copoliéster para el film base monocapa con tal que el poli(tereftalato de etileno) represente al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% en peso del film base. Preferiblemente, el film base comprende al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) que tiene una IV mayor que 0,75, aún más preferiblemente al menos 0,80.

- 30 Cualquier homo- y/o copoliéster puede mezclarse con poli(tereftalato de etileno). Por ejemplo, el film base puede comprender al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) y no más de 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 30%, 20%, en peso de una resina poliéster amorfa. Resinas poliéster amorfas adecuadas son copoliésteres de ácido tereftálico con un diol alifático y un diol cicloalifático, especialmente etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, como PETG Eastar® 6753 vendida por Eastman, que comprende un copoliéster de ácido tereftálico, aproximadamente 33% molar de 1,4-ciclohexanodimetanol y aproximadamente 67% molar de etilenglicol, y que tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de 81°C.

- 35 Films base adecuados comprenden al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% en peso del poli(tereftalato de etileno) que tiene una IV mayor que 0,75 y no más de 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 30%, 20% en peso de un poliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol. Por ejemplo, el film base puede comprender desde 45% a 100%, 50% a 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) que tiene una IV mayor que 0,75 y 0% a 55%, 20% a 50% en peso del poliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

- 40 En una segunda realización del film termocontraíble de la presente invención, el film base tiene más de una capa. El film base multicapa puede tener 2, 3, 4, 5, 6 o incluso un número mayor de capas. El film base tiene preferiblemente 2 a 5 capas, aún más preferiblemente 2 a 3 capas. Preferiblemente, las capas del film base se coextruden, es decir se extruden simultáneamente desde una sola matriz. El poli(tereftalato de etileno) puede estar presente en una, en más de una o en la totalidad de las capas del film base. Las capas  
45 del film base pueden tener la misma o diferentes composiciones con tal que al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% del peso total del film base esté constituido por poli(tereftalato de etileno). Preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV mayor que 0,75. Aún más preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV de al menos 0,80.

- 50 El film puede comprender una primera capa que comprende poli(tereftalato de etileno) y una capa adicional. La capa adicional puede comprender cualquier resina termoplástica adecuada, aunque se prefiere una resina poliéster. La resina poliéster puede ser la misma que la resina de la primera capa, o diferente. El

espesor de la capa adicional está comprendido por lo general entre aproximadamente 5 y 40% del espesor de la primera capa. La capa adicional puede tener un espesor de hasta aproximadamente 25 micrómetros, con preferencia hasta aproximadamente 15 micrómetros, de modo más preferible entre aproximadamente 0,5 y 10 micrómetros, y de modo aún más preferible entre aproximadamente 0,5 y 7 micrómetros.

- 5 Un film adecuado de dos capas comprende una primera capa que comprende una mezcla de poli(tereftalato de etileno) y un poliéster amorfo y una capa adicional que comprende la misma resina poliéster amorfa que la capa base. Por ejemplo, la primera capa puede comprender una mezcla de 45% a 100%, 50% a 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) y 0% a 55%, 20% a 50% en peso de un poliéster amorfo. El espesor de las capas es tal que la cantidad en peso de poli(tereftalato de etileno) es al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 10 60%, 70%, 80% del peso total del film. Preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV mayor que 0,75. Aún más preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV de al menos 0,80.

- 15 Un film de dos capas particularmente adecuado comprende una primera capa que comprende 45% a 100%, 50% a 80% en peso de poli(tereftalato de etileno) que tiene una IV mayor que 0,75 y 0% a 55%, 20% a 50% en peso de un poliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, y una capa adicional que comprende el mismo poliéster amorfo que la primera capa.

El film base puede tener una estructura de tres capas. Pueden utilizarse diversas combinaciones de capas. En una configuración preferida, el film base comprende una capa de núcleo que comprende poli(tereftalato de etileno) y primera y segunda capas exteriores a ambos lados de la capa de núcleo.

- 20 Por ejemplo, el film de tres capas puede comprender la capa de núcleo, una primera y una segunda capas exteriores que tienen la misma composición y que comprenden una resina poliéster diferente de la resina utilizada en la capa de núcleo. Alternativamente, el film de tres capas puede comprender la capa de núcleo que comprende poli(tereftalato de etileno), una primera capa exterior y una segunda capa exterior que comprenden la misma resina poliéster que la capa de núcleo.

- 25 Un film de tres capas adecuado puede comprender una capa de núcleo que comprende al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% de poli(tereftalato de etileno) y no más de 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 30%, 20% de un poliéster amorfo, una primera capa exterior que comprende un poliéster amorfo y una segunda capa exterior que comprende el mismo poli(tereftalato de etileno) que la capa de núcleo. Preferiblemente, el poliéster amorfo en la capa de núcleo es el mismo que el poliéster amorfo en la primera capa exterior. Preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV mayor que 0,75. Aún más 30 preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV de al menos 0,80.

- Alternativamente, el film de tres capas puede comprender una capa de núcleo que comprende una mezcla de poli(tereftalato de etileno) y de un poliéster amorfo y una primera y una segunda capas exteriores que comprenden un poliéster amorfo. Preferiblemente, el poliéster amorfo en la capa de núcleo es el mismo que el poliéster amorfo en las capas exteriores. Un poliéster amorfo adecuado es por ejemplo un copolímero de 35 ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

El espesor de las capas es tal que la cantidad en peso de poli(tereftalato de etileno) es al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% del peso total del film. Preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV mayor que 0,75. Aún más preferiblemente, el poli(tereftalato de etileno) tiene una IV de al menos 0,80.

- 40 En general, el espesor de cada capa exterior está comprendido entre aproximadamente 5 y 40% del espesor de la capa de núcleo. Cada capa exterior puede tener un espesor de hasta aproximadamente 25 micrómetros, con preferencia hasta aproximadamente 15 micrómetros, con más preferencia entre aproximadamente 0,5 y 10 micrómetros, y con mayor preferencia aún entre aproximadamente 0,5 y 7 micrómetros. El espesor de las dos capas exteriores puede ser igual o diferente.

- 45 Una o más de las capas del film de la presente invención pueden contener cualquiera de los aditivos empleados convencionalmente en la fabricación de films polímeros. Así, agentes tales como pigmentos, lubricantes, antioxidantes, eliminadores de radicales, absorbedores UV, estabilizadores térmicos, agentes antibloqueo, agentes tensioactivos, adyuvantes de deslizamiento, abrillantadores ópticos, mejoradores del brillo, ay modificadores de la viscosidad pueden incorporarse en caso apropiado.

- 50 En particular, para mejorar el procesamiento del film en equipo de empaquetado de alta velocidad pueden añadirse agentes de deslizamiento y/o agentes antibloqueo a una o las dos capas superficiales. Los aditivos

pueden añadirse en la forma de un concentrado en una resina poliéster portadora. La cantidad de aditivos es típicamente del orden de 0,2 a 5% en peso del peso total de la capa.

El film termocontraíble de la presente invención comprende adicionalmente un recubrimiento termosellable aplicado sobre al menos una superficie del film base. De acuerdo con el Glosario de Términos de Empaquetado de la Asociación de Empaquetados Flexibles, un recubrimiento termosellable es un "recubrimiento adhesivo aplicado a un material de empaquetado que es susceptible de ser activado por calor, presión y tiempo de residencia para formar una unión. El recubrimiento puede aplicarse como una masa fundida caliente, desde una solución en disolvente, o desde una emulsión en agua". De acuerdo con ello, el término "recubrimiento termosellable" se refiere a una capa termosellable que no ha sido co-extrudida con las capas que constituyen el film base.

En la presente invención, el recubrimiento termosellable se aplica preferiblemente sólo sobre una superficie del film base. El recubrimiento termosellable del film de la presente invención se aplica desde una solución. El recubrimiento termosellable se aplica típicamente desde una solución que comprende de 5% a 50%, de 15% a 50%, de 20% a 40% en peso de polímero sólido en el disolvente apropiado, generalmente un disolvente orgánico. Entre los polímeros útiles para el recubrimiento termosellable se encuentran por ejemplo polímeros acrílicos, copoliésteres y polímeros vinílicos, como copolímeros etileno/acetato de vinilo y poli(alcohol vinílico). Pueden emplearse también mixturas de cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente.

Composiciones adecuadas para el recubrimiento termosellable del film de la presente invención son por ejemplo las vendidas por Rohm & Haas bajo el nombre comercial Adcote o las vendidas por Bostic Findley bajo el nombre comercial Estersol.

La capa de recubrimiento se aplica preferiblemente al film base con un peso seco de recubrimiento comprendido en el intervalo de 0,5 a 6,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente 1,0 a 6,0 g/m<sup>2</sup>, y particularmente 2,0 a 5,0 g/m<sup>2</sup>. El espesor de la capa de recubrimiento seca está comprendido preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 5,0 micrómetros, más preferiblemente 0,5 a 3,0 micrómetros, y particularmente 1,0 a 2,0 micrómetros.

El film termocontraíble de la presente invención tiene una contracción nula o insignificante a temperaturas inferiores a 140°C. La contracción (en cada dirección) es menor que 5% a temperaturas inferiores a 100°C, inferiores a 120°C o incluso inferiores a 140°C. La contracción (en cada dirección) es al menos 5% a 150°C. Usualmente la contracción (en cada dirección) no excede de 30% a las temperaturas de termosellado comunes de los films poliéster, a saber en el intervalo de 140°C a 200°C. La contracción no excede generalmente de 30% (en cada dirección) a 150°C, a 160°C e incluso a 180°C.

El valor máximo de la tensión de contracción del film de la invención es típicamente no inferior a 5 kg/cm<sup>2</sup>, 8 kg/cm<sup>2</sup> o incluso 10 kg/cm<sup>2</sup> en al menos una dirección.

El valor máximo de la tensión de contracción de los films no excede de 70 kg/cm<sup>2</sup>, 60 kg/cm<sup>2</sup>, 50 kg/cm<sup>2</sup>, 40 kg/cm<sup>2</sup> en cada dirección.

Usualmente los films de la invención tienen la combinación siguiente de propiedades de contracción/tensión de contracción en cada dirección: una contracción menor que 5% a 100°C y al menos 5% a 150°C, y una tensión de contracción que no excede de 70 kg/cm<sup>2</sup>. Preferiblemente, los films de la presente invención tienen una contracción en cada dirección menor que 5% a 100°C y al menos 5% pero no mayor que 30% a 150°C, y una tensión de contracción que no excede de 70 kg/cm<sup>2</sup> en cada dirección. Aún más preferiblemente, los films de la invención tienen una contracción en cada dirección inferior a 5% a 100°C y al menos 5% pero no mayor que 30% a 150°C y una tensión de contracción que no excede de 50 kg/cm<sup>2</sup> en cada dirección.

El film de la presente invención comprende preferiblemente al menos una superficie provista de propiedades antiempañamiento. Típicamente, la superficie antiempañamiento es la superficie del recubrimiento termosellable, es decir la superficie que mira directamente al producto contenido en el envase.

Para obtener una superficie antiempañamiento pueden añadirse directamente agentes antiempañamiento a la composición de recubrimiento termosellable. La cantidad de agente antiempañamiento añadida al recubrimiento termosellable es generalmente de 0,5 a 8%, de 1 a 5%, o de 1 a 3% en peso basada en el peso de capa seca del recubrimiento.

Alternativamente, el agente antiempañamiento puede encontrarse en la forma de un recubrimiento aplicado sobre el recubrimiento termosellable. Pueden utilizarse técnicas convencionales para la aplicación del agente antiempañamiento al film de la invención, como recubrimiento de grabado, recubrimiento de beso invertido, recubrimiento con barra-fuente ('fountain bar'), y pulverización. La cantidad del recubrimiento de agente antiempañamiento no está limitada particularmente, sino que puede ser 0,1 a 8 ml/m<sup>2</sup>, 0,5 a 7 ml/m<sup>2</sup>, o 0,5 a 5 ml/m<sup>2</sup>.

Los agentes antiempañamiento adecuados son agentes tensioactivos no iónicos como ésteres de ácidos grasos con alcoholes polivalentes, aminas de ácidos grasos superiores, amidas de ácidos grasos superiores, éteres de polioxietileno con alcoholes grasos superiores, y aductos de óxido de etileno con aminas o amidas de ácidos grasos superiores. Entre éstos, se prefieren ésteres de ácidos grasos con alcoholes polivalentes, éteres de polioxietileno con alcoholes grasos superiores y ésteres de ácidos grasos con glicerina.

El film base del film poliéster termocontraíble de la presente invención puede fabricarse utilizando cualquier proceso convencional de orientación biaxial.

La orientación biaxial puede realizarse por cualquier proceso conocido en la técnica tal como un proceso de orientación tubular o plana. En un proceso tubular, conocido también como proceso de "doble burbuja", se obtiene la orientación biaxial simultánea por extrusión de un tubo de resina termoplástica que se enfría rápidamente a continuación, se calienta de nuevo y se expande luego por presión interna de gas para inducir orientación transversal, y se enrolla a una tasa que inducirá orientación longitudinal. Un ejemplo de un equipo adecuado para esta técnica se describe en US 4.841.605. La aplicación del recubrimiento termosellable en el caso de un proceso de orientación tubular se lleva a cabo convenientemente al final del proceso de orientación.

En un proceso de orientación plana, las resinas termoplásticas formadoras del film se extruden a través de una matriz en T y se enfrían rápidamente en un rodillo de enfriamiento para asegurar que las resinas enfriadas quedan en estado amorfo. La orientación se efectúa luego por estiramiento, simultánea o secuencialmente, del extrudato enfriado a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica.

En el método de orientación plana secuencial, el extrudato plano enfriado se orienta primeramente en una dirección, usualmente la dirección longitudinal, es decir la dirección de avance a lo largo de la máquina de estiramiento del film, y luego en la dirección transversal. El estiramiento longitudinal del extrudato se lleva a cabo convenientemente sobre un juego de rodillos rotativos (MDO), que giran a velocidades diferentes. Al menos uno de los primeros pares de rodillos está calentado, por ejemplo por circulación interna de aceite caliente. El estiramiento transversal se realiza usualmente en un aparato tensor (TDO), que comprende cierto número de zonas de calentamiento y medios de estiramiento adecuados. En el paso de temple subsiguiente, el film biaxialmente orientado puede estabilizarse dimensionalmente por tratamiento térmico a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del film. La aplicación del recubrimiento termosellable puede tener lugar convenientemente sea entre las fases de estiramiento longitudinal y transversal o después del estiramiento transversal y/o la fase de temple.

En el método de orientación plana simultánea, el extrudato plano enfriado se orienta simultáneamente en ambas direcciones. La aplicación del recubrimiento termosellable puede tener lugar antes de la fase de estiramiento o después de la fase de estiramiento y/o la fase de temple.

Para producir el film termocontraíble de la invención, los polímeros requeridos para la o las capas del film base se alimentan a extrusores separados. Las masas fundidas se extruden a través de una matriz en T y se enfrían sobre un rodillo de enfriamiento. Cuando el film base comprende al menos 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 70%, 80% en peso de un poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca mayor que 0,75, es posible realizar el proceso de orientación biaxial a temperaturas más bajas y con ratios de orientación mayores que las utilizadas típicamente para resinas poliéster con una viscosidad intrínseca menor que 0,75. Pueden utilizarse temperaturas de orientación transversal que no excedan de 120°C, típicamente inferiores a 110°C. Así, el estiramiento longitudinal (MDO) del extrudato puede realizarse convenientemente a una temperatura comprendida entre 60°C y 120°C, preferiblemente entre 70°C y 100°C.

En la fase de estiramiento transversal (TDO), las temperaturas de orientación pueden estar comprendidas en el intervalo de 90°C (zona de precalentamiento) a 130°C (zona de estiramiento), con preferencia desde 90°C (zona de precalentamiento) a 110°C (zona de estiramiento).

La ratio de estiramiento longitudinal está comprendida en el intervalo de 2,0:1 a 5,0:1, preferiblemente de 2,3:1 a 4,8:1. La ratio de estiramiento transversal está comprendida por regla general en el intervalo de 2,4:1 a 6,0:1, preferiblemente de 2,6:1 a 5,5:1.

5 El temple se lleva a cabo a una temperatura de 150°C a 210°C, preferiblemente de 160°C a 200°C, aún más preferiblemente de 160°C a 195°C. La temperatura de temple puede utilizarse para el ajuste fino de las propiedades finales de contracción del film. Subsiguientemente, el film se bobina de la manera habitual.

10 El recubrimiento termosellable puede aplicarse sobre el film base en una cualquiera de las etapas siguientes del proceso de producción del film base: (i) entre la fase de estiramiento longitudinal y la de estiramiento transversal; (ii) después de la fase de estiramiento transversal y/o la fase de temple. Los recubrimientos basados en disolvente se aplican preferiblemente después de la fase de estiramiento transversal y/o la fase de temple, mientras que los revestimientos de base acuosa se aplican preferiblemente antes del paso de estiramiento transversal.

15 El recubrimiento termosellable se aplica al film base por cualquier técnica convencional tal como recubrimiento en baño, recubrimiento de rebordeado ("bead coating"), recubrimiento con rodillo inverso, recubrimiento de grabado y/o recubrimiento de rendija.

20 Antes de la aplicación del recubrimiento termosellable sobre el film base, la superficie expuesta puede someterse a un tratamiento químico o físico de modificación de la superficie para mejorar la adhesión entre dicha superficie y el recubrimiento aplicado posteriormente. Un tratamiento preferido consiste en someter la superficie expuesta del sustrato a una tensión eléctrica de alto voltaje acompañada por descarga en corona. Alternativamente, el sustrato puede pretratarse con un imprimador químico.

La invención proporciona adicionalmente un paquete que comprende un envase, un producto dispuesto en el envase y un cierre formado a partir del film poliéster termocontraíble de la invención, sellado sobre el envase.

25 Típicamente, la superficie del envase en contacto con el producto, es decir la superficie implicada en la formación del sellado con el film de cierre, comprende una resina poliéster, usualmente una resina poliéster amorfa (APET). Por ejemplo, el envase puede estar hecho de cartón recubierto con poliéster o puede estar hecho integralmente de una resina poliéster. Ejemplos de envases adecuados para el paquete de la invención son envases de CPET, APET o APET/CPET. Dichos envases pueden ser expandidos o no expandidos, es decir compactos.

30 El paquete se produce por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Una vez que el alimento a empaquetar se ha introducido en el envase, el film termocontraíble de la invención se sella al envase por medio de temperatura y/o presión utilizando técnicas y equipo convencionales. El film se aplica sobre el envase de tal manera que el recubrimiento termosellable está en contacto con la superficie del envase. El sellado se realiza por medio de un marco calentado a temperaturas de 140°C a 200°C, 160°C a 200°C a una presión de 2 a 10 bares, 4 a 8 bares. Los tiempos de sellado son típicamente del orden de 0,3 a 2,0 segundos, 0,5 a 1,0 segundos. El calor generado por el marco de sellado, con indiferencia de los tiempos de sellado cortos, favorece la contracción del film en ambas direcciones sin deformación del envase para dar un cierre tenso herméticamente sellado. No es necesario exceso alguno de film para sellar el envase, dado que la contracción del film tiene lugar únicamente después que el film queda retenido herméticamente entre el marco de sellado y el borde del envase.

El paquete es particularmente adecuado para uso con alimentos precocinados, las denominadas "comidas preparadas", que están pensadas para ser calentadas en un horno microondas o en cualquier otro tipo de horno, tal como un horno convencional de convección, un horno de radiación directa y un horno de aire caliente forzado.

45 La presente invención se ilustrará por varios ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a dichos ejemplos. Los films poliéster termocontraíbles preparados en los ejemplos que siguen se evaluaron por los métodos descritos a continuación.

50 El % de CONTRACCIÓN: es decir, el cambio dimensional en porcentaje en un espécimen de 10 cm x 10 cm del film cuando se somete a un calor seleccionado, se ha medido por el Método Estándar de Test ASTM D 2732-83, sumergiendo el espécimen durante 5 segundos en un baño de aceite calentado.



La TENSIÓN DE CONTRACCIÓN: es decir, la fuerza por anchura unitaria original desarrollada por un film en la dirección longitudinal (LD) o transversal (TD) a una temperatura especificada en su intento de contraerse mientras se encuentra bajo sujeción, se mide por el método interno de test siguiente: una tira de 25,4 mm de anchura de film de la muestra se corta en la dirección longitudinal o transversal. La medida de la fuerza se hace en una celdilla de carga a la cual está conectada una mandíbula de apriete. Opuesta a esta mandíbula, una segunda mandíbula a la cual está fijado el espécimen, puede ajustarse en posición por un botón de mando externo para pretensar el espécimen. Las dos mandíbulas mantienen el espécimen en el centro de un canal en cuyo interior una hélice sopla aire calentado. En los canales de aire están fijados tres termopares para medir la temperatura. La temperatura del espécimen, tal como se mide por los termopares, se aumenta a una tasa de aproximadamente 2°C/segundo hasta aproximadamente 180°C, y se mide la fuerza continuamente. La fuerza medida se divide luego por la anchura original del espécimen para obtener la fuerza de contracción y se divide ulteriormente por el espesor de la muestra de film para dar la tensión de contracción. Típicamente, la tensión de contracción se expresa en kg/cm<sup>2</sup>.

FUERZA DE SELLADO: Los valores de fuerza de sellado se miden de acuerdo con el método ASTM F88-00 sobre muestras de 25,4 mm de anchura obtenidas por sellado de films poliéster de la invención a soportes tanto expandidos como rígidos provistos de una capa de sellado de APET utilizando una máquina de cierre de bandejas Mondini Evolution a una temperatura de sellado de 180°C y una presión de 5 bares.

Los polímeros utilizados en los ejemplos se consignan en la Tabla 1:

Tabla 1

PET1	Poli(tereftalato de etileno), IV = 0,80
PETG <sub>1</sub>	Copoliéster de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol y etilenglicol, T <sub>g</sub> = 81°C
PETG <sub>2</sub>	Copoliéster de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexanodimetanol y etilenglicol, T <sub>g</sub> = 82°C con 6% p. de SiO <sub>2</sub> y 10% p. de ceras

#### EJEMPLOS 1 y 2

Se produjeron films base termocontraíbles de dos y tres capas que tenían la composición que se muestra en la Tabla 2 por el proceso de orientación plana secuencial arriba descrito. En particular, la temperatura del rodillo de enfriamiento se mantuvo a aproximadamente 21°C. La hoja sin estirar se precalentó a aproximadamente 82°C y se estiró luego entre rodillos en la dirección de la máquina a 91°C con una ratio de 3,4:1 (Ejemplo 1) y 3,2:1 (Ejemplo 2). La hoja estirada longitudinalmente se precalentó a aproximadamente 95°C y se estiró luego en la dirección transversal a aproximadamente 100°C con una ratio de 5,0:1 (Ejemplo 1) y 4,5:1 (Ejemplo 2). El paso de temple se realizó a una temperatura de aproximadamente 200°C-205°C (Ejemplo 1) y a 195°C (Ejemplo 2).

Tabla 2

	Capa 1 (espesor en micrómetros)	Capa 2 (espesor en micrómetros)	Capa 3 (espesor en micrómetros)
Ejemplo 1	PETG1 (5)	PET1 (20)	-
Ejemplo 2	PETG1 (6)	50% PET1 + 50 % PETG1 (24)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)

Las propiedades de contracción de los films base de los Ejemplos 1 y 2 se consignan en la Tabla 3.

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2
Contracción (%) a 120°C	L	3	3
	T	4	3
Contracción (%) a 140°C	L	6	4
	T	8	5

Contracción (%) a 160°C	L T	11 14	6 8
Contracción (%) a 180°C	L T	20 22	12 13
Tensión de contracción (kg/cm <sup>2</sup> )	L T	38 (158°C) (160°C) 68	8,3 (150°C) (170°C) 13,5

## EJEMPLOS 3-6

El film base de tres capas del Ejemplo 2 se recubrió por un solo lado con cuatro composiciones diferentes de recubrimiento termosellable como se consigna en la Tabla 4. El recubrimiento se aplicó sobre la superficie del film indicada como Capa 1 en la Tabla 2. Los films se sellaron a bandejas rígidas y expandidas de PET, provistas ambas con una capa de sellado de APET, utilizando una máquina convencional de cierre de bandejas (Mondini Evolution; temperatura de sellado 180°C, presión 5 bares). Durante las operaciones de sellado, los films se contrajeron proporcionando paquetes de aspecto hermético sin requerir ningún tratamiento térmico adicional. La hermeticidad de sellado de los paquetes se determinó por introducción de los paquetes en un depósito de agua cerrado. Se aplicó un vacío en el espacio de cabeza del depósito de agua y se registró el valor de la presión (bares) dentro del depósito para el cual comenzaron a escaparse burbujas de los paquetes cerrados. Los films de la invención proporcionan paquetes con hermeticidad y propiedades de sellado satisfactorias, como se muestra por los datos consignados en la Tabla 4.

Tabla 4

Ej.	Recubrimiento termosellable	Peso de recubrimiento seco (g/m <sup>2</sup> )	Hermeticidad (bares), Bandeja rígida	Hermeticidad (bares), Bandeja expandida	Fuerza de sellado, Bandeja rígida (g/25,4 mm)	Fuerza de sellado, Bandeja expandida (g/25,4 mm)
3	Adcote 17-3 (CoPET)	4,1	0,26	0,24	1900	1400
4	Adcote 33R2B (coPET)	4,0	0,31	0,32	1400	930
5	Adcote 33AS35A (coPET)	3,8	0,36	0,24	1800	1700
6	Adcote 41C (copolímero vinílico)	4,1	0,33	0,29	1600	700

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un film poliéster termocontraíble que comprende un film base que tiene una contracción en cada dirección inferior a 5% a 100°C y al menos 5% a 150°C, y un recubrimiento termosellable aplicado sobre al menos una superficie del film base, que se caracteriza porque en el mismo el recubrimiento termosellable se ha aplicado desde una solución.  
5
- 2.- El film de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque en el mismo la contracción a 150°C no es mayor que 30% en cada dirección.
- 3.- El film de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que se caracteriza porque en el mismo la contracción no es mayor que 30% en cada dirección a lo largo del intervalo de temperatura de 140°C a 200°C.  
10
- 4.- El film de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza porque en el mismo el film base comprende al menos 40% en peso de poli(tereftalato de etileno).
- 5.- El film de acuerdo con la reivindicación 3, que se caracteriza porque en el mismo el film base comprende una primera capa que comprende 45 a 90% en peso de poli(tereftalato de etileno) y 10 a 55% en peso de un poliéster amorfo, y una segunda capa que comprende un poliéster amorfo.  
15
- 6.- El film de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, que se caracteriza porque en el mismo el poli(tereftalato de etileno) tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75.
- 7.- El film de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, que se caracteriza porque en el mismo el poli(tereftalato de etileno) tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,80.
- 8.- El film de acuerdo con la reivindicación 5, que se caracteriza porque en el mismo el poliéster amorfo es un copolímero de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.  
20
- 9.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque en el mismo el recubrimiento termosellable se selecciona del grupo de polímeros acrílicos, copoliésteres, copolímeros vinílicos como copolímeros etileno/acetato de vinilo, poli(alcohol vinílico) y mixturas de los mismos.  
25
- 10.- Un paquete que comprende un envase, un producto y un cierre formado por el film poliéster termocontraíble de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por estar sellado sobre dicho envase.
- 11.- El paquete de acuerdo con la reivindicación 10, que se caracteriza porque en el mismo la superficie del envase sellada con el film de poliéster termocontraíble de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 comprende una resina poliéster.  
30

**Referencias citadas en la descripción**

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante se da únicamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. Aun cuando se ha puesto gran cuidado en la recopilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones, y la Oficina Europea de Patentes (EPO) declina toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patente citados en la descripción**

- 10
- EP 1529797 A [0004]
  - WO 2007093495 A [0004]
  - US 2762720 A [0004]
  - EP 1252008 A [0005]
  - US 4841605 A [0049]