

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 377 190**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/36

(2006.01)

B65D 77/20

(2006.01)

B29C 55/14

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07704207 .5**

(96) Fecha de presentación: **29.01.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1984176**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

(54) Título: **Film de poliéster co-extrudido termocontráctil**

(30) Prioridad:

16.02.2006 EP 06110040

(73) Titular/es:

CRYOVAC, INC.

100 ROGERS BRIDGE ROAD

DUNCAN SC 29334, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:

23.03.2012

(72) Inventor/es:

FORLONI, Roberto

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:

23.03.2012

(74) Agente/Representante:

Campello Estebaranz, Reyes

ES 2 377 190 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

Film de poliéster co-extrudido termocontráctil.

Campo Técnico

La invención se refiere a un film coextrudido, orientado biaxialmente y termocontráctil que tiene una capa base y al menos una capa exterior termosellable adherida directamente a la capa base. La capa base comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75. La capa exterior es termosellable y opcionalmente susceptible de despegado, en particular en el caso de envases de poliéster. La capa exterior termosellable y opcionalmente susceptible de despegado comprende una resina poliéster. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para producir el film y a su uso como film de tapa en operaciones de envasado de alimentos.

10 Descripción de la Invención

Los films poliéster orientados biaxialmente se utilizan habitualmente como films de tapa, en particular para envases de horno. Los sistemas de empaquetado que comprenden un recipiente rígido termoestable que tiene un film delgado flexible termoplástico sellado al mismo se utilizan comúnmente para el empaquetado de las denominadas "comidas rápidas", es decir productos alimenticios que requieren únicamente calentamiento para estar listos para el consumo. El calentamiento puede llevarse a cabo en un microondas o en un horno convencional. Debido a las temperaturas implicadas en el paso de calentamiento, únicamente puede utilizarse un número reducido de materiales. Los materiales adecuados para el recipiente son por ejemplo aluminio, cartón revestido 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 tapa, el envase comprende a menudo una capa de PET amorfó (APET) como la capa en contacto con el alimento. El PET orientado biaxialmente se emplea por regla general como el film de tapa debido a su alta estabilidad a las temperaturas estándar de calentamiento. Para mejorar la termo-sellabilidad del film de tapa al envase, el film de tapa comprende a menudo también una capa termosellable de poliéster de punto de fusión más bajo o amorfó. La capa termosellable se aplica a menudo en disolvente o por extrusión sobre la capa base, como se describe en EP-A- 1.362.075 y WO 96/19333. Usualmente, los films poliéster de la técnica anterior orientados biaxialmente son termoendurecibles, es decir no termocontráctiles. En los paquetes obtenidos con films no termocontráctiles, la tapa flexible mantiene su flexibilidad en el producto. Este aspecto relajado no es bien percibido en general por la mayoría de los consumidores, y de hecho la mayor parte de los productores encierran el envase tapado en un manguito de cartón impreso, lo que aumenta el coste final del paquete. Así, el uso de un film termocontráctil sería ventajoso. Aún más ventajoso podría ser el uso de un film termocontráctil que no necesite un tratamiento térmico 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 termocontráctil 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 los films utilizados en el envasado de productos que se tratan térmicamente en el paquete, por ejemplo por pasterización, a fin de evitar la deformación o rotura del paquete como consecuencia del tratamiento térmico.

Entre los films poliéster termocontráctiles orientados biaxialmente conocidos en la técnica, EP-A 1.529.797 describe un film que comprende una capa base de un poliéster termoplástico y una capa exterior termosellable que comprende también un poliéster, teniendo dicho film una contracción medida a una temperatura del aire circulante de 100°C durante un periodo de 15 minutos mayor que 5% en al menos una dirección. La contracción promueve auto-ventilación durante el calentamiento del producto alimenticio en el paquete. No se hace indicación alguna del comportamiento de contracción de estos films en tiempos de calentamiento más cortos o a mayores temperaturas.

EP-B-1.090.739 describe un film poliéster monocapa orientado biaxialmente y termocontráctil que se contrae, cuando se trata a 95°C durante 10 segundos, de 30 a 50% en al menos una dirección y de 25 a 45% en la dirección perpendicular.

US 5.747.174 describe films orientados biaxialmente que comprenden una capa base de una resina poliéster con una temperatura de transición vítreo no mayor que 50°C y dos capas exteriores, que comprenden también una resina poliéster, para una diversidad de aplicaciones. Entre los films descritos en US 5.747.174 se encuentran films termocontráctiles para aplicaciones de empaquetado que, según se describe, tienen una contracción a 100°C de al menos 25% en cada dirección.

Films como los descritos en EP-B-1.090.739 y US 5.747.174 serían inadecuados en aplicaciones de cierre de bandejas: la alta contracción a temperaturas muy inferiores a la temperatura de termosellado de los films poliéster (típicamente de 140 a 200°C) causaría probablemente una contracción excesiva del film antes de completarse el sellado, requiriendo así un gran exceso de film a fin de formar con éxito un cierre hermético entre el film y el borde de la bandeja.

Se ha encontrado ahora que una solución para el problema anterior se proporciona por un film poliéster orientado biaxialmente que tiene una capa base (es decir la capa que en términos de espesor representa la mayor parte del film) que comprende una resina poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75. Cuando la capa base del film comprende una resina poliéster 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 las resinas poliéster que tienen una viscosidad intrínseca inferior a 0,75. Pueden utilizarse temperaturas de orientación transversal que no exceden de 130°C, típicamente inferiores a 120°C. Esto tiene por efecto que el film poliéster termocontráctil resultante no sufre contracción o únicamente una contracción insignificante a temperaturas inferiores a las temperaturas de termosellado del poliéster (típicamente de 140 a 200°C) y una contracción máxima de 30% en cada dirección por encima del mismo intervalo de temperatura.

Un primer objeto de la presente invención es por tanto un film termocontráctil coextrudido, orientado biaxialmente que comprende una capa base que comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75 y una primera capa exterior termosellable adherida directamente a dicha capa base, comprendiendo dicha capa termosellable un poliéster amorfo o un poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base.

Un segundo objeto de la presente invención es un método para la fabricación de un film termocontráctil coextrudido, orientado biaxialmente, que comprende una capa base que comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75 y una primera capa exterior termosellable adherida directamente a dicha capa base, comprendiendo dicha capa termosellable un poliéster amorfo o un poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base.

Un tercer objeto de la presente invención es un paquete que comprende un envase, un producto y una tapa formada por el film termocontráctil coextrudido, orientado biaxialmente del primer objeto sellado a dicho envase.

El término "poliéster" se utiliza en esta memoria para hacer referencia tanto a homo- como a co-poliésteres, en donde los homo-poliésteres se definen como polímeros obtenidos por la condensación de un ácido dicarboxílico con un diol y los co-poliésteres se definen como polímeros obtenidos por la condensación de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dioles.

La viscosidad intrínseca (IV) se define como el valor límite de la viscosidad reducida del polímero a dilución infinita 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.

En una primera realización, el film de la presente invención consiste en una capa base que comprende un poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 y una capa exterior termosellable adherida directamente a dicha capa base. En este caso, el film tiene una estructura de dos capas.

La capa base del film comprende un poliéster que tiene una IV mayor que 0,75, v.g. 0,76, 0,77, 0,78 ó 0,79. Preferiblemente, la capa base del film comprende un poliéster que tiene una IV de al menos 0,80.

La resina poliéster utilizada como el material de partida puede tener también una viscosidad intrínseca menor que 0,75 con tal que la viscosidad intrínseca en el film antes de la orientación sea mayor que este valor. Como ejemplo, la viscosidad intrínseca de la resina poliéster podría incrementarse durante el proceso de extrusión por medio de aditivos adecuados, como los denominados "extendedores de cadena". Extendedores de cadena adecuados son por ejemplo los descritos en EP-A-372.846.

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, basado 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, debe hacerse mención de los ácidos ciclohexanodicarboxílicos (en particular ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico). De los ácidos dicarboxílicos alifáticos, son particularmente adecuados los ácidos (C₃-C₁₉)alcanodioicos, en particular ácido succínico, ácido sebácico, ácido adipico, ácido azelaíco, ácido subérico o ácido pimélico.

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

Pueden utilizarse mixtuuras o mezclas de homo- y/o co-poliésteres para la capa base con tal que el poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 represente la mayor parte de la capa base. Preferiblemente, la capa base comprende al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90% ó 95% en peso de un poliéster que tiene una IV mayor que 0,75, basada en el peso total de la capa base. Preferiblemente, la capa base comprende al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90 ó

95% en peso de un PET que tiene una IV de al menos 0,80. Un ejemplo de un polímero de este tipo es PET 9921W® vendido por Vordian, que tiene un punto de fusión T_m de 245°C y una IV de 0,80.

Cualquier homo- y/o co-poliéster puede mezclarse con la resina poliéster que tiene una IV mayor que 0,75.

Por ejemplo, la capa base puede comprender al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90 ó 95% de la resina poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 y no más de 50%, 40%, 30%, 20%, 15%, 10% ó 5% de una resina poliéster amorfa. El poliéster amorfo utilizado en la capa base puede ser el mismo o un poliéster amorfo diferente del utilizado en la capa termosellable.

Resinas poliéster amorfas adecuadas para uso en la capa base son co-poliésteres de ácido tereftálico con un diol alifático y un diol cicloalifático, especialmente etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, como PETG Eastar® 6763 vendido por Eastman.

Ambas bases adecuadas comprenden al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90 ó 95% de la resina poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 y no más de 50%, 40%, 30%, 20%, 15%, 10 ó 5% de un poliéster amorfo de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

El espesor total del film poliéster de la invención puede variar dentro de límites amplios. El mismo es preferiblemente de 3 a 100 µm, en particular de 5 a 80 µm, preferiblemente de 10 a 70 µm, aún más preferiblemente de 15 a 50 µm. El espesor de la capa base representa al menos 50% del espesor global del film multicapa de la invención, prefiriéndose de 50 a 85% del espesor global.

La capa termosellable comprende una resina poliéster amorfa o una resina poliéster cristalina que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base. El término "cristalino" se utiliza en esta memoria para indicar que la resina tiene una temperatura de fusión definida.

La capa termosellable puede comprender una resina co-poliéster amorfa o una resina co-poliéster cristalina que tiene una temperatura de fusión menor que el punto de fusión del poliéster de la capa base.

Las resinas co-poliéster 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, son adecuadas como las resinas poliéster para la capa termosellable. Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido 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 azelaíco, ácido subérico o ácido pimélico. Glicoles adecuados incluyen dioles alifáticos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, y 1,6-hexanodiol, y dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodiol.

En una realización, el co-poliéster cristalino de la capa termosellable comprende un ácido dicarboxílico aromático y un ácido dicarboxílico alifático. Un ácido dicarboxílico aromático preferido es ácido tereftálico. Ácidos dicarboxílicos alifáticos preferidos se seleccionan de ácido sebácico, ácido adípico y ácido azelaíco. La concentración del ácido dicarboxílico aromático presente en el copoliéster está comprendida preferiblemente dentro del intervalo de 45 a 80, más preferiblemente 50 a 70 y particularmente 55 a 65% molar basado en los componentes ácido dicarboxílico del co-poliéster. La concentración del ácido dicarboxílico alifático presente en el copoliéster está comprendida preferiblemente en el intervalo de 20 a 55, más preferiblemente 30 a 50, y particularmente 35 a 45% molar basado en los componentes ácido dicarboxílico del copoliéster. Ejemplos particularmente preferidos de tales co-poliésteres son (i) copoliésteres de ácido azelaíco y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente etilenglicol; (ii) copoliésteres de ácido adípico y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente etilenglicol; y (iii) copoliésteres de ácido sebácico y ácido tereftálico con un glicol alifático, preferiblemente butilenglicol. Polímeros preferidos incluyen un copoliéster de ácido sebácico/ácido tereftálico/butilenglicol que tiene un punto de fusión T_m de 117°C, y un copoliéster de ácido azelaíco/ácido tereftálico/etilenglicol que tiene un T_m de 150°C.

En una realización alternativa, el co-poliéster de la capa termosellable se deriva de un diol alifático y una pluralidad de ácidos aromáticos dicarboxílicos, particularmente ácido tereftálico y ácido isoftálico. Un co-poliéster preferido se deriva de etilenglicol, ácido tereftálico y ácido isoftálico. Las ratios molares preferidas del componente ácido tereftálico al componente ácido isoftálico están dentro del intervalo de 50:50 a 90:10, preferiblemente en el intervalo de 65:35 a 85:15.

En una realización alternativa, la capa termosellable comprende un copoliéster amorfó. Co-poliésteres amorfos adecuados son los derivados de un diol alifático y un diol cicloalifático con uno o más ácidos dicarboxílicos, preferiblemente un ácido dicarboxílico aromático. Poliésteres típicos que proporcionan propiedades termosellables satisfactorias incluyen co-poliésteres 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 dentro del 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. Un ejemplo de un polímero de este tipo es PETG Eastar® 6763 vendido 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 vítreo T_g de 81°C.

El espesor de la capa termosellable se encuentra por regla general entre aproximadamente 5 y 40% del espesor de la capa base. La capa termosellable puede tener un espesor de hasta aproximadamente 25 µm, con preferencia

5 hasta aproximadamente 15 µm, de modo más preferible comprendido entre aprox imadamente 0,5 y 10 µm, y con mayor preferencia entre aproximadamente 0,5 y 7 µm.

El film de la presente invención forma cierres herméticos fuertes con materiales de base poliéster, en particular con envases tanto de APET como de CPET.

10 Para reducir la fuerza de sellado, facilitando con ello la retirada a mano del film del envase, se ha encontrado conveniente mezclar la resina poliéster de la capa exterior termosellable con 3 a 40% en peso, 5 a 30% en peso, preferiblemente 15 a 25% en peso de una resina termoplástica apropiada. Resinas termoplásticas adecuadas que contribuyen a la disminución de la fuerza de sellado sin deterioro de las propiedades ópticas del film son poliamidas,

15 poliestirenos, en particular copolímeros de bloques estireno-butadieno, ionómeros, copolímeros etileno/ácido carboxílico insaturado, como copolímeros etileno/ácido (met)acrílico, copolímeros etileno/ésteres insaturados, como copolímeros etileno/acetato de vinilo, copolímeros etileno/propileno y copolímeros etileno/olefina cíclica, como los copolímeros etileno/norborneno.

Se ha encontrado que un balance satisfactorio entre hermeticidad del sellado entre el film y el envase y facilidad de retirada del film al abrir el paquete puede obtenerse por mezcla de un co-poliéster amorfico con 3 a 40% en peso de un copolímero etileno/ácido acrílico o de un copolímero etileno/propileno. Se obtenido también resultados

20 satisfactorios por mezcla de PET con 3 a 40% en peso de una poliamida. Poliamidas adecuadas son por ejemplo poliamida 6, poliamida 66, y copoliamidas que incluyen copoliamida 6/9, copoliamida 6/10, copoliamida 6/12, copoliamida 6/66, copoliamida 6/69, y poliamidas y copoliamidas aromáticas, tales como 6I, 6I/6T, MXD6, MXD6/MXDI.

25 Mezclas de un co-poliéster amorfico con 3 a 40% en peso de un copolímero etileno/ácido acrílico son particularmente adecuadas en aplicaciones de envasado que requieren tratamiento térmico, como pasteurización, dado que proporcionan el balance óptimo entre facilidad de apertura y hermeticidad del paquete. Un ejemplo de un poliéster amorfico adecuado es PETG Eastar® 6763 vendido por Eastman.

30 En una segunda realización, el film de la presente invención tiene una estructura de tres capas: una capa base que comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75, una primera capa exterior termosellable y una segunda capa exterior en el lado opuesto de la capa base respecto a la capa exterior termosellable.

La segunda capa exterior puede comprender cualquier resina termoplástica adecuada, aunque se prefiere una resina poliéster. La resina poliéster puede ser la misma que la resina de la capa base o diferente.

35 Por ejemplo, el film de tres capas puede comprender la capa base, una primera capa exterior termosellable y una segunda capa exterior que comprende una resina poliéster diferente de la resina utilizada en la capa base y en la capa termosellable. Alternativamente, el film de tres capas puede comprender la capa base y dos capas exteriores termosellables que comprenden el mismo poliéster amorfico o el mismo poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base. Alternativamente, el film de tres capas puede comprender la capa base, una primera capa exterior termosellable y una segunda capa exterior que comprende la misma resina poliéster que la capa base.

40 En una configuración particularmente conveniente, el film de tres capas de la invención comprende una capa base que comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75, una primera capa exterior termosellable que comprende un poliéster amorfico y una segunda capa exterior que comprende la misma resina poliéster que la capa base.

45 Preferiblemente, el film de tres capas comprende una capa base que comprende al menos 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90% ó 95% de la resina poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 y no más de 50%, 40%, 30%, 20%, 15%, 10 ó 5% de un poliéster amorfico, una primera capa exterior termosellable que comprende un poliéster amorfico y una segunda capa exterior que comprende la misma resina poliéster que la capa base. Preferiblemente, el poliéster amorfico en la capa base es el mismo que el poliéster amorfico en la capa termosellable.

50 El espesor de la segunda capa exterior está comprendido por regla general entre aproximadamente 5 y 40% del espesor de la capa base. La segunda capa exterior puede tener un espesor de hasta aproximadamente 25 µm, con preferencia hasta aproximadamente 15 µm, de modo más preferible entre aprox imadamente 0,5 y 10 µm, y de modo muy preferible entre aproximadamente 0,5 y 7 µm. El espesor de las dos capas exteriores puede ser igual o diferente.

55 Típicamente, los films de la presente invención no tienen contracción alguna o tienen sólo una contracción insignificante a temperaturas inferiores a 140°C. La contracción (en cada dirección) es generalmente 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 lo largo de las temperaturas comunes de termosellado de los films poliéster, a saber en el intervalo de 140 a 200°C. La contracción no excede por regla general de 30% (en cada dirección) a 180°C, a 160°C, e incluso a 150°C.

- 5 Típicamente, el valor máximo de la tensión de contracción de los films de la invención no es inferior a 15 kg/cm² en cada dirección, por regla general mayor que 20 kg/cm² en cada dirección.

Sin embargo, cuando los films de la invención se utilizan en aplicaciones que requieren tratamiento térmico del producto dentro del paquete, como pasteurización, pueden ser ventajosos valores inferiores de la tensión de contracción, dado que los mismos pueden reducir la deformación del paquete. Los films adecuados para este tipo de aplicaciones tienen valores máximos de la tensión de contracción a partir de 5, 8 o incluso 10 kg/cm² en al menos una dirección.

El valor máximo de la tensión de contracción de los films no excede de 70 kg/cm² en cada dirección, siendo con preferencia menor que 50 kg/cm² o 40 kg/cm² en cada dirección.

15 Usualmente los films de la invención tienen la combinación siguiente de propiedades contracción/tensión de contracción en cada dirección: una contracción inferior a 5% a 100°C y de al menos 5% a 150°C, y una tensión de contracción que no excede de 70 kg/cm². Preferiblemente, los films de la invención tienen una contracción en cada dirección menor que 5% a 100°C y de al menos 5% pero no mayor que 30% a 150°C, y una tensión de contracción que no excede de 70 kg/cm² en cada dirección. Aún más preferiblemente, los films de la invención tienen una contracción en cada dirección menor que 5% a 100°C y de al menos 5% pero no mayor que 30% a 150°C, y una tensión de contracción que no excede de 50 kg/cm² en cada dirección.

20 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, en caso apropiado pueden incorporarse agentes tales como pigmentos, lubricantes, antioxidantes, eliminadores de radicales, absorbedores UV, estabilizadores térmicos, agentes anti-bloqueo, agentes tensioactivos, adyuvantes de deslizamiento, abrillantadores ópticos, aumentadores de brillo y modificadores de viscosidad.

25 En particular, para mejorar el procesamiento del film en equipo de empaquetado de alta velocidad, pueden añadirse agentes de deslizamiento y/o anti-bloqueo a una o ambas capas exteriores. Los aditivos pueden añadirse en la forma de un concentrado en una resina poliéster portadora. La cantidad de aditivo es típicamente del orden de 0,2 a 5% en peso del peso total de la capa.

30 El film de la presente invención comprende preferiblemente al menos una superficie provista de propiedades antiempañamiento. Típicamente, la superficie antiempañamiento es la superficie de la capa termosellable, es decir la superficie orientada directamente hacia el producto contenido en el envase.

35 Para obtener una superficie antiempañamiento, pueden mezclarse directamente agentes anti-empañamiento en la resina poliéster de la capa termosellable antes de la extrusión del film de la invención. Agentes antiempañamiento adecuados son por ejemplo agentes tensioactivos fluorados no iónicos, tales como fluoruros de alquiléster, perfluoroalquil-óxidos de etileno, agentes tensioactivos aniónicos fluorados, como sales de amonio cuaternario de perfluoroalquil-sulfonatos, agentes tensioactivos no iónicos, como ésteres de ácidos grasos con alcoholes polivalentes, aminas de ácidos grasos superiores, amidas de ácidos grasos superiores, y aductos de óxido de etileno con aminas o amidas de ácidos grasos superiores, etcétera. La cantidad de agente antiempañamiento añadida a la capa termosellable es por regla general de 0,5 a 8%, de 1 a 5%, o de 1 a 3% en peso de la capa termosellable.

40 Alternativamente, el agente antiempañamiento puede encontrarse en la forma de un recubrimiento aplicado a la capa exterior termosellable. Pueden utilizarse técnicas convencionales para la aplicación del agente antiempañamiento a la capa termosellable, como recubrimiento por grabado, recubrimiento de beso invertido, recubrimiento de barra fuente, y pulverización.

45 La aplicación del agente antiempañamiento puede realizarse sea por un método en línea que implica la aplicación durante la fabricación del film poliéster termocontráctil o por un método de recubrimiento fuera de la línea que implica aplicación después de la fabricación del film poliéster termocontráctil.

50 Agentes antiempañamiento adecuados para esta aplicación 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 ácidos grasos con polioxietileno y ésteres de ácidos grasos con glicerina.

La cantidad del recubrimiento de agente antiempañamiento no está limitada particularmente, sino que puede ser 0,1 a 8 ml/m², 0,5 a 7 ml/m², o 0,5 a 5 ml/m².

Un segundo objeto de la presente invención es un método para la fabricación de un film termocontráctil coextrudido, orientado biaxialmente, que comprende los pasos de coextrudir una capa base que comprende una resina poliéster que tiene una IV mayor que 0,75 adherida directamente a al menos una capa exterior termosellable que comprende un poliéster amorfo o un poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base, enfriar rápidamente el extrudato y orientar biaxialmente dicho extrudato a una temperatura que no excede de 130°C.

El método puede llevarse a cabo por cualquier proceso conocido en la técnica para la producción de un film orientado biaxialmente, por ejemplo un proceso de orientación de film tubular o plano.

En un proceso tubular, conocido también como proceso "de doble burbuja", se obtiene una orientación biaxial simultánea por extrusión de un tubo de resina termoplástica que subsiguentemente se enfria, se recalienta y se expande luego por presión interna de gas a fin de 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.

En un proceso de film plano, las resinas termoplásticas formadoras del film se extruden a través de una matriz en T y se enfrian rápidamente en un rodillo de enfriamiento para asegurar que las resinas se "congelan" en estado amorfo. La orientación se efectúa luego por estirado, simultánea o secuencialmente, del extrudato enfriado a una temperatura superior a la temperatura de transición vítreo de la resina termoplástica.

En el método secuencial de orientación plana, un extrudato plano y enfriado se orienta rápidamente en primer lugar en una dirección, usualmente la dirección longitudinal, es decir la dirección directa a través de la máquina de estirado del film, y luego en la dirección transversal. El estirado longitudinal del extrudato se lleva a cabo convenientemente en una serie de rodillos rotativos (MDO), que giran a velocidades diferentes. Al menos uno de los primeros pares de rodillos están calentados, por ejemplo por circulación interna de aceite caliente. El estirado transversal se realiza usualmente en un aparato tensor (TDO), que comprende cierto número de zonas de calentamiento y medios adecuados de estirado. En el paso de temple subsiguiente, el film con orientación biaxial se estabiliza dimensionalmente por tratamiento térmico a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del film.

Para producir el film termo-contráctil de la invención, los polímeros de la capa base, de la capa exterior termosellable y, en caso apropiado, de la segunda capa exterior se alimentan a extrusores separados. Las masas fundidas se extruden a través de una matriz multicapa en T y se enfrian rápidamente sobre un rodillo de enfriamiento. El estirado longitudinal (MDO) del extrudato se realiza convenientemente en un intervalo de temperatura de 60 a 120°C, preferiblemente 70 a 100°C.

En el estirado transversal (TDO), las temperaturas del film están comprendidas en el intervalo de 90°C (zona de precalentamiento) a 130°C (zona de estirado), preferiblemente 90°C (zona de precalentamiento) a 110°C (zona de estirado).

La ratio de estirado 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 estirado transversal está comprendida generalmente en el intervalo de 2,4:1 a 6,0:1, con preferencia 2,6:1 a 5,5:1.

El temple se efectúa a una temperatura de 150 a 210°C, preferiblemente de 160 a 200°C, y aún más preferiblemente de 160 a 195°C. La temperatura de temple puede utilizarse para ajustar finamente las propiedades finales de contracción del film. Subsiguentemente, el film se enrolla de manera habitual.

La invención proporciona adicionalmente un paquete que comprende un envase, un producto introducido en el envase y una tapa formada por el film poliéster coextrudido, orientado biaxialmente y termocontráctil de la invención sellado sobre el envase.

Típicamente, la superficie del envase en contacto con el producto, es decir la superficie implicada en la formación del sellado con el film de tapa, comprende una resina poliéster. Por ejemplo, el envase puede estar hecho de un cartón recubierto con poliéster o puede estar hecho íntegramente de una resina poliéster. Ejemplos de envases adecuados para el paquete de la invención son envases CPET, APET o APET/CPET. Tales envases pueden ser alveolares o no alveolares, es decir compactos.

El paquete se produce por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Una vez que el alimento a envasar se ha introducido en el envase, el film termocontráctil de la invención se sella sobre el envase por medio de temperatura y/o a presión utilizando técnicas y equipo convencionales. El film se dispone sobre el envase de tal modo que la capa termosellable está en contacto con la superficie del envase y la capa base, u opcionalmente la segunda capa exterior, es la superficie más exterior del film. El sellado se realiza por medio de un bastidor calentado a temperaturas de 140 a 200°C, 150 a 190°C a una presión de 2 a 10 bares, o de 4 a 8 bares. Los tiempos de sellado son típicamente del orden de 0,3 a 2,0 segundos, o de 0,5 a 1,0 segundos. El calor generado por el bastidor de sellado, con indiferencia de los tiempos de sellado cortos, promueve la contracción del film en ambas direcciones sin deformación del envase para dar una tapa tensa eléctricamente sellada.

El paquete es particularmente adecuado para uso con alimentos de preparación rápida, denominados "comidas rápidas", que tienen por objeto ser calentados 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. Estos tipos de productos alimenticios se someten generalmente a un tratamiento térmico, como pasteurización, para aumentar su vida útil.

5 Debido a las propiedades de contracción controlada de los films de la presente invención, los productos pueden pasteurizarse directamente en el envase sin deformación alguna del envase incluso después del tratamiento térmico prolongado.

La presente invención se ilustrará por algunos ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos 10 ejemplos. Los films poliéster coextrudidos, orientados biaxialmente y termocontráctiles preparados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes se evaluaron por los métodos descritos a continuación.

% CONTRACCIÓN: a saber, el cambio porcentual de dimensiones en un espécimen de 10 cm x 10 cm de film cuando se somete a un calor seleccionado, se ha medido por el Método Estándar de Test ASTM D 2732-83, por inmersión del espécimen durante 5 segundos en un baño de aceite calentado.

15 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 restricción, se ha medido por el método de test interno siguiente: una tira de 25,4 nm de anchura del film se corta de la muestra en la dirección longitudinal o transversal. La medida de la fuerza se realiza mediante una celda de carga a la cual está conectada una mordaza de sujeción. Opuesta a esta mordaza, una segunda mordaza a la cual está fijado el espécimen, puede ajustarse en posición por un botón exterior manual para pretensar 20 el espécimen. Las dos mordazas mantienen el espécimen en el centro de un canal, dentro del cual 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 eleva a una tasa de aproximadamente 2°C/segundo hasta aproximadamente 180°C y se mide continuamente la fuerza. La fuerza medida se divide luego por la anchura original 25 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/cm².

Los polímeros utilizados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes se consignan en la Tabla 1:

[Tabla 001]

[Tabla]

Tabla 1

PET1	Poli(tereftalato de etileno), IV = 0,80
PET2	Poli(tereftalato de etileno), IV = 0,60
PETG1	Co-poliéster de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexano-dimetanol y etilenglicol, Tg = 81°C
PETG2	Co-poliéster de ácido tereftálico, 1,4-ciclohexano-dimetanol y etilenglicol, Tg 6% en peso de SiO ₂ y 10% en peso de ceras = 82°C con

30

EJEMPLO 1

Un film termocontrátil de dos capas, constituido por una capa base de PET1 y una capa exterior termosellable de PETG1 con un espesor total de 25 µm y una ratio de espesores de 4:1 se produjo por el proceso secuencial de orientación plana arriba descrito. En particular, la temperatura del rodillo de enfriamiento se mantuvo a 35 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. 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. El paso de temple se realizó a una temperatura de 200 a 205°C.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

40 Se produjo un film termocontrátil de dos capas, constituido por una capa base de PET2 y una capa exterior termosellable de PETG1 con un espesor total de 25 µm y una ratio de espesores de 4:1 como se describe en el Ejemplo 1. Se requirieron los ajustes siguientes temperatura/estirado, en particular para las condiciones de estirado transversal, a fin de producir satisfactoriamente un film orientado: la hoja se precalentó a aproximadamente 82°C y se estiró luego entre rodillos en la dirección de la máquina a 21°C con una ratio de 3,2:1. La hoja estirada longitudinalmente se precalentó a 45 aproximadamente 125°C y se estiró luego en la dirección transversal a aproximadamente 120°C con una ratio de 3,8:1. El paso de temple se efectuó a una temperatura de 200 a 205°C.

Así, en comparación con el film con PET1 para obtener films con PET2 fue necesario aumentar la temperatura de orientación (desde 95/100°C a 125/120°C) y reducir la relación de estirado transversal (desde 5:1 a 3,8:1).

Las propiedades de contracción de los films de Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 se consignan en la Tabla 2.

[Tabla 002]

5 [Tabla]

Tabla 2

		Ejemplo 1	Ejemplo Comp. 1
Contracción (%) a 120°C	L	3	1
	T	4	0
Contracción (%) a 140°C	L	6	2
	T	8	1
Contracción (%) a 160°C	L	11	6
	T	14	3
Contracción (%) a 180°C	L	20	14
	T	22	9
Tensión de contracción (kg/cm ²)	L	38(158°C)	43(170°C)
	T	68(160°C)	15 (175°C)

Como puede verse por la Tabla 2, aunque los films del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 se templaron a la misma temperatura, el film del Ejemplo 1 tiene una contracción mayor que el film del Ejemplo Comparativo 1 a la misma temperatura, y también una tensión máxima de contracción a temperaturas inferiores. Esta combinación de propiedades de contracción da como resultado paquetes de aspecto hermético obtenidos a la temperatura de termosellado del film sobre un envase.

EJEMPLO 2

15 Se produjeron varios films termo-contráctiles de tres capas con la disposición de capas siguiente B/A/C, en donde A = capa base, B = capa termosellable y C = capa exterior, utilizando las mismas ratios de temperatura y estirado consignadas anteriormente para el film del Ejemplo 1. Las composiciones y espesores de las capas se consignan en la Tabla 3. Todos los films tenían una contracción de aproximadamente 5% a aproximadamente 10% en cada dirección a 150°C.

[Tabla 003]

20 [Tabla]

Tabla 3

Capa B (espesor en µm)	Capa A (espesor en µm)	Capa C (espesor en µm)
PETG1 (5)	PET1 (15)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)
PETG1 (2,5)	PET1 (17,5)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)
80 % PETG1 + 20% EAA (2,5)	PET1 (17,5)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)
85 % PETG1 + 15% EAA (6)	PET 1 (24)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)
85 % PETG1 + 15% EAA (6)	50% PET1 + 50 % PETG 1 (24)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)
85 % PETG1 + 15% EPC (3)	PET1 (27)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)
80% PETG1 + 20% SBS (2,5)	PET1 (17,5)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)

(continuación)

Capa B (espesor en µm)	Capa A (espesor en µm)	Capa C (espesor en µm)
80% PETG1 + 20% PA 6/12 (2,5,5)	PET1 (17,5)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)
80% PETG1 + 20% ENB (2,5)	PET1 (17,5)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)
75% PET + 20% PA 6/12 + 5% PETG2 (5)	PET1 (15)	95% PET1 + 5% PETG2 (5)

en donde: EAA = copolímero etileno/ácido acrílico; SBS = copolímero de bloques estireno-butadieno; PA 6/12 = copoliamida basada en ϵ -caprolactama y laurolactama; ENB = copolímero etileno/norborneno; EPC = copolímero etileno/propileno.

5

EJEMPLOS 3-6

Se produjeron varios films de tres capas, termocontráctiles con la disposición de capas siguiente B/A/C, en donde A = capa base, B = capa termosellable y C = capa exterior, utilizando el proceso secuencial de orientación plana descrito en el Ejemplo I con las condiciones de estirado siguientes:

10 Temperaturas de estirado longitudinal: precalentamiento 82°C, estirado 91°C

Ratio de estirado longitudinal: 3,2:1

Temperaturas de estirado transversal: precalentamiento 100°C, estirado 105°C

Ratio de estirado transversal: 4,5:1

Las composiciones y espesores de las capas y las temperaturas de temple se consignan en la Tabla 4.

15

[Tabla 004]

[Tabla]

Tabla 4

	Capa B (espesor en µm)	Capa A (espesor en µm)	Capa C (espesor en µm)	Temperatura de temple (°C)
Ej. 3	PETG1 (6)	PET1 (24)	96% PET1 + 2% PETG2 (5)	195
Ej. 4	PETG1 (6)	70% PET1 + 30 % PETG1 (24)	99% PET1 + 2% PETG2 (5)	195
Ej. 5	PETG1 (6)	50% PET1 + 50 % PETG1 (24)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)	195
Ej. 6	PETG 1 (6)	50% PET1 + 50 % PETG 1 (24)	98% PET1 + 2% PETG2 (5)	176

Las propiedades de contracción de los films de los Ejemplos 3 a 6 se consignan en la Tabla 5.

20

[Tabla 005]

[Tabla]

Tabla 5

		Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Contracción (%)	L	2	2	3	2
120°C	T	3	3	3	2

		Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Contracción (%)	L	4	4	4	4
140°C	T	4	5	5	5

Contracción (%) 160°C	L T	7 9	6 8	6 8	7 9
Contracción (%) 180°C	L T	14 14	13 13	12 13	11 14
Tensión de contracción (kg/cm ²)	L T	21,6(170°C) 36,6(170°C)	14,4 (150°C) 20,8 (170°C)	8,3 (150°C) 13,5 (170°C)	5,4 (180°C) 12,9 (180°C)

- La adición de 30 y 50% en peso de un poliéster amorfo como PETG1 en la capa base de los films de los Ejemplos 4 y 5 tiene una influencia insignificante en la cantidad total de contracción de los films con respecto a la estructura de referencia del Ejemplo 3, pero tiene influencia sobre la tensión de contracción. De hecho, la tensión máxima de contracción disminuye con las cantidades crecientes de PETG1. Valores inferiores de la tensión de contracción pueden ser ventajosos en aquellas aplicaciones de empaquetado que requieran tratamiento térmico del paquete, como la pasteurización, dado que reducen los riesgos de deformación del envase.
- 5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un film coextrudido, orientado biaxialmente y termocontráctil que se caracteriza por comprender una capa base que comprende un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75 como se determina de acuerdo con el método ASTM D4603-03 y una capa exterior termosellable adherida directamente a dicha capa base,
- 5 comprendiendo dicha capa exterior termosellable un poliéster amorf o un poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base.
- 2.- El film de acuerdo con la reivindicación 1 que se caracteriza porque en el mismo la viscosidad intrínseca del poliéster de la capa base es al menos 0,80.
- 10 3.- El film de acuerdo con la reivindicación 1 que se caracteriza por tener una contracción en cada dirección menor que 5% a 100°C y de al menos 5% a 150°C.
- 4.- El film de acuerdo con la reivindicación 3 que se caracteriza porque en el mismo la contracción a 150°C no es mayor que 30% en cada dirección.
- 15 5.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se caracteriza porque en el mismo el poliéster de la capa base es poli (tereftalato de etileno).
- 6.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual la capa termosellable comprende un copoliéster de ácido tereftálico con etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 20 7.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se caracteriza porque en el mismo la capa base comprende al menos 50% en peso de un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75 y no más de 50% en peso de un poliéster amorf.
- 8.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se caracteriza por comprender adicionalmente una segunda capa exterior adherida directamente a la capa base en el lado opuesto de la capa termosellable.
- 25 9.- El film de acuerdo con la reivindicación 8 que se caracteriza porque en el mismo la segunda capa exterior comprende el poliéster de la capa base.
- 10.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se caracteriza por comprender un agente antiempañamiento.
- 30 11.- El film de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se caracteriza porque en el mismo la capa termosellable comprende adicionalmente 3 a 40% en peso de un segundo material seleccionado de poliamidas, copolímeros etileno/ácido carboxílico insaturado, ionómeros, poliestirenos, copolímeros etileno/olefina cíclica y copolímeros etileno/propileno.
- 12.- Un proceso para la fabricación de un film termocontráctil orientado biaxialmente que se caracteriza por comprender los pasos de coextrudir una capa base que comprende una resina poliéster que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,75 como se determina de acuerdo con el método ASTM D4603-03 adherida directamente a al menos una capa exterior termosellable, comprendiendo dicha capa exterior termosellable un poliéster amorf o un poliéster cristalino que tiene una temperatura de fusión no mayor que la temperatura de fusión del poliéster de la capa base, enfriar rápidamente el extrudato y orientar biaxialmente dicho extrudato a una temperatura que no excede de 130°C.
- 35 13.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, que es un proceso de orientación plana.
- 14.-Un paquete que comprende un envase, un producto y una tapa formada por el film termocontráctil orientado biaxialmente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que se caracteriza por estar sellada sobre dicho envase.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es para comodidad del lector únicamente. No forma parte del documento de la patente europea. Aun cuando se tuvo gran cuidado al reunir las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes (EPO) declina toda responsabilidad a este respecto.

Los documentos de patente citados en la descripción

- EP 1362075 A [0002]
- WO 9619333 A [0002]
- EP 1529797 A [0003]
- EP 1090739 B [0004] [0006]
- US 5747174 A [0005] [0006]
- EP 372846 A [0015]
- US 4841605 A [0056]