

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 973**

51 Int. Cl.:
B32B 27/08 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08154742 .4**
96 Fecha de presentación: **17.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **1985443**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

54 Título: **Película termorretráctil sellable en superposición**

30 Prioridad:
26.04.2007 EP 07107035

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
**FLEXOPACK S.A. PLASTICS INDUSTRY
THESSI TZIMA
19400 KOROPI-ATTIKI, GR**

72 Inventor/es:
Gkinosatis, Dimitris

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 380 973 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película termorretráctil sellable en superposición

5 La presente invención se refiere a una película termorretráctil multicapa caracterizada por una combinación de propiedades deseables, tales como retracción alta, propiedades ópticas buenas, sellabilidad y sellabilidad en superposición excelente. La invención también se refiere a un procedimiento de producción de un artículo alimenticio envasado que usa dicha película. La invención se refiere además al uso de dicha película o de bolsas y envases fabricados a partir de ésta para envasar artículos como, por ejemplo, productos alimenticios.

En general, el envasado de artículos alimenticios por medio de una bolsa termorretráctil comprende las siguientes etapas

- 10 1. Poner el artículo alimenticio dentro de la bolsa y retirar el aire (sometiéndolo a vacío) con la ayuda de un dispositivo de vacío.
2. Sellar el extremo abierto de la bolsa.
3. Colocar el envase a vacío en un medio de termorretracción, tal como agua caliente bajo una temperatura que garantice la retracción del envase (p. ej. 90 °C).
- 15 4. El envase está preparado y se caracteriza por un aspecto atractivo y una vida útil en almacenamiento larga debido a la ausencia de oxígeno.

Estas películas necesitan propiedades retráctiles altas y propiedades ópticas buenas para garantizar un aspecto excelente y una sellabilidad excelente, de modo que no exista entrada de oxígeno en el envase, ya que esto sería perjudicial para la vida útil en almacenamiento del alimento.

20 En algunos casos, cuando se almacena el alimento en condiciones de congelación, por ejemplo, existe la posibilidad de usar una película sin barrera de gas. Las demás características son las mismas.

Las películas de envasado con las propiedades anteriores son muy conocidas en la técnica.

25 Un problema que se encuentra a menudo en la técnica es que durante el procedimiento de envasado, los operadores deben depositar el alimento en las bolsas con más cuidado, ya que deben evitar la superposición de las bolsas. Cuando se someten a vacío y se sellan envases superpuestos o parcialmente superpuestos, las superficies externas de las dos (o más) bolsas se sellan una con otra bajo las condiciones de temperatura y presión usadas para garantizar la sellabilidad de las superficies internas. Esto puede dar lugar a muchos productos defectuosos y a una pérdida de productividad. Esta situación, en particular, se produce en procedimientos de cierre en superposición, es decir, en una situación, en la que dos o más productos se sitúan uno sobre otro y después se sellan.

30 Si el operador intenta modificar la temperatura, el tiempo de sellado, las condiciones de presión, existe una posibilidad alta de que las superficies internas no se sellen suficientemente.

El uso de bolsas que se puedan termosellar cuando se produce la superposición, sin problemas de insuficiencia de fuerza de sellado ni de sellado de las superficies externas podría dar lugar a una productividad mayor, un ciclo menor de cada producto envasado y una atención requerida por el operador menor.

35 El problema que se debe resolver se ha tratado en el pasado:

El documento EP 1131205 se refiere al uso de una poliamida de alto punto de fusión en la capa externa. El uso de este material tiene la desventaja de que reduce la retracción de la película final debido al punto Vicat alto de esta resina. Por lo tanto, este enfoque no es adecuado para películas termorretráctiles y productos fabricados con ellas.

El documento EP0810087 también sugiere el uso de materiales de poliéster, poliamida y EVOH en la coextrusión.

40 El documento EP 1060077 se refiere al uso de un material de poliéster en la capa externa y una poliamida en la capa de núcleo. Este material también tiene un punto Vicat alto y reduce la retracción del producto multicapa.

45 El documento EP 1415930 A1 se refiere al uso de combinaciones desprendibles que comprenden polibutileno en la capa externa. El problema en este caso es que hay un alto riesgo de deterioro de las propiedades ópticas ya que la capa externa (que contribuye en gran parte a las propiedades ópticas de la combinación) consiste en la mezcla de dos polímeros incompatibles que pueden fabricar una piel cohesiva. La capa externa debe comprender una combinación fácilmente desprendible, de modo que la sellabilidad en superposición se logre fácilmente. La composición desprendible se aplica por "extrusión, coextrusión o recubrimiento de un sustrato".

Sumario de la invención

5 Por lo tanto, el problema esencial de la invención es proporcionar una película termosellable, que se pueda usar ventajosamente en aplicaciones de sellado en superposición. Otro problema de la invención es el de evitar que las superficies externas de las dos (o más) bolsas en aplicaciones de sellado en superposición se sellen una con otra bajo las condiciones de temperatura y presión usadas para garantizar la sellabilidad de las superficies internas. Otro problema además es el de proporcionar bolsas que se puedan termosellar cuando se produce una superposición, sin problemas de insuficiencia de fuerza de sellado y de sellado de las superficies externas. Un problema adicional es el de proporcionar una película para aplicaciones de sellado en superposición que tenga propiedades ópticas excelentes y una capacidad de termorretracción alta. Aún otro problema es el de evitar el uso de resina de poliamida en la estructura debido a las siguientes desventajas:

1. La poliamida no tiene una estabilidad dimensional en condiciones de alta humedad. Esto significa que potencialmente puede crear problemas para estabilizar la longitud y la anchura de las bolsas expuestas a la atmósfera.

2. La capacidad de retracción de la poliamida es baja.

15 Estos problemas se superan por objeto de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

Los inventores han sabido superar todos estos problemas descubriendo una película que combina

1. Sellabilidad en superposición excelente

2. Propiedades de sellado excelentes con una gran variedad de condiciones de la máquina.

3. Propiedades ópticas excelentes

20 4. Fabricación de forma controlada y estable.

5. Capacidad de termorretracción alta

Esto se logra por una película termorretráctil que incorpora una capa externa de elastómero de poliéster y una capa de núcleo que comprende EVOH y/o PVDC.

Definiciones:

25 En esta solicitud se usan las siguientes definiciones:

El término "película" se refiere a una estructura flexible plana o tubular de material termoplástico.

El término "termorretráctil" se refiere a una película que se reduce al menos un 10% en al menos una de las direcciones longitudinal y transversal cuando se calienta a 90 °C durante 4 segundos. La capacidad de retracción se mide de acuerdo con ASTM 2732.

30 La expresión "dirección longitudinal" o "dirección de la máquina" abreviada en el presente documento como "MD" se refiere a una dirección a lo largo de la longitud de la película.

La expresión "capa externa" se refiere a la capa de película que está en contacto inmediatamente con el entorno exterior (atmósfera).

35 La expresión "capa interna" se refiere a la capa de película que está en contacto directo con el producto envasado. Esto también se denomina "capa de sellado" ya que esta capa debe estar herméticamente cerrada para proteger el producto de la entrada de aire.

La expresión "capa de núcleo" se refiere a todas las capas de película que existen entre las capas de película externa e interna.

40 La expresión "capa adyacente" se refiere a una capa que es para unir la capa externa a la capa de barrera de núcleo. La capa adyacente comprende preferentemente poliolefina modificada con anhídrido maleico u otra capa de sujeción poliolefínica.

Como se usa en el presente documento, el término "homopolímero" se refiere a un polímero que resulta de la polimerización de un único monómero.

45 Como se usa en el presente documento, el término "copolímero" se refiere a un polímero que resulta de la polimerización de al menos dos polímeros diferentes.

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" incluye ambos tipos anteriores.

Como se usa en el presente documento, el término "polietileno" identifica los polímeros que consisten esencialmente en la unidad de repetición de etileno. Los que tienen una densidad mayor de 0,940 se denominan polietileno de alta densidad (HDPE), los que tienen menos de 0,940 son polietileno de baja densidad (LDPE).

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "copolímero de etileno-alfa-olefina" se refiere a polímeros como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polímeros catalizados por metaloceno y plastómeros de polietileno y elastómeros.

10 Como se usa en el presente documento, la expresión "polímeros de estireno" se refiere a homopolímero de estireno, tal como copolímeros de poliestireno y estireno, tales como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-butadieno-estireno, copolímeros de estireno-isopreno-estireno, copolímeros de estireno-etileno-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-estireno y similares.

Como se usa en el presente documento, la expresión "copolímeros de metacrilato-etileno" se refiere a copolímeros de monómero de metacrilato y etileno. El contenido en monómero es menor de un 40%.

15 Como se usa en el presente documento, la expresión "copolímero de etileno-acetato de vinilo" se refiere a copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

Como se usa en el presente documento, el término EVOH se refiere a productos saponificados de copolímeros de etileno y éster de vinilo. Normalmente, el contenido en etileno está en el intervalo de un 25 a un 50%.

20 Como se usa en el presente documento, el término PVDC se refiere a un copolímero de cloruro de vinilideno, en el que una gran cantidad del copolímero comprende cloruro de vinilideno y una cantidad menor del copolímero comprende uno o más monómeros, tales como cloruro de vinilo y/o de acrilatos y metacrilatos de alquilo. Normalmente, el copolímero de PVDC puede comprender estabilizantes de calor y plastificantes, como es bien conocido en la técnica.

Como se usa en el presente documento, el término poliamida se refiere a homopolímeros y copolímeros.

25 Como se usa en el presente documento, el término "elastómero de poliéster" se refiere a copolímeros de bloque en los que existen bloques duros y blandos en la cadena del polímero. Los ejemplos de este tipo de polímeros son copolímeros de poliéster-éter y poliéster-éster, tales como ARNITEL® de DSM, HYTRELL® de Dupont y RITFLEX® de TICONA.

Todos los procedimientos de medida mencionados en el presente documento están fácilmente disponibles para el experto. Por ejemplo, se pueden obtener a partir de la American National Standards Institute, en: www.webstore.ansi.org

30 **Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a una película termorretráctil que tiene una retracción de al menos un 10% medida de acuerdo con ASTM 2732 en agua a 90 °C en al menos una de las direcciones MD, TD, en la que la película comprende una capa externa que comprende un elastómero de poliéster y una capa de núcleo que comprende EVOH y/o PVDC.

35 Una resina preferente para la capa externa de acuerdo con la invención es un elastómero de poliéster, preferentemente un elastómero de éter. El punto de fusión de este material es preferentemente de 190 °C a 220 °C. También es beneficiosa una mezcla de este polímero con un copoliéster no elastomérico (p. ej., tereftalato de polibutileno).

40 La capa adyacente comprende preferentemente poliolefina modificada con anhídrido maleico u otra capa de sujeción poliolefinica. El propósito de esta capa es el de unir la capa externa a la capa de barrera de núcleo.

La capa de barrera de núcleo comprende un material de barrera de oxígeno seleccionado de EVOH y PVDC. PVDC es preferible a una capacidad de retracción mayor.

En el caso de EVOH, se puede usar una pequeña proporción de poliamida especial para incrementar la flexibilidad de EVOH.

45 Entre la capa de sellado y la capa de barrera de oxígeno, se podría usar una capa de sujeción. Los materiales preferidos en esta capa de sujeción pueden ser copolímeros de etileno-éster, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo y otros materiales muy conocidos en la técnica. Una versión preferida puede incluir copolímeros de éster-etileno modificados con anhídrido maleico o LLDPE modificados con anhídrido maleico. Las marcas comerciales son, por ejemplo, BYNEL de Dupont y ADMER de Mitsui.

50 La capa de termosellado interna de la película puede comprender copolímeros de etileno-alfa-olefina y/o copolímeros de etileno-propileno o terpolímeros. Los ejemplos típicos son los polímeros homogéneos AFFINITY® (DOW),

EXACT® (EXXON), TAFMER® (MITSUI), copolímeros de etileno-acetato de vinilo y otros muy conocidos en la técnica de sellado de polímeros de capas.

5 Entre la capa externa y de barrera puede haber otra capa incorporando una capa de sujeción. Los materiales preferidos en esta capa de sujeción pueden ser copolímeros de etileno-éster, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de metilo y otros materiales muy conocidos en la técnica. Una versión preferida puede incluir copolímeros de éster-etileno modificados con anhídrido maleico o LLDPE modificados con anhídrido maleico. Las marcas comerciales son, por ejemplo, BYNEL de Dupont y ADMER de Mitsui.

10 Cualquiera de las capas descritas anteriormente también puede incluir aditivos muy conocidos en la técnica, tales como agentes deslizantes, antibloqueo, coadyuvantes de procesamiento de polímeros, antiestático, antivaho, secuestrantes de ácido, secuestrantes de olores y similares. Un experto en la técnica puede seleccionar los aditivos correctos de acuerdo con las necesidades particulares.

En una realización preferida, la película termorretráctil se irradia después de la extrusión. Un haz de electrones es un procedimiento recomendable para reticular la estructura e incrementar las propiedades mecánicas.

15 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de las películas o de la bolsa o bolsita de la invención para envasar alimentos y un procedimiento para envasar artículos alimenticios. Por ejemplo, el artículo alimenticio se pone dentro de la bolsa y se retira el aire (procedimiento de vacío) con la ayuda de un dispositivo de vacío. Posteriormente, se sella el extremo abierto de la bolsa y se coloca el envase a vacío en un medio de termorretracción, tal como agua caliente bajo una temperatura que garantice la retracción del envase (p. ej. 90 °C). El envase entonces está preparado y se caracteriza por un aspecto atractivo y una vida útil en almacenamiento larga debido a la ausencia de oxígeno.

20 La presente invención se describe ahora por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Se produce una película de 5 capas en una línea comercial de doble burbujeo con la siguiente fórmula

Interior (capa de sellado) 32% P1+ 30% P2+ 20% E1+ 10% E2+ 8% aditivos

El porcentaje está en % en peso a menos que se indique de otro modo.

- 25 Capa adyacente D1
- Capa de barrera PVDC de grado comercial
- Capa adyacente D2
- Capa externa PEE 1

Véase la tabla 1.

30 El grosor de la estructura es de 26/ 7/ 7/ 7/ 8 empezando desde el interior y yendo hacia la capa externa.

Ejemplo 2

Se produce una película de 5 capas en una línea comercial de doble burbujeo con la siguiente fórmula

Interior (capa de sellado) 32% P1+ 30% P2+ 20% E1+ 10% E2+ 8% aditivos

- 35 Capa adyacente D1
- Capa de barrera EVOH 44% de contenido en etileno
- Capa adyacente D2
- Capa externa PEE1

Véase la tabla 1.

El grosor de la estructura es de 26/ 7/ 7/ 7/ 8 empezando desde el interior y yendo hacia la capa externa.

40 **TABLA 1**

Tipo	Descripción	Fabricante	Índice de fusión g/10 min	Densidad g/cm ³	Punto de fusión °C.
E1	EVA	Dupont3135X	0,35	0,93	95

ES 2 380 973 T3

(continuación)

Tipo	Descripción	Fabricante	Índice de fusión g/10 min	Densidad g/cm ³	Punto de fusión °C.
E2	EVA	1005VN2	0,40	0,928	102
D1	LLDPE MODIFICADO	MITSUI ADMER 518	3	0,91	
P1	Plastómero	Dow Affinity VP 8770	1,0	0,885	74
PEE1	ELASTÓMERO DE POLIÉSTER	ARNITEL EM 630	7 a 230C	1,25	213
D2	EVA MODIFICADO	BYNEL 3861			
P2	PLASTÓMERO	DOW AFFINITY PL 1880	1,0	0,902	100

Pruebas

1. Medida de la turbidez. Se realizó la medida de la turbidez de acuerdo con ASTM D 1003.
2. Medida del brillo. Esto se realizó de acuerdo con BS 2782.
3. Medida de la retracción realizada de acuerdo con ASTM 2732.
4. Ventana de sellado.

5

Se realizó la prueba final en una máquina de sellado a vacío de Bosch. Se colocó una pieza del tubo de cada material sobre otra de modo que haya una zona superpuesta. Se sella esta zona y después se retira. Se supone que el material está bien si las superficies externas se retiran fácilmente sin ninguna delaminación ni resistencia y el interior (capas de sellado) están al mismo tiempo fuertemente selladas. Se aplicaron diferentes tiempos de sellado para ver cuáles de los tres materiales tiene una ventana de funcionamiento más extendida.

10

Los resultados se presentan en la tabla 2

TABLA 2

	TURBID EZ	BRILLO	RETRACCIÓN (MD/TD)	VENTANA DE SELLADO EN SUPERPOSICIÓN (tiempos de sellado)
Material 1	6	93	52/40	4-10
Material 2	7	98	42/41	4-10
Comparación	10	95	35/42	4-10

Así, los materiales tienen la misma ventana de funcionamiento en superposición y combinan propiedades de retracción muy mejoradas así como propiedades ópticas excelentes, en el caso del material 1,2.

REIVINDICACIONES

1. Una película termorretráctil que tiene una retracción de al menos un 10% medida de acuerdo con ASTM 2732 en agua a 90 °C en al menos una de las direcciones MD, TD, en la que la película comprende una capa externa que comprende un elastómero de poliéster y una capa de barrera de núcleo que comprende EVOH y/o PVDC y una capa de sellado interior.
2. La película de la reivindicación 1, en la que la resina para la capa externa es un elastómero de poliéster, preferentemente elastómero de poliéster-éter, en la que el punto de fusión de la resina es preferentemente de 190 °C a 220 °C.
3. La película de la reivindicación 2, en la que se usa una mezcla del elastómero con un copoliéster no elastomérico, preferentemente tereftalato de polibutileno.
4. La película de una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que la película comprende además una capa adyacente, la capa adyacente une la capa externa a la capa de barrera de núcleo y comprende preferentemente poliolefina modificada con anhídrido maleico u otros materiales poliolefínicos.
5. La película de una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que entre la capa de sellado y la capa de barrera de núcleo se sitúa una capa de sujeción y en la que la capa de sujeción comprende copolímeros de etileno-éster, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y/o copolímeros de etileno-acrilato de metilo, o en la que la capa de sujeción incluye copolímeros de etileno-éster modificados con anhídrido maleico o LLDPE modificados con anhídrido maleico.
6. La película de la reivindicación 1, en la que la capa de sellado de la película comprende copolímeros de etileno-alfa-olefina y/o copolímeros de etileno-propileno o terpolímeros.
7. La película de una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que cualquiera de las capas incluye aditivos tales como agentes deslizantes, antibloqueo, coadyuvantes de procesamiento de polímeros, antiestático, antivaho, secuestrantes de ácidos o secuestrantes de olores.
8. La película de una o más de las reivindicaciones precedentes, en la que la película termorretráctil se irradia después de la extrusión.
9. Una bolsa o bolsita que comprende una película de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes.
10. Uso de las películas de una o más de las reivindicaciones 1-8, o la bolsa o bolsita de la reivindicación 9, para envasar un artículo alimenticio.
11. Un procedimiento para producir un artículo alimenticio envasado que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una bolsa o bolsita de la reivindicación 9,
 - b) poner un artículo alimenticio dentro de la bolsa o bolsita;
 - c) retirar el aire (procedimiento de vacío) de la bolsa o bolsita;
 - d) sellar el extremo abierto de la bolsa o bolsita; y
 - e) colocar el envase a vacío en un medio de termorretracción, preferentemente agua caliente bajo una temperatura que garantice la retracción del envase (p. ej. 90 °C).