

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 937**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

B65D 75/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2006 E 06707076 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1871597**

54 Título: **Película u hoja que se puede tratar con microondas, adecuada para aplicaciones de envasado con piel en vacío, y envase con piel en vacío tratable por microondas, que se puede separar, obtenido con la mencionada película u hoja**

30 Prioridad:

07.03.2005 EP 05101749

16.09.2005 EP 05108515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.07.2013

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 ROGERS BRIDGE ROAD
DUNCAN, SC 29334, US**

72 Inventor/es:

**RICCIO, MARINA y
DELLA BIANCA, SERENA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 414 937 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 u hoja que se puede tratar con microondas, adecuada para aplicaciones de envasado con piel en vacío, y envase con piel en vacío tratable por microondas, que se puede separar, obtenido con la mencionada película u hoja

- 5 La presente invención se refiere a una película u hoja que se puede tratar con microondas, adecuada para aplicaciones de envasado con piel en vacío (VSP), y a un envase de piel hecho en vacío por microondas, obtenido usando la mencionada película u hoja, adecuado para la presentación y conservación de un producto alimentario y para uso para cocinar, volver a calentar o descongelar el producto alimentario envasado en un horno de microondas.
- 10 Se está ofreciendo una amplia variedad de productos, especialmente productos alimentarios como carne, salchichas, queso, comidas preparadas y similares, en envases visualmente atractivos hechos de dos hojas termoplásticas usando el procedimiento de envasado con piel en vacío.
- 15 El envasado con piel en vacío (VSP) es un procedimiento bien conocido en la técnica usando un material termoplástico de envasado para contener un producto alimentario. El procedimiento de envasado con piel en vacío es en un sentido un tipo de procedimiento de termoconformado en el que un artículo a envasar sirve como modelo para la hoja que se conforma. Se puede poner un artículo en un miembro soporte rígido o semirrígido, que puede ser liso o conformado, por ejemplo, con forma de bandeja, con forma de cuenco o forma de copa (denominado recipiente de fondo), y el artículo soportado se hace pasar luego a una cámara en la que una hoja de cobertura se empuja hacia arriba contra una cúpula calentada y luego se hace que baje envolviendo el artículo. El movimiento de la hoja se controla por vacío y/o aire a presión y, en disposición de envasado con piel, se pone en vacío el interior del recipiente antes de soldar finalmente la hoja de cobertura a la hoja de fondo. En un envase de piel en vacío, la película de cobertura calentada forma una piel impermeable en torno al producto y se sella al soporte.
- 20 El envasado con piel se describe en muchas referencias, entre ellas en la patente francesa n°. 1.258.357, patente francesa n°. 1.268.018, patente US n°. 3.491.504, patente US n°, RE 30.009, patente US n°.3.574.642, patente US n°. 3.681.092, patente US n°, 3.713.849, patente US n°. 4.055.672 y patente US n°. 5.346.735.
- 25 El término "tratable con microondas", así como el término "compatible con microondas" tal como se usa en la presente solicitud, se refiere a películas u hojas continuas que son sustancialmente "transparentes a las microondas", así como a las que son "activas a las microondas". Si bien son sustancialmente transparentes a las microondas las películas u hojas capaces de ser reticuladas por como mínimo un 80%, preferiblemente por como mínimo 90% de las microondas generadas por un horno de microondas, sin que haya clase alguna de interferencia con las ondas, son activas a las microondas las que incorporan componentes reflectantes de microondas cuya finalidad es modificar el depósito de energía en el producto alimentario adyacente. Para ser tratable con microondas en ambos casos, en las condiciones de uso, el material de envasado no se debe degradar o deformar y no debe liberar más de 60 ppm de contaminantes en total al material alimentario con el que está en contacto. En la práctica, los materiales de envasado que resisten un tratamiento térmico a 121°C durante media hora (condiciones que son lo suficientemente drásticas para ser no reactivas alcanzadas normalmente al cocinar con microondas) con sólo una deformación pequeña, aceptable y una liberación de menos de 60 ppm de contaminantes, se considera que son "tratables con microondas" de acuerdo con la mayor parte de las leyes sobre alimentos.
- 30 En el envasado con piel en vacío, el producto se envejece envasado en vacío y el espacio que contiene el producto se libera de gases en vacío durante el proceso de envasado. Por ello, generalmente es deseable que tanto la película de piel de cobertura formada en torno al producto como la de fondo usada para el miembro soporte presenten una barrera para el oxígeno, aire y otros gases perjudiciales para la vida hasta caducidad o de almacenamiento de un producto alimentario. En cierto tipo de envases de VSP, sin embargo, tales como los descritos en el documento WO-A-198702965, en los que una tapa plana barrera para gases cierra la bandeja en la que se ha envasado con piel unida al fondo, que es barrera para gases, preferiblemente se emplea una hoja continua de cobertura muy permeable para que el gas conservante contenido en el envase pueda pasar y alcanzar el producto envasado.
- 35 Cuando el producto alimentario envasado necesita ser descongelado y/o cocinado o ser calentado antes de comerlo, esto puede hacerse usando un envase tratable con microondas de autoventilación, como el descrito en el documento WO-A-2003020608, en el que las hojas de cobertura y de fondo usadas en el envasado se seleccionan adecuadamente de manera que la resistencia a la separación entre ellas esté comprendida entre aproximadamente 2,0 y 4,0 N/25,4 mm. Aplicando la doctrina del documento WO-A-2003020608, es posible descongelar y/o cocinar, o volver a calentar, el producto envasado en un horno de microondas sin necesidad de quitar, aflojar o perforar la tapa superior antes de poner el envase en el horno, sin riesgo alguno de explosión y evitando un estiramiento sustancial de la hoja de piel de cobertura. De hecho, la hoja de piel de cobertura se levantará por encima del

producto por la presión de vapor liberado por el producto o por la salsa que acompaña al producto sin estirarse excesivamente porque se creará luego un canal para salga el exceso de vapor, entre las hojas de cobertura y la de fondo, desde el producto envasado al borde más exterior del envase. La piel de cobertura quedará levantada sobre el producto hasta que se empieza a calentar, dejando que el producto se cocine y luego volverá a su posición original tan pronto como se termina el calentamiento.

El documento WO-A-2003020608 describe varios mecanismos por los que se puede obtener la resistencia a la separación requerida en un envase de VSP. En uno de ellos las capas de selladura de las hojas de cobertura y de fondo se seleccionan de manera que se separarían en su interfaz ("se pelarían" la una de la otra) después de aplicar una fuerza de entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 4,0 N/25,4 mm. Típicamente esto se obtendría seleccionando adecuadamente resinas o mezclas de resinas para las mencionadas capas de selladura de naturaleza química suficientemente diferente. En otra realización, la resistencia a la separación dentro de un intervalo dado se alcanza usando en al menos una de las hojas de cobertura y de fondo una capa delgada de selladura y una capa adyacente de un material termoplástico seleccionado adecuadamente de manera que la unión entre la capa de selladura y la mencionada capa adyacente sea suficientemente baja para que, después de aplicar una fuerza de entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 4,0 N/25,4 mm, la capa de selladura se romperá inicialmente y luego se despegará de la capa adyacente en la interfaz con la misma. De acuerdo con otro mecanismo más, la resistencia a la separación se obtiene usando en la capa de selladura, o en la capa adyacente a la de selladura, una capa de selladura muy fina, Ide una de las dos hojas, una mezcla de resina que tiene una baja fuerza de cohesión.

Los envases de VSP comerciales autoventilados están basados actualmente en el tercer mecanismo indicado antes (fallo cohesivo) y tienen la desventaja de que la apertura del paquete da un efecto de blanqueamiento. Este efecto, que es particularmente perceptible cuando se emplea un fondo coloreado, es considerado como malo por los usuarios.

Además hay una demanda creciente de requerimientos para un envase de VSP autoventilado adecuado, puesto que está aumentando el número de recetas e ingredientes empleados y se pueden requerir tratamientos térmicos de más larga duración. Por tanto hay una necesidad continua de sistemas mejorados con una mejor resistencia al calor.

Se ha encontrado ahora que cuando se obtiene un envase de VSP en el que una de las dos hojas de cobertura y de fondo tiene una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% de polibuteno y el complemento hasta 100% de ionómero, y la capa de selladura de la otra hoja es una superficie basada en homopolímero o copolímero de etileno, es posible obtener un envase de VSP que se puede separar, que no tiene un efecto blanqueador cuando se abre y tiene una notable resistencia al calor.

El término polipropileno modificado se refiere a un polipropileno que se ha modificado por injerto en él de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.

Por tanto, es un primer objeto de la presente invención una película u hoja multicapa adecuada para uso en aplicaciones de VSP que tiene una capa exterior que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.

En una realización de este primer objeto, la capa exterior de la película u hoja multicapa adecuada para uso en aplicaciones de VSP comprende una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero y, preferiblemente, la mencionada capa exterior consiste esencialmente en una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, y el complemento hasta 100% en peso en ionómero.

En otra realización de este primer objeto de la presente invención, la capa exterior de la película u hoja multicapa adecuada para uso en aplicaciones de VSP comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% de ionómero.

Un segundo objeto de la presente invención es un envase de VSP separable que comprende una primera hoja que comprende una capa exterior de selladura que comprende de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero, y una segunda hoja que comprende una capa exterior de selladura que tiene una superficie basada en homopolímero o copolímero de etilano, en el que las mencionadas capas exteriores de selladura de las hojas primera y segunda están selladas entre sí en una o varias zonas seleccionadas con una resistencia de selladura de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0 N/25,4 mm.

En una realización preferente de este segundo objeto, la primera hoja del envase separable de VSP comprende una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 10 a 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% de ionómero. Más preferiblemente, en la mencionada realización, la capa exterior de selladura consiste esencialmente en la mencionada mezcla.

5 En otra realización preferente de este segundo objeto, la primera hoja del envase de VSP separable comprende una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% de ionómero.

10 Preferiblemente, en el envase de VSP separable de la presente invención, la mencionada primera hoja es la hoja de fondo del envase (u "hoja no conformadora" para distinguirla de la hoja de cobertura o "conformadora" que está envolviendo el producto)-

Descripción detallada de la invención

15 La película u hoja multicapa de la presente invención puede tener un espesor ampliamente variable. En particular cuando la película se usa como lámina a unir por laminado a un sustrato y se usa como hoja de fondo en un envase de VSP, o cuando se usa en otras aplicaciones de envasado para películas finas, su espesor puede ser de, por ejemplo, 15-20 μm a 40-50 μm ; cuando se usa como hoja de cobertura en un envase de VSP o cuando se usa en otras aplicaciones para uso en películas gruesas, su espesor puede ser de 50-60 μm a 150-200 μm ; mientras que cuando se usa como hoja de fondo en un envase de VSP, su espesor puede variar de 200-250 μm a, por ejemplo, 900-1200 μm , dependiendo de si es sólido o parcialmente espumado.

20 El rasgo clave de la película u hoja de la presente invención es la presencia de una capa exterior que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.

25 Un ionómero es un copolímero de un etileno y un ácido monocarboxílico insaturado que tiene el ácido carboxílico neutralizado por un ion metálico, tal como zinc o preferiblemente sodio. Típicamente los ionómeros incluyen como mínimo 60% en peso, preferiblemente como mínimo 70% en peso y, más preferiblemente, como mínimo 80% en peso de unidades de etileno. Entre los ionómeros útiles figuran aquellos en los que está presente suficiente ion metálico para neutralizar de aproximadamente 15% a aproximadamente 60% de los grupos ácido del ionómero. El ácido carboxílico preferiblemente es ácido acrílico y/o metacrílico. Los ionómeros útiles son asequibles comercialmente de DuPont bajo la marca comercial Surlyn®, por ejemplo Surlyn® 1601, Surlyn® 1652 o Surlyn® 1650.

30 Con el término polipropileno modificado se hace referencia a un polipropileno que ha sido modificado por injerto en él de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo. Entre los ácidos carboxílicos insaturados utilizables aquí figuran, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Además, también son adecuados los anhídridos de ácido de estos ácidos carboxílicos insaturados. Entre ellos el más preferido es el anhídrido maleico. El grado de modificación con el ácido carbólico preferiblemente es de 0,1 a 10% en peso, siendo particularmente preferible de 0,2 a 5% en peso.

35 En general se usa un peróxido orgánico para introducir una reacción de injerto del polipropileno con el ácido carboxílico insaturado. Entre los peróxidos orgánicos utilizables para este fin figuran, por ejemplo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroilo, azobisisobutironitrilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, hidroperóxido de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3 y peróxido de di-t-butilo.

40 El polipropileno modificado usado en la presente invención es preferiblemente un producto de modificación obtenido por injerto de anhídrido maleico en un homopolímero de propileno. Son ejemplos de productos de polipropileno modificado disponibles comercialmente, que se pueden emplear adecuadamente en la presente invención, Bynel® 50E631 de DuPont, Admer® QB520A de Mitsui, y Tymor 2206 de Rohm and Haas.

45 Polibuteno, tal como se usa aquí, se refiere a homopolímeros semicristalinos de buteno-1, adecuados para la fabricación de películas coladas o sopladas. Las calidades de polibuteno que se emplean preferiblemente en la presente invención tienen un punto de fusión superior a 125°C (T_{m1}). Preferiblemente, el Índice de Fusión (190°C/2,16 kg) de resinas de polibuteno adecuadas sería de hasta 20 g/10 min, aún más preferiblemente de hasta 10 g/10 min. Polybuten-1 PB 0110M y Polybuten-1 PB, 0300M, ambos de Basell, son ejemplos de calidades comerciales adecuadas.

50 En una realización preferente, la capa exterior de la película u hoja multicapa de la presente invención comprenderá una mezcla que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% de ionómero. Más preferiblemente, en tal caso, la relación preferida entre el ionómero y el polipropileno modificado será de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en

peso de polipropileno modificado e, inversamente, de aproximadamente 90 a aproximadamente 80% en peso de ionómero para películas u hojas de un espesor mayor que 300 μm , mientras que será de aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso de polipropileno modificado e, inversamente, de aproximadamente 85 a aproximadamente 75% en peso de ionómero para películas u hojas de un espesor menor que 300 μm .

5 Más preferiblemente, en la mencionada realización, la capa exterior estará constituida esencialmente por una mezcla que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso ionómero.

10 En otra realización preferente, la capa exterior de la película u hoja multicapa de la presente invención comprenderá una mezcla que comprende de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso ionómero. Más preferiblemente, en tal caso, la cantidad de polipropileno modificado estará comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20% en peso y la de polibuteno entre aproximadamente 5 y aproximadamente 15 en peso, con el complemento hasta 100% en peso de la mencionada mezcla de ionómero.

15 El espesor de la capa exterior típicamente estará comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20% en peso del espesor de la película u hoja global, preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15%.

20 La película u hoja multicapa de la presente invención comprenderá como mínimo una capa que está directamente adherida a la capa exterior antes descrita y diseñada para formar una resistencia de unión a la capa exterior que es más fuerte que la resistencia de selladura formada en el envase final entre la capa exterior anterior y la otra hoja a la que está sellada la película u hoja. En general, por tanto, la resistencia de unión entre la anterior capa exterior y la capa a la que se adhiere directamente en la película u hoja del primer objeto es como mínimo mayor que aproximadamente 4,0 N/25,4 mm y, preferiblemente, como mínimo mayor que 6,0 N/25,4 mm.

25 Típicamente, la mencionada capa comprende una poliolefina modificada o una mezcla de una poliolefina con una poliolefina modificada, posiblemente combinada con un pequeño porcentaje de un caucho.

30 Tal como se usa aquí, el término "poliolefina" se refiere a cualquier olefina polimerizada, que puede ser lineal, ramificada, cíclica, alifática, aromática, sustituida o no sustituida. Más específicamente, están incluidos en el término poliolefina homopolímeros de olefina, copolímeros de olefina, copolímeros de una olefina y un comonómero no olefínico copolimerizable con la olefina, tal como monómeros de vinilo, sus polímeros modificados y similares. Entre los ejemplos específicos figuran homopolímero de polietileno, homopolímero de polipropileno, homopolímero de polibuteno, copolímero de etileno- α -olefina, copolímero de propileno- α -olefina, copolímero de buteno- α -olefina, copolímero de etileno-éster insaturado, copolímero de etileno-ácido insaturado (por ejemplo, copolímero de acrilato de etilo, copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-ácido acrílico, y copolímero de etileno-ácido metacrílico), resina de ionómero, polimetilpenteno, etc.

35 Tal como se usa aquí, el término "poliolefina modificada" incluye polímeros modificados preparados por copolimerización del homopolímero de la olefina o un copolímero de la olefina con un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similar, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, un éster o una sal metálica, o similar. También incluye polímeros modificados obtenidos por incorporación en el homopolímero o copolímero de la olefina, por mezcla o preferiblemente por injerto, de un ácido carboxílico insaturado, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico o similar, o un derivado del mismo tal como el anhídrido, un éster o una sal metálica o similar.

40 Preferiblemente, la capa que se adhiere directamente a la capa exterior que comprende la mezcla de polipropileno modificado, ionómero y posiblemente polibuteno, comprenderá un homopolímero o copolímero de etileno injertado con un anhídrido, tal como un LDPE o LLDPE injertado con anhídrido maleico.

45 La película u hoja multicapa de la presente invención también comprenderá preferiblemente una segunda capa exterior, resistente al mal uso, posiblemente una capa intermedia barrera para gases, y capas de enlace o adherentes, si fuera necesario, para mejorar la unión entre capas adyacentes de la película u hoja. La película u hoja puede comprender también una o varias capas que hacen masa para que la película u hoja tenga el espesor suficiente para mejorar sus propiedades mecánicas, esto es, para aumentar su resistencia a la pinchadura, aumentar su resistencia frente al mal uso, etc.

50 Para la capa exterior resistente al mal uso, las capas para hacer masa, si las hay, y las capas de enlace de la película u hoja de la presente invención se pueden hacer de cualquier tipo de resina tratable con microondas. Entre los ejemplos de resinas que se pueden emplear adecuadamente figuran poliolefinas (tales como polímeros basados en propileno o preferiblemente polímeros reticulados basados en polietileno), poliolefinas modificadas,

55

poliésteres, nailons y cualquier otro material termoplástico que no sea alterado por microondas en las condiciones de uso.

5 Sin embargo, si la película u hoja se usa como hoja de cobertura del envase de VSP, las resinas usadas deben ser también fácilmente conformables dado que la hoja de cobertura se ha de estirar y ablandar en la cúpula calentada de la máquina de VSP antes de que envuelva el producto y la hoja de fondo. Por otra parte, no existen requerimientos particularmente estrictos en el caso de que la película u hoja de la presente invención se use como hoja de fondo en el procedimiento de VSP, excepto que se requiere un cierto grado de termoconformabilidad del fondo conformado en el envase final.

10 Cuando de acuerdo con una realización preferente, la película u hoja de la presente invención se usa como hoja de fondo de un envase de VSP, la capa exterior de mal uso y/o preferiblemente la(s) capa(s) para hacer masa posiblemente presentes en la estructura pueden estar espumadas. Un espumado físico o preferiblemente químico de las capas de hacer masa de resinas de polipropileno o poliéster puede dar una hoja rígida o semirrígida con buenas propiedades mecánicas que todavía se puede termoconformar obteniéndose un soporte de fondo en forma de bandeja o de cuenco.

15 La capa barrera para gases, si está presente, generalmente incluye un material polímero con características de baja transmisión de oxígeno, tal como PVDC, EVOH, poliamidas, poliésteres o mezclas de los mismos.

20 El PVDC es cualquier copolímero de cloruro de vinilideno en el que una cantidad mayoritaria del copolímero comprende cloruro de vinilideno y una cantidad minoritaria del copolímero comprende uno o varios monómeros insaturados copolimerizables con el cloruro de vinilideno, típicamente cloruro de vinilo y acrilatos o metacrilatos de alquilo (por ejemplo, acrilato o metacrilato de metilo) y mezclas de los mismos en diferentes proporciones. Generalmente, una capa barrera de PVDC contendrá plastificantes y/o estabilizadores como es conocido en la técnica.

25 El EVOH es un producto saponificado de copolímeros de etileno-éster vinílico, generalmente copolímeros de etileno-acetato de vinilo, en el que típicamente el contenido de etileno está comprendido entre 20 y 60% en moles y el grado de saponificación generalmente es mayor que 85%, preferiblemente mayor que 95%.

30 Las poliamidas usadas como capa barrera para gases pueden ser homopoliamidas o copoliamidas. El término incluye específicamente las poliamidas o copoliamidas alifáticas comúnmente denominadas, por ejemplo, poliamida 8 (homopolímero basado en ϵ -caprolactama), poliamida 69 (homopolicondensado basado en hexametildiamina y ácido azelaico), poliamida 610 (homopolicondensado basado en hexametildiamina y ácido sebáico), poliamida 612 (homopolicondensado basado en hexametildiamina y ácido dodecanodioco), poliamida 11 (homopolímero basado en ácido 11-aminoundecanoico), poliamida 12 (homopolímero basado en ácido ω -aminododecanoico o en lauro lactama), poliamida 6/12 (copolímero de poliamida basado en ϵ -caprolactama y lauro lactama), poliamida 6/66 (copolímero de poliamida basado en ϵ -caprolactama y hexametildiamina y ácido adípico) poliamida 66/610 (copolímeros de poliamida basados en hexametildiamina, ácido adípico y ácido sebáico), modificaciones de los mismos y mezclas de los mismos. El término indicado incluye también poliamidas cristalinas o parcialmente cristalinas, aromáticas o parcialmente aromáticas.

Preferiblemente, sin embargo, la capa barrera para gases comprenderá EVOH, posiblemente mezclado con una cantidad minoritaria de una poliamida.

40 Cuando se requieren propiedades de barrera para gases, el espesor de la capa barrera para gases se seleccionará adecuadamente con el fin de proporcionar la estructura global con una velocidad de transmisión de oxígeno (evaluada conforme a ASTM D3985) de menos de $200 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{d}$ a temperatura ambiente y 0% de humedad relativa, por ejemplo, inferior a 100 o inferior a $50 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{d}$.

45 Una o varias de cualquiera de las capas de la película u hoja de la presente invención puede(n) incluir cantidades apropiadas de aditivos típicamente incluidos en películas para envases de productos alimentarios para conseguir efectos deseados, como lo conocen los expertos en la técnica. Por ejemplo, una capa puede incluir aditivos tales como agentes de deslizamiento, agentes de antibloqueo, antioxidantes, cargas, pigmentos y colorantes, estabilizadores frente a radiaciones, agentes antiestáticos, inhibidores de reticulación o agentes de intensificación de la reticulación, agentes antiturbidez, y similares, como es conocido en la técnica.

50 La película u hoja de la presente invención se obtiene por cualquier procedimiento de coextrusión adecuado, sea con molde de extrusión plano o redondo, o sea, preferiblemente, por coextrusión con colada o por soplado en caliente. Preferiblemente, para uso como hoja de cobertura de un envase de VSP, la película u hoja de la presente invención sustancialmente es no orientada, También para uso como fondo o parte de él de un envase de VSP, la película u hoja de la presente invención preferiblemente es sustancialmente no orientada. Sin embargo, las películas u hojas orientadas y endurecidas por calor pueden emplearse adecuadamente para hoja de fondo.

5 La película u hoja de la presente invención, o sólo una o varias de sus capas termoplásticas, puede ser reticulada, por ejemplo para mejorar la resistencia de la película y/o coadyuvar a evitar degradación durante las operaciones de selladura en caliente. La reticulación se puede hacer usando aditivos químicos o sometiendo las capas de la película a un tratamiento de irradiación energética, tal como un tratamiento con haz de electrones de alta energía, para inducir la reticulación entre las moléculas del material irradiado. La reticulación será necesaria en el caso de que la película u hoja se use como hoja de cobertura y se trate de aumentar la resistencia al calor de la película u hoja que se ha de poner en contacto con la cúpula caliente.

10 La película de la presente invención se puede usar también como forro y como lámina adherida a un sustrato, pudiendo usarse el sustrato/película de material compuesto como hoja de fondo en un envase de VSP. En tal caso, una lámina adherida por calor o pegadura se podría emplear para la fabricación del mencionado material compuesto a partir de la película de la invención y el sustrato seleccionado adecuadamente. Cualesquier resinas de hoja tratables con microondas, de monocapa o multicapa, sólidas o espumadas o parcialmente espumadas indicadas antes podrían ser adecuadas como sustrato. En una realización preferente se puede usar como sustrato adecuado una capa de polipropileno o poliéster sólido o parcialmente espumado.

15 Cuando la película u hoja de la presente invención se usa en una aplicación de VSP, la otra hoja del envase tendrá una superficie exterior de selladura que estaría basada en un homopolímero o copolímero de etileno. Preferiblemente, la mencionada superficie exterior de la otra hoja comprenderá un ionómero, tal como Surlyn®1702, un copolímero de etileno- α -olefina, tal como un LLDPE heterogéneo u homogéneo, un copolímero de etileno-ácido metacrílico, o un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

20 Un segundo objeto de la presente invención es un envase de VSP tratable con microondas, separable, que comprende una primera hoja que comprende una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero, y una segunda hoja que comprende una capa exterior de selladura que tiene una superficie basada en homopolímero o copolímero de etileno, en el que las mencionadas capas exteriores de selladura de las mencionadas hojas primera y segunda están selladas entre sí en una o varias zonas seleccionadas con una resistencia de selladura de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0 N/25,4 mm.

25 En una realización preferente, la primera hoja del envase separable de VSP de acuerdo con la presente invención comprenderá una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero. Más preferiblemente, en la mencionada realización la primera hoja del envase de VSP separable consistirá esencialmente en la mencionada mezcla.

30 En otra realización preferente, la primera hoja del envase de VSP separable de acuerdo con la presente invención comprenderá una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta de 100% en peso de ionómero. Más preferiblemente, también en la presente realización la primera hoja del envase VSP separable consistirá esencialmente en la mencionada mezcla.

35 Preferiblemente, en el envase de VSP de la presente invención, las capas exteriores de selladura de las hojas primera y segunda están selladas entre sí con una resistencia de selladura comprendida entre aproximadamente 2,0 y aproximadamente 4,0 N/25,4 mm y, en otra realización más preferente, comprendida entre aproximadamente 2,0 y 3,0 N/25,4 mm.

40 La hoja de fondo será rígida o semirrígida y, en el caso de que esté conformada, será también fácilmente termoconformable. Tal como se usa aquí, el término "rígido" se refiere a una hoja de material termoplástico que, cuando se mantiene horizontalmente por sólo una de las esquinas, es capaz de autosoportarse en posición sustancialmente horizontal, y que puede tolerar una cierta cuantía de fuerzas físicas, tales como presión o vacío, sin deformarse, mientras que el término "semirrígido" se refiere a una hoja de material termoplástico que, cuando se mantiene horizontalmente por sólo una de las esquinas, es capaz de autosoportarse en posición sustancialmente horizontal, pero cuya forma puede cambiar si se aplica a ella presión, vacío o alguna otra fuerza.

45 La piel de cobertura, por otra parte, necesita ser una película flexible dotada de una capacidad de estiramiento suficiente para ser usada en el procedimiento VSP.

50 Preferiblemente, la primera hoja que comprende una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de polipropileno modificado, ionómero y posiblemente polibuteno, será la capa de fondo. En tal caso, la hoja de fondo podría consistir en la película u hoja de la presente invención opcionalmente adherida como lámina a un sustrato adecuado, como se ha indicado antes, resultando una hoja rígida o semirrígida con un espesor típicamente de hasta aproximadamente 2.000 μm , preferiblemente de hasta aproximadamente 1.200 μm , que generalmente

comprende entre aproximadamente 200 y aproximadamente 750 μm .

Para la hoja de cobertura se empleará una película flexible más delgada, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 μm . La mencionada película contendrá, además de una capa exterior de selladura que posiblemente estaría sellada de forma separable a la hoja soporte de fondo, opcional y preferiblemente una capa de núcleo barrera para gases, una segunda capa exterior contra el mal uso, capas de enlace para mejorar la unión entre capas adyacentes y opcionalmente capas para hacer masa con el fin de mejorar las propiedades de la película en términos de resistencia a la pinchadura y al mal uso y capacidad de estiramiento.

El envase de VSP se puede hacer por un procedimiento VSP convencional y usando un equipo convencional de VSP, tal como una máquina Multivac® CD 6000.

La medida de la resistencia a la separación se hace como sigue: se cortan tiras de 25,4 mm de ancho y 300 mm de longitud de envases de VSP de prueba preparados a partir de hojas de cobertura y fondo seleccionadas adecuadamente, selladas juntas en un ciclo de envasado VSP (por ejemplo, usando una máquina Multivac® CD6000) en las condiciones de uso reales; las dos hojas se separan a mano hasta que la hoja de fondo se pueda fijar en la mordaza de abajo de un dinamómetro y la hoja de cobertura en la mordaza superior del dinamómetro, teniendo cuidado de que las zonas a ensayar estén en el centro de las dos mordazas y que se obtenga un tensionamiento adecuado entre las dos extremidades de la muestra fijada; luego se mide la resistencia a la separación a una velocidad de la cruceta de 200 mm/min y una distancia entre puntos de 30 mm.

El envase de VSP de acuerdo con el segundo objeto de la presente invención se puede poner en el horno de microondas, abrirlo o agujerear la hoja de cobertura, y calentarlo sin problemas. La liberación de vapor por el producto alimentario durante el tratamiento energético levantará la piel de cobertura por encima del producto creando a modo de un almohadón de vapor en torno al producto que mantiene la textura y el gusto del producto y, cuando la presión de vapor alcanza un valor umbral, se abre el envase y el vapor en exceso se elimina a través del canal que se crea entre las hojas de cobertura y de fondo del material de envasado. Al final del ciclo de cocinado, cuando el producto no genera más vapor, la película de cobertura baja hasta ponerse encima del producto sin arrugas ni plegaduras, puesto que no ha sido sobreestirada durante el ciclo de cocinado. Entonces se puede sacar el envase del horno, quitar la piel de cobertura y se puede servir el producto, si se desea, directamente sobre el soporte de fondo. No se debe tener un cuidado particular cuando se quita la piel de cobertura puesto que se ha eliminado al exterior el vapor de agua caliente durante el ciclo de cocinado. Usando la película u hoja del primer objeto de la invención se ha encontrado que el envase puede resistir tratamientos de calor más largos que los materiales de envasado asequibles comercialmente. Además, cuando se abre el envase, antes o durante el calentamiento con microondas, no se puede percibir efecto de emblanquecimiento alguno aunque se trate de hojas de fondo coloreadas.

Los ejemplos siguientes de combinaciones adecuadas de las hojas de fondo y de cobertura para envases de VSP se dan sólo para una mejor ilustración de la presente invención. Sin embargo, no debe interpretarse que son limitativos del alcance de la invención.

En las estructuras siguientes, los espesores parciales de las diversas en μm se indican entre paréntesis.

Ejemplo 1

Hoja de fondo

- Mezcla de 85% en peso de ionómero, Surlyne® 1601 de DuPont. y 15% de polipropileno modificado con anhídrido maleico, Bynel 502E631 de DuPont (o alternativamente 15% en peso de Tymor 2206 de Rohm and Haas) - Capa exterior de selladura (14).

- Copolímero de etileno modificado con caucho- α -olefina injertado con anhídrido maleico – Capa de enlace (20).

- Polietileno de baja densidad espumado, obtenido por extrusión de LDPE mezclado con un lote madre que contiene un agente de espumado químico – Capa para hacer masa (150).

- Copolímero de etileno modificado con caucho- α -olefina injertado con anhídrido maleico – Capa de enlace (10).

- Copolímero de etileno-alcohol vinílico – Capa barrera (11).

- Copolímero de etileno modificado con caucho- α -olefina injertado con anhídrido maleico - Capa de enlace (10).

- Polipropileno espumado obtenido por extrusión de polipropileno mezclado con un lote madre de agente de espumado químico- Capa para hacer masa (350).

- Polipropileno – Capa exterior resistente al mal uso (35)

Hoja piel de cobertura (reticulada a aproximadamente 200 kGy)

- Ionómero (basado en copolímero de etileno-ácido metacrílico) - Surlyn® 1702, de DuPont - Capa de selladura (6).
- Polietileno de baja densidad - Capa para hacer masa (14).
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo con 19% de VA.- Capa para hacer masa (19).
- 5 - Polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido maleico - Capa de enlace (3).
- Copolímero de etileno-alcohol vinílico - Capa barrera (8).
- Polietileno lineal da baja densidad modificado con anhídrido maleico – Capa de enlace (3).
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo con 19% de VA. - Capa para hacer masa (11).
- Polietileno de baja densidad - Capa para hacer masa (26).
- 10 - Polietileno de alta densidad - Capa exterior de resistencia al mal uso (10).

Ejemplo 2

Hoja de fondo

- Mezcla de 81% en peso de ionómero, Surlyn® 1601, de DuPont, 14% en peso de polipropileno modificado con anhídrido maleico, Bynel 50E631, de DuPont (o alternativamente 14% en peso de Tymor 2206 de Rohm and Haas), y 5% en peso de polibuteno, Polybutene-1 PB 0300M, de Basell - Capa exterior de selladura (19).
- 15 - Copolímero de etileno modificado con caucho - α -olefina injertado con anhídrido maleico - Capa de enlace (24).
- Polipropileno que contiene un pigmento negro - Capa para hacer masa (139).
- Copolímero de etileno modificado con caucho - α -olefina injertado con anhídrido maleico - Capa de enlace (11).
- Copolímero de etileno-alcohol vinílico - Capa barrera (12).
- 20 - Copolímero de etileno modificado con caucho - α -olefina injertado con anhídrido maleico - Capa de enlace (11).
- Polipropileno espumado, obtenido por extrusión de polipropileno mezclado con un lote madre de un agente de espumación químico - Capa para hacer masa (457).

Hoja piel de cobertura (reticulada a aproximadamente 200 kGy)

- Ionómero (basado en copolímero de etileno-ácido metacrílico), Surlyn® 1702, de DuPont - Capa de selladura (6).
- 25 - Polietileno de baja densidad. Capa para hacer masa (14).
- Copolímero de etileno-acetato de vinilo con 19% de VA. - Capa para hacer masa (19).
- Polietileno lineal da baja densidad modificado con anhídrido maleico - Capa de enlace (3).
- Copolímero de etileno-alcohol vinílico - Capa barrera (8).
- Polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido maleico - Capa de enlace (3).
- 30 - Copolímero de etileno-acetato de vinilo con 19% de VA. - Capa para hacer masa (11).
- Polietileno de baja densidad - Capa para hacer masa (26).
- Polietileno de alta densidad - Capa exterior resistente al mal uso (10).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película u hoja multicapa para uso en aplicaciones de VSP que tiene una capa exterior que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero, en la que el mencionado polipropileno modificado es un polipropileno que se ha modificado por injerto en él de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo.
2. La película u hoja multicapa de la reivindicación 1, en la que el polipropileno modificado es un polipropileno injertado con anhídrido maleico.
- 10 3. La película u hoja de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la capa exterior comprende una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
4. La película u hoja de la reivindicación 3, en la que la capa exterior consiste esencialmente en una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
- 15 5. La película u hoja de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la película exterior comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
- 20 6. La película u hoja multicapa de la reivindicación 1, en la que la capa que se adhiere directamente a la capa exterior comprende un homopolímero o copolímero injertado con un anhídrido, tal como LDPE o LLDPE injertado con anhídrido maleico.
7. La película u hoja multicapa de la reivindicación 6, en la que la resistencia de unión entre la capa exterior y la capa directamente adherida a ella es como mínimo mayor que aproximadamente 4,0 N/25,4 mm y, más preferiblemente, como mínimo mayor que 5,0 N/25,4 mm y, más preferiblemente, como mínimo mayor que 6,0 N/25,4 mm.
- 25 8. La película u hoja multicapa de cualquiera de las reivindicaciones precedentes que además comprende una segunda capa exterior resistente al mal uso, opcionalmente una capa barrera a gases de núcleo, una o varias capas adherentes y opcionalmente una o varias que hacen masa.
- 30 9. Un envase de VSP separable que comprende una primera hoja que comprende una capa exterior de selladura que comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, polipropileno modificado que es un polipropileno que ha sido modificado por injerto en él de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo, de 0 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero, y una segunda hoja que comprende una capa exterior de selladura que tiene una superficie basada en homopolímero o copolímero de etileno, en el que las mencionadas capas exteriores de selladura están selladas una a otra en una o varias zonas seleccionadas con una resistencia de selladura de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,0 N/25,4 mm.
- 35 10. El envase de VSP separable de la reivindicación 9, en el que la capa exterior de selladura de la primera hoja comprende una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
- 40 11. El envase de VSP separable de la reivindicación 10, en el que la capa exterior de selladura de la primera hoja consiste esencialmente en una mezcla de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
12. El envase de VSP separable de la reivindicación 9, en el que la capa exterior de selladura de la primera hoja comprende una mezcla de aproximadamente 8 a aproximadamente 30% en peso de polipropileno modificado, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso de polibuteno y el complemento hasta 100% en peso de ionómero.
- 45 13. El envase de VSP separable de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 12, en el que la mencionada primera hoja es la hoja de fondo del envase.
- 50 14. El envase de VSP separable de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 9 a 13, en el que el homopolímero o copolímero de etileno de la segunda hoja se selecciona entre el grupo constituido por copolímeros de etileno- α -olefina, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, y ionómeros.