

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 967**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08 (2006.01)
B29C 55/26 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
B29K 77/00 (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)
B29L 23/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2009 E 09729025 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2261023**

54 Título: **Tubo de poliamida multicapa para el envasado de alimentos**

30 Prioridad:

31.03.2008 JP 2008090171

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

07.02.2014

73 Titular/es:

**GUNZE LIMITED (100.0%)
1, Zeze Aono-cho
Ayabe-shi, Kyoto 623-8511, JP**

72 Inventor/es:

**KURIU, HIROKI y
YABUTA, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 441 967 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

Tubo de poliamida multicapa para el envasado de alimentos.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos que presenta una adherencia excelente a los alimentos envasados.

10 En los tubos a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos, se utilizan generalmente resinas a base de poliolefinas como capa que está en contacto con los alimentos envasados, tales como la carne preparada. Se dispone de un procedimiento en el que se aplica un tratamiento corona o similar a la superficie de la capa que está en contacto con el alimento envasado para mejorar la adherencia a los alimentos envasados (por ejemplo, documentos de patente 1 a 3).

15 Dicha técnica permite obtener un tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos que está libre de bloqueo entre las superficies interiores del mismo inmediatamente después de la producción de la película, y libre de problemas de abertura. Sin embargo, dependiendo de las condiciones en las que el tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos se almacena antes de utilizarse, el bloqueo entre las superficies internas del mismo se puede producir para disminuir notablemente las propiedades de abertura. En particular, si un material de envasado con una alta relación de contracción a baja temperatura se enrolla alrededor de un tubo de papel inmediatamente después de ser producido, el enrollamiento se tensa a medida que pasa el tiempo. Esto provoca el bloqueo entre las superficies internas del tubo multicapa debido a la tensión que se genera.

25 Documento de patente 1: publicación de patente japonesa no examinada nº 1989-64845

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa no examinada nº 1990-135230

Documento de patente 3: publicación de patente japonesa no examinada nº 1999-155473

30 Uno de los principales objetivos de la presente invención es proporcionar un tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos en el que la superficie de la capa que está en contacto con la carne preparada o alimentos similares envasados en el tubo multicapa está libre de bloqueo y tiene una excelente adherencia a los alimentos envasados.

35 En el contexto de la presente invención se ha descubierto que el objetivo anterior se puede conseguir añadiendo una resina a base de polipropileno que presenta una temperatura predeterminada de distorsión térmica y un punto de reblandecimiento Vicat, o un polietileno lineal de baja densidad que presenta una densidad predeterminada a la capa que está en contacto con el alimento envasado. La presente invención se ha realizado a partir de estudios adicionales basados en el presente descubrimiento.

La presente invención proporciona los tubos a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos descritos a continuación y un procedimiento para la producción de dichos tubos multicapa.

45 Punto 1. Un tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos que comprende una capa (A), una capa (B) y una capa (C); presentando el tubo a base de poliamida multicapa una relación de contracción a baja temperatura de 2 a 10%, y presentando unas propiedades de contracción térmica y unas propiedades de barrera de gas;

50 la capa (A) que contiene una resina a base de poliamida;

la capa (B) que contiene una resina a base de poliolefina; y

la capa (C) que entra en contacto con los alimentos envasados,

55 siendo la capa (C) una capa (C-1) que contiene una resina a base de polipropileno que presenta una temperatura de distorsión térmica (ISO 75B-1 o ISO 75B-2) no inferior a 60°C y un punto de reblandecimiento Vicat no inferior a 120°C, y que presenta una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m; o

60 siendo la capa (C) una capa (C-2) que contiene un polietileno lineal de baja densidad que presenta una densidad no inferior a 0,92 g/cm³ pero inferior a 0,95 g/cm³, y que presenta una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m.

65 Punto 2. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según el punto 1, en el que la resina a base de poliamida contenida en la capa (A) es al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por 6-nilón, 66-nilón, 11-nilón, 12-nilón, 610-nilón, 6T-nilón, nilón aromático cristalino, nilón aromático amorfo, copolímeros

de 6-nilón y 66-nilón, copolímeros de copolímeros de 6-nilón y 12-nilón, copolímeros de 6-nilón y 11-nilón y copolímeros de 6-nilón y 6T-nilón.

5 Punto 3. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según el punto 1 o 2, en el que la resina a base de poliolefinas contenida en la capa (B) es al menos un elemento seleccionado de entre el grupo formado por poliolefinas modificadas por anhídrido maleico, resinas de ionómeros, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, y copolímeros de etileno-ácido metacrílico.

10 Punto 4. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que la resina a base de polipropileno de la capa (C-1) presenta una temperatura de distorsión térmica (ISO 75B-1 o ISO 75B-2) de 60 a 120^o, y un punto de reblandecimiento Vicat de 120 a 160^oC.

15 Punto 5. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el polietileno de baja densidad lineal contenido en la capa (C-2) es un polímero obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno.

20 Punto 6. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de los puntos 1 a 5, que presenta un espesor de película total de 30 y 80 μm .

Punto 7. Procedimiento para producir el tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos del punto 1, que comprende las etapas siguientes:

25 (i) coextrudir de manera cilíndrica las composiciones de materiales (A), (B) y (C) para proporcionar un tubo que presenta las capas (A), (B) y (C), respectivamente;

(ii) estirar biaxialmente el tubo obtenido en la etapa (i);

30 (iii) aplicar un tratamiento de recocido al tubo estirado en la etapa (ii); y

(iv) aplicar un tratamiento corona al tubo después del tratamiento de recocido.

La presente invención se explica con mayor detalle a continuación.

35 1. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos

40 El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención comprende una capa (A), una capa (B) y una capa (C) como se describe a continuación. El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención presenta una relación de contracción a baja temperatura de 2 a 10%, y presenta unas propiedades de contracción térmica y unas propiedades de barrera de gas. La estructura de cada capa se describe con mayor detalle a continuación.

1.1 Capa (A)

45 La capa (A) que contiene los componentes descritos a continuación puede formarse en la cara exterior (la cara que no está en contacto con el alimento envasado) del tubo multicapa de la presente invención. Al proporcionar la capa (A), una excelente resistencia de la película, una capacidad de estirado durante la producción de la película, unas propiedades de contracción por calor y unas propiedades de barrera de gas se pueden proporcionar al tubo multicapa de la presente invención.

50 La capa (A) del tubo multicapa de la presente invención se compone esencialmente de resina(s) a base de poliamida. Los ejemplos preferidos de las mismas son las poliamidas obtenidas por policondensación de ω -aminoácidos, polimerización por condensación conjunta de diamina con ácido dicarboxílico, o similares. Más específicamente, 6-nilón, 66-nilón, 11-nilón, 12-nilón, 610-nilón, 6T-nilón, poliamidas aromáticas cristalinas (las obtenidas en una reacción de policondensación de diamina aromática con ácido dicarboxílico o su derivado, tales como polimetaxileno adipamida (MXD-nilón) y nilones aromáticos cristalinos similares), poliamidas aromáticas amorfas (las obtenidas en una reacción de policondensación de diamina alifática con ácido dicarboxílico o sus copolímeros derivados, tales como nilón amorfo), copolímeros de 6-nilón y 66-nilón, copolímeros de 6-nilón y 12-nilón, copolímeros de 6-nilón y 11-nilón, copolímeros de 6-nilón y 6T-nilón, etc. Estas resinas de poliamida se pueden utilizar solas o en combinación de dos o más. Entre éstos se prefieren, 6-nilón, y copolímero de 6-nilón y 66-nilón.

65 Dichas combinaciones de las resinas a base de poliamida se puede obtener añadiendo una poliamida aromática cristalina a 6-nilón, o a copolímeros de 6-nilón y 66-nilón descritos anteriormente. En este caso, como poliamida aromática cristalina resulta preferido el MX nilón (por ejemplo, S-6007 (denominación de calidad), viscosidad relativa de 2,7, fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.). El contenido de la poliamida aromática cristalina con

respecto al peso total de resinas que compone la capa (A) es preferentemente de aproximadamente 5 a 50% en peso, y más preferentemente de aproximadamente 20 a 40% en peso.

En el tubo multicapa de la presente invención, la capa (A) puede comprender al menos una de las resinas a base de poliamida anteriormente mencionadas. Sin embargo, si es necesario, pueden añadirse aditivos inorgánicos u orgánicos en un grado tal que no influya negativamente en el efecto de la invención. Los ejemplos de dichos aditivos incluyen agentes antibloqueo, agentes de nucleación, repelentes, antioxidantes, estabilizantes térmicos y jabón metálico. Por ejemplo, cuando es necesario un agente antibloqueo, se puede añadir sílice, talco, caolín o similares en una proporción de aproximadamente 100 a 50.000 ppm.

1.2 Capa (B)

En la presente invención, la capa (B) se forma para adherir la capa (A) a una capa (C) descrita a continuación. Una resina de poliolefina puede utilizarse para formar la capa (B) del tubo multicapa de la presente invención. Sus ejemplos incluyen polietilenos de baja densidad (LDPE), polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), polipropilenos, y modificaciones de los mismos. Los ejemplos de modificaciones utilizables incluyen poliolefinas modificadas por ácido, y son preferibles las poliolefinas modificadas por anhídrido maleico. Los ejemplos específicos incluyen LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico y polietilenos modificados anhídrido maleico similares, y polipropilenos modificados con injerto de anhídrido maleico y polipropilenos modificados con anhídrido maleico.

Por otra parte, resinas de ionómeros, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico o similares pueden utilizarse como resina de poliolefinas para la composición de la capa (B).

Entre éstos, polietileno modificado con anhídrido maleico, polipropileno modificado con anhídrido maleico y poliolefinas modificadas con ácido similares resultan preferidos como resina utilizada para formar la capa (B). Estas resinas a base de poliolefinas pueden utilizarse solas o en una combinación de dos o más.

La capa (B) en el tubo multicapa de la presente invención puede comprender la resina a base de poliolefina anteriormente mencionada, sin embargo, en la medida en que no influya negativamente en el efecto de la invención, se pueden añadir si es necesario aditivos inorgánicos u orgánicos, tales como un pigmento, un colorante, un antioxidante y un estabilizante térmico.

1.3 Capa (C)

En el tubo multicapa de la presente invención, la capa (C) está en contacto con los alimentos envasados, tales como alimentos preparados.

Un ejemplo de la capa (C) es una capa (C-1) que contiene una resina a base de polipropileno que presenta una temperatura de distorsión térmica (ISO 75B-1 o ISO 75B-2) no inferior a 60°C, un punto de reblandecimiento Vicat no inferior a 120°C, y una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m, o una capa (C-2) que contiene un polietileno de baja densidad lineal que presenta una densidad no inferior a 0,92 g/cm³ pero inferior a 0,95 g/cm³, y una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m.

Cada capa se explica con mayor detalle a continuación.

1.3.1 Capa (C-1)

Capa (C-1) está formada por una resina a base de polipropileno que presenta una temperatura de distorsión térmica definida por la ISO 75B-1 o ISO 75B-2 no inferior a 60°C, preferentemente de 60 a 120°C, y más preferentemente de 70 a 100°C, y que presenta un punto de reblandecimiento Vicat no inferior a 120°C, preferentemente de 120 a 160°C, y más preferentemente 125 a 155°C.

En la presente invención, el punto de reblandecimiento Vicat es un valor medido según la definición de la norma ISO 306 (A50 (50°C/h, 10 N)).

La viscosidad en estado fundido (MFR) de la resina de polipropileno medida según la norma ISO 1133 es preferentemente de aproximadamente 0,5 a 20 g/10 min., más preferentemente de aproximadamente 2 a 10 g/10 min., y aún más preferentemente de aproximadamente 4 a 8 g/10 min.

La utilización de una resina de este tipo de polipropileno permite obtener un tubo multicapa que comprende una capa (C-1) que tiene una excelente resistencia al bloqueo, transparencia, capacidad de estiramiento y similares.

Una resina de a base de polipropileno que cumple la temperatura de distorsión por calor y el punto de reblandecimiento Vicat anteriormente mencionados puede seleccionarse adecuadamente de entre resinas conocidas, homopolipropilenos, polipropilenos copolimerizados al azar, polipropilenos de bloque copolimerizados y

similares. Entre éstos se prefieren, los polipropilenos copolimerizados al azar, polipropilenos de bloque copolimerizados.

5 Los ejemplos de polipropilenos copolimerizados al azar incluyen copolímeros al azar de polietileno y polipropileno en los cuales el resto de propileno y el resto de etileno están alineados al azar para formar un copolímero.

Estas resinas de polipropileno están comercializadas con denominaciones comerciales tales como RD735CF (fabricada por Borealis AG, Clyrell RC1601 (fabricada por LyondellBasell Industries), Moplen RP215M (fabricada por LyondellBasell Industries), y similares.

10 En el tubo multicapa de la presente invención, la capa (C-1) puede comprender una resina a base de polipropileno. Sin embargo, se pueden añadir aditivos inorgánicos u orgánicos, si es necesario, en la medida en que no influyan negativamente en el efecto de la presente invención. Los ejemplos de aditivos utilizables incluyen agentes antibloqueo (sílice, talco, caolín, etc.), agentes de deslizamiento, ceras de polietileno, antioxidantes, 15 estabilizadores térmicos, y colorantes y pigmentos para la coloración. Pueden añadirse aditivos apropiados en función de la necesidad. No existe ninguna limitación a la cantidad de los aditivos añadidos, siempre que no influya negativamente en el efecto de la presente invención; sin embargo, por ejemplo, resulta preferida de aproximadamente 100 a 50.000 ppm.

20 1.3.2 Capa (C-2)

La capa (C-2) comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad no inferior a 0,92 g/cm³ pero inferior a 0,95 g/cm³, preferentemente 0,92 a 0,93 g/cm³, y más preferentemente 0,925 a 0,93 g/cm³. Un ejemplo particularmente preferido de un polietileno lineal de baja densidad es LLDPE metaloceno que presenta una 25 densidad preferentemente de aproximadamente 0,92 a 0,93 g/cm³, y más preferentemente de aproximadamente 0,92 a 0,925 g/cm³.

En la presente invención, la densidad se mide según la norma ISO 1183-1 procedimiento A.

30 Al fijar la densidad de LLDPE dentro del intervalo mencionado anteriormente, se puede obtener un tubo multicapa que tiene una excelente resistencia al bloqueo, transparencia, capacidad de estiramiento y similares.

En la presente memoria, el término LLDPE metaloceno significa un LLDPE obtenido por polimerización con un catalizador de metaloceno (catalizador de una sola zona). Los ejemplos específicos de catalizadores de metaloceno 35 incluyen dicloruro de bis (ferroceno[2,3]inden-1-il)dimetilsilileno circonio, dicloruro de rac-(ferroceno[2,3]inden-1-il) dimetilsilileno(tetrametilciclopentadienil) circonio, dicloruro de rac-(ferroceno[2,3]inden-1-il)dimetilsilileno (ciclopentadienil) circonio, dicloruro de rac-(ferroceno[2,3]inden-1-il)dimetilsilileno(2-metilinden-1-il) hafnio, dicloruro de rac-(ferroceno[2,3]inden-1-il)dimetilsilileno(fluoren-9-il) circonio, dicloruro de rac-(ferroceno[2,3]inden-1-il)dimetilsilileno (amida de *t*-butilo) circonio, dicloruro de rac-(4-ferrocenilferroceno[2,3]ciclopentadienil)dimetilsilileno 40 (tetrametilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis (4-ferrocenilferroceno[2,3]ciclopentadienil)dimetilsilileno circonio, dicloruro de bis (9-ferrocenilfluorenil) titanio y similares.

Por conveniencia, los LLDPE polimerizados con un catalizador de metaloceno están comercializados con denominaciones comerciales tales como Eceed 1023CA (fabricado por Exxon Mobil Chemical Company), Evolve 45 SP2510 (fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.) y similares.

La capa (C-2) puede formarse añadiendo aditivos inorgánicos u orgánicos al LLDPE. Los ejemplos de aditivos utilizables incluyen agentes antibloqueo (sílice, talco, caolín, etc.), agentes de deslizamiento, ceras de polietileno, 50 antioxidantes, estabilizantes térmicos, y colorantes y pigmentos para coloración. Pueden añadirse aditivos apropiados dependiendo de la necesidad. No existe ninguna limitación a la cantidad añadida, siempre y cuando no influya negativamente en el efecto de la presente invención, sin embargo, la cantidad preferible es, por ejemplo, de aproximadamente 100 a 50.000 ppm.

60 Cuando se envasa carne preparada y similares con el tubo multicapa de la presente invención, el tubo multicapa de la presente invención presenta una resistencia al bloqueo satisfactoria en las superficies tanto de la capa (C-1) como de la capa (C-2), incluso sin aplicar un agente antibloqueo. Sin embargo, un agente antibloqueo, tales como almidón de maíz o almidón, se puede aplicar a las superficies de la capa (C) si es necesario.

60 1.4 Otras Capas

Además de las tres capas descritas anteriormente, el tubo multicapa de la presente invención puede comprender además unas capas adicionales. Los ejemplos de otras capas aparte de las tres capas mencionadas anteriormente 65 (en adelante dicha capa pueden mencionarse como capa (X)) incluyen capas formadas de una resina de tereftalato de polietileno, producto de saponificación de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (resina EVOH), una resina de polipropileno, una resina de tereftalato de polibutireno, etc.

Alternativamente, el tubo multicapa puede estructurarse de manera que presente cuatro o más capas combinando las tres capas mencionadas anteriormente. Los ejemplos específicos de una estructura de este tipo son capa (A) / capa (B) / capa (A) / capa (B) / capa (C); capa (A) / capa (B) / capa (C) / capa (C); capa (A) / capa (A) / capa (B) / capa (C); capa (A) / capa (B) / capa (A) / capa (B) / capa (C) / capa (C); etc. Por ejemplo, cuando el tubo multicapa presenta la estructura de capa (A) / capa (B) / Capa (A) / capa (B) / capa (C), las dos capas (A) pueden tener los mismos o diferentes constituyentes. Cuando se utiliza otra estructura aparte de las descritas anteriormente, los constituyentes de cada capa se pueden seleccionar adecuadamente, siempre y cuando el efecto de la invención no resulte influido negativamente.

Un ejemplo de otra forma de realización preferida de la presente invención presenta la estructura de capa (A) / capa (B) / capa (A) / capa (B) / capa (C), en el que, por ejemplo, la capa (A) está formada por un homopolímero de 6-nilón (espesor de la película: 15 µm), la capa (B) está formada LLDPE modificado por un injerto de anhídrido maleico (espesor de la película: 5 µm), y la capa (C-1) está formada por una resina de polipropileno (espesor de la película: 15 µm); o la capa (A) está formada por un copolímero de 6-nilón y 66-nilón (espesor de la película: 15 µm), la capa (B) está formada por LLDPE modificado por un injerto de anhídrido maleico (espesor de la película: 5 µm), y la capa (C-2) está formada por un LLDPE (espesor de la película: 15 µm); etc.

Además puede proporcionarse otra capa aparte de las capas (A) a (C) (capa (X)) entre la capa (B) y la capa (C). Por ejemplo, la capa (X) puede estar formada por un polipropileno copolimerizado al azar (espesor de la película: 5 a 15 µm). El espesor de la capa (X) puede seleccionarse adecuadamente dependiendo de los espesores de las capas (A) y (B) y del espesor total de la película del tubo multicapa.

El espesor total de la película del tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención que tiene la estructura de capas antes mencionada no está particularmente limitado y puede seleccionarse adecuadamente según la aplicación. El espesor total de la película del mismo es generalmente de alrededor de 30 a 80 µm.

La capa (A) presenta un espesor de película generalmente de aproximadamente 5 a 50 µm, preferentemente de aproximadamente 10 a 50 µm, y más preferentemente de aproximadamente 5 a 40 µm. La capa (B) presenta un espesor de película generalmente de aproximadamente 2 a 15 µm, y preferentemente de aproximadamente 3 a 10 µm. Cuando se utiliza la capa (C-1) para la capa (C), el espesor de la misma es generalmente de aproximadamente 2 a 50 µm, y preferentemente de aproximadamente 3 a 40 µm, y cuando la capa (C-2) se utiliza para la capa (C), el espesor de la misma es generalmente de aproximadamente 10 a 50 µm, y preferentemente de aproximadamente 10 a 40 µm.

La relación del espesor de la película de cada capa (capa (A) / capa (B) / capa (C)) es generalmente de aproximadamente 40/20/40 a 50/5/45 (%), preferentemente de aproximadamente 40/20/40 a 49/6/45 (%) y más preferentemente de aproximadamente 40/20/40 a 47/10/43 (%).

2. Procedimiento de producción

La presente invención también proporciona un procedimiento para producir un tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos. El procedimiento para producir un tubo multicapa de la presente invención comprende las siguientes etapas:

- (i) coextrudir de manera cilíndrica las composiciones de material (A), (B) y (C) para proporcionar un tubo que tiene capas (A), (B) y (C), respectivamente;
- (ii) estirar biaxialmente el tubo obtenido en la etapa (i);
- (iii) aplicar un tratamiento de recocido al tubo dibujado en la etapa (ii); y
- (iv) aplicar un tratamiento corona al tubo después del tratamiento de recocido.

Los constituyentes específicos de las composiciones de material (A), (B) y (C), respectivamente, que forman la capa (A), la capa (B) y la capa (C) son los mismos que los descritos anteriormente.

El procedimiento para producir un tubo multicapa de la presente invención se explica a continuación haciendo referencia a la figura 1, que ilustra esquemáticamente el procedimiento de producción como ejemplo.

En la figura 1, el número de referencia 1 representa un tubo a base de poliamida multicapa formado por un procedimiento de doble burbuja. El procedimiento de doble burbuja es una técnica en la que las composiciones de material (A) a (C) se coextruden forma cilíndrica utilizando un molde circular. Las películas coextrudidas se someten a una etapa de estirado biaxial (primer burbujeo) soplando aire en su interior, y a continuación se pliegan utilizando rodillos de presión. Después, las películas se expanden suministrando aire en su interior otra vez (segundo burbujeo), y a continuación se someten a un tratamiento de recocido en estado expandido.

La temperatura de recocido es preferentemente tal que la temperatura de la superficie del tubo en la proximidad de la salida del recocido (en la zona de aproximadamente 5 a 25 cm de distancia de la salida de recocido) es superior a 50°C pero menos de 180°C. Por ejemplo, la temperatura de recocido es preferentemente de aproximadamente 55 a 160°C, más preferentemente de aproximadamente 55 a 140°C, y aún más preferentemente de aproximadamente 55 a 130°C. Al calentar el tubo con un calentador o similar de tal de manera que la temperatura de la superficie del tubo en el área predeterminada lejos de la salida del recocido está comprendida en el intervalo mencionado anteriormente, el efecto de la invención es aún mayor. Una temperatura de recocido que es inferior a 50°C hace insuficiente el recocido, dando como resultado una tendencia a disminuir la resistencia al bloqueo y propiedades de contracción a baja temperatura. Una temperatura de recocido superior a 180°C hace excesivo el tratamiento de recocido, dando como resultado una tendencia a reducir las propiedades de contracción a alta temperatura y evitar que el tubo resultante fije de manera satisfactoria el contenido mantenido en el mismo. El tubo a base de poliamida multicapa obtenido de este modo se puede enrollar continuamente mientras se aplica un tratamiento corona. Alternativamente, el tratamiento corona puede aplicarse después de enrollar el tubo a base de poliamida multicapa resultante.

En la figura 1, el número de referencia 3 representa un rodillo de guiado para guiar un tubo multicapa 1. Cada uno de 4, 4' y 5,5' es un par de rodillos de presión. Entre los rodillos 4,4' y 5,5', el aire u otro gas que se ha introducido en el tubo multicapa 1 se mantiene de una manera hermética de modo que el tubo multicapa 1 se mantiene totalmente expandido.

Una descarga de corona se aplica al tubo multicapa 1 con la condición anteriormente mencionada desde la cara exterior hacia la interior del tubo. Un aparato A para su utilización en la descarga corona puede ser uno conocido.

El aparato A mostrado en la figura 1 está provisto de dos pares de elementos de descarga en corona. El elemento de descarga en corona superior comprende un rodillo 6 con electrodo de descarga en corona y un rodillo con contraelectrodo 6' correspondiente al rodillo 6 con electrodo de descarga en corona. El elemento de descarga en corona inferior comprende un rodillo 7 con electrodo de descarga en corona y un contraelectrodo del rodillo 7' correspondiente al rodillo con electrodo de descarga en corona 7. El rodillo de presión 4, y los rodillos 6, 6', 7 y 7' son accionados por un motor (no representado) mediante una transmisión (no representada), y el rodillo de presión 5 es impulsado por el motor anteriormente mencionado (no representado) mediante otra transmisión (no representada).

El mecanismo de descarga en corona para los rodillos 6 y 7 con electrodos de descarga en corona está representado en la figura. El hueco entre los electrodos, es decir, el espacio entre el rodillo 6 o 7 con electrodo de descarga en corona y el rodillo 6' o 7' con contraelectrodo correspondiente, puede ajustarse adecuadamente haciendo móvil uno de los electrodos (electrodo de descarga o contraelectrodo). Basándose en el hueco predeterminado entre los electrodos, las superficies internas del tubo multicapa 1 no estarán en contacto entre sí debido a que el aire en el interior del tubo multicapa 1 al menos en el tiempo en que se aplica la descarga de corona. Si se aplica el tratamiento corona con las superficies internas del tubo multicapa en contacto una con la otra, el efecto de la descarga de corona no puede alcanzar la superficie de la capa más externa (C). Por lo tanto, es necesario evitar que las superficies internas del tubo multicapa 1 estén en contacto entre sí durante el tratamiento de descarga en corona. El tratamiento corona se aplica en la dirección de los rodillos 6 y 7 con electrodos de descarga en corona hacia los rodillos 6' y 7' correspondientes con contraelectrodos. Más específicamente, la descarga en corona se lleva a cabo desde el exterior del tubo multicapa 1 hacia el interior del mismo, de modo que la corriente de descarga es conducida desde el exterior del tubo de película multicapa al exterior opuesto del tubo multicapa de película por el interior del mismo.

Al aplicar una descarga en corona, aumenta la tensión de humectación en la superficie de la resina de polipropileno de la capa de tubo multicapa (C). Cuando se aplica el tratamiento corona utilizando solamente un electrodo de descarga, el tratamiento se aplica desde solo una superficie, dando como resultado un tratamiento desigual. Por lo tanto, es preferible que se aplique el tratamiento corona utilizando dos o más electrodos de descarga, y disponiendo los electrodos de descarga externa y simétricamente con el tubo multicapa entre los mismos, de manera que el tratamiento corona se puede aplicar desde ambos lados. Esta estructura representa una forma de realización preferida de la presente invención.

La intensidad del tratamiento corona se puede seleccionar adecuadamente dependiendo del tipo de tubo multicapa, la velocidad de alimentación, el espesor del tubo multicapa, el diámetro del tubo multicapa, etc. La fuerza obtenida al aplicar el tratamiento corona puede estar comprendida dentro de un amplio intervalo. La intensidad del tratamiento corona puede seleccionarse adecuadamente de manera que la capa (C) presente una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m. La tensión de humectación superficial de la superficie de la capa (C) es más preferentemente no inferior a 37 mN/m, y aún más preferentemente de 40 a 50 mN/m.

El procedimiento para el tratamiento corona no se limita a la utilización del aparato representado en la figura 1, y varios otros procedimientos son aplicables. Por ejemplo, la figura 1 representa un aparato que comprende dos pares de rodillos con electrodos de descarga en corona y rodillos con contraelectrodos, es decir, 6,6' y 7,7'; sin embargo,

también puede utilizarse un aparato que comprende unos rodillos 12 y 13 con electrodos de descarga en corona y los rodillos 12' y 13' con los contraelectrodos correspondientes, que están dispuestos perpendiculares a los rodillos 6, 7 con electrodos de descarga en corona, como se muestra en la figura 2. Esta disposición permite aplicar el tratamiento corona en cuatro direcciones, es decir, de los rodillos 6, 7, 12 y 13 con electrodos de descarga en corona hacia los rodillos 6', 7', 12' y 13' con contraelectrodos.

Por otra parte, si es necesario se puede aplicar un agente antibloqueo. Los procedimientos descritos en el documento 1 de patente mencionado anteriormente se pueden utilizar como procedimiento para aplicar el agente antibloqueo en la presente invención.

En el ejemplo anterior, se utiliza aire para expandir el cuerpo de tubo; sin embargo, el efecto del tratamiento corona a veces se puede aumentar utilizando gas nitrógeno, dióxido de carbono, un gas inerte o similares. Por lo tanto, un gas distinto del aire puede utilizarse adecuadamente. En el ejemplo descrito anteriormente, el cuerpo de tubo se desplaza desde la parte superior a la parte inferior en la figura. Sin embargo, el procedimiento mostrado en la figura 1 puede llevarse a cabo de tal manera que el cuerpo de tubo se desplaza desde la parte inferior hacia la parte superior del aparato, o el cuerpo del tubo puede desplazarse en la dirección transversal. La dirección de desplazamiento del cuerpo del tubo no está particularmente limitada y puede diseñarse de manera adecuada para facilitar la aplicación del tratamiento.

El tubo a base de poliamida multicapa para envasado de alimentos de la presente invención preparado de este modo tiene las siguientes propiedades físicas excelentes.

(a) Resistencia al bloqueo (propiedades de abertura)

El tubo a base de poliamida multicapa para envasado de alimentos de la presente invención presenta resistencia al bloqueo (propiedades de abertura), medida por el procedimiento descrito en los ejemplos de la presente invención a continuación, que es menor de 50 (g/15 mm de anchura), y preferentemente de aproximadamente 0 a 40 (g/15 mm de anchura). El tubo multicapa de la presente invención está libre de bloqueo entre las superficies interiores del mismo, incluso cuando el tubo multicapa se enrolla en un rodillo y se almacena inmediatamente después de producir la película.

(b) Adherencia a la carne:

El tubo a base de poliamida multicapa para envasado de alimentos de la presente invención tiene preferentemente una adherencia medida según el procedimiento descrito en los ejemplos descritos a continuación en un grado tal que la carne preparada o contenido similar envasado en el mismo se adhiera al tubo multicapa cuando se intenta despegar sólo el tubo multicapa.

Si el tubo multicapa tiene una gran adherencia a la carne después de aplicar un tratamiento térmico en la producción de la carne preparada o similar, la capa (C) del tubo multicapa se adherirá estrechamente a la carne de manera que el goteo de los jugos de la carne puede suprimirse. Los jugos de la carne entre la capa (C) y la carne preparada hacen que el contenido del tubo se eche a perder fácilmente. Por otra parte, los jugos de la carne gotean cuando se abre el tubo, lo que afecta negativamente a la apariencia del mismo. Si un tubo multicapa presenta una mala adherencia a la carne, el tubo multicapa tiende a separarse de la carne en la parte de corte cuando se corta. A los consumidores les desagrada este tipo de productos, por lo tanto, es preferible que el tubo multicapa presente una excelente adherencia a la carne.

(c) Humectabilidad en la superficie

El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención presenta una humectabilidad en la superficie, cuando se mide según el procedimiento descrito en los ejemplos descritos a continuación, de tal manera que la capa (C) tiene una tensión de humectación en la superficie no inferior a 35 mN/m, preferentemente no inferior a 37 mN/m, y más preferentemente de aproximadamente 40 a 50 mN/m. Cuando la humectabilidad en la superficie está comprendida en los intervalos anteriores, la compatibilidad de la carne preparada con la superficie interior del tubo multicapa puede mejorarse, lo que representa una mejor adherencia de la carne a la superficie interna del tubo multicapa.

(d) Propiedades de contracción a alta temperatura

El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención presenta unas propiedades de contracción a alta temperatura, cuando se miden según el procedimiento descrito en los ejemplos descritos a continuación, de manera que la relación de contracción no sea inferior al 3%, y preferentemente de aproximadamente 10 a 25%.

En la presente memoria, la expresión "la relación de contracción no es inferior al 3%" indica que la relación de contracción no es inferior al 3% tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Las propiedades de contracción a alta temperatura indican las propiedades denominadas de contracción térmica de una película. Cuando las propiedades de contracción a alta temperatura están comprendidas del intervalo anterior, pueden conseguirse los siguientes efectos. En primer lugar, el tubo multicapa se contraerá para mantener el contenido herméticamente cuando se aplique el tratamiento térmico de manera que se consigue un ajuste hermético. En segundo lugar, el contenido se adhiere íntimamente al tubo multicapa sin ningún espacio entre ellos.

(e) Propiedades de contracción a baja temperatura

El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención tiene propiedades de contracción a baja temperatura, cuando se miden según el procedimiento descrito en los ejemplos descritos a continuación, de manera que la relación de contracción es de 2 a 10%, y preferentemente de aproximadamente 2 a 5 %.

En la presente memoria, la expresión "la relación de contracción es de 2 a 10%" indica que la relación de contracción medida según el procedimiento descrito en los ejemplos descritos a continuación está comprendida en el intervalo de "2 a 10%", tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal .

Los tubos multicapa termorretráctiles se encogen a veces debido a la temperatura a la que se almacenan o distribuyen. La relación de contracción a baja temperatura tiene por objeto evaluar las características del tubo multicapa de la presente invención que se refieren a la contracción natural aparte del proceso de contracción. Como tal, cuanto menor sea el valor, mejor, ya que la relación de contracción a baja temperatura indica la cantidad de contracción no deseada.

Los ejemplos de alimentos para los que se puede utilizar el tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención incluyen jamón, salchichas, tocino y productos cárnicos preparados similares; productos preparados de la pesca; kamaboko (pasta de pescado hervido), chikuwa (rollo tubular de pasta de pescado al horno) y al igual que los productos preparados de pasta de pescado, etc. Los ejemplos de las formas de materiales de envasado incluyen envolturas, materiales de tipo bolsa, etc.

El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención puede evitar el fenómeno de la contracción natural del tubo multicapa (contracción a temperaturas ordinarias) y hacer que la envoltura del producto (el tubo multicapa) en un rollo para llegar a ser demasiado hermética a lo largo del tiempo, de tal manera que la tensión resultante produce un bloqueo entre las superficies internas del tubo multicapa.

El tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos de la presente invención tiene una excelente resistencia al bloqueo, humectabilidad de la superficie, y propiedades de contracción a alta temperatura en la capa (C) que está en contacto con los alimentos envasados. Debido a que el tubo a base de poliamida multicapa de la presente invención tiene una excelente adherencia a los productos alimenticios (por ejemplo, carne preparada), el goteo de los jugos de la carne envasada se puede evitar, reduciendo el riesgo de que la carne envasada se eche a perder. Esto también evita que el tubo multicapa se separe de la carne preparada cuando se corta.

La figura 1 ilustra esquemáticamente una forma de realización del aparato de tratamiento corona.

La figura 2 ilustra esquemáticamente la parte de descarga del aparato de tratamiento corona.

La presente invención se explica con detalle a continuación haciendo referencia a los Ejemplos comparativos y Ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a estos Ejemplos.

En los Ejemplos y Ejemplos comparativos, la temperatura de deformación térmica se mide según la norma ISO 75B-1 o ISO 75B-2, el punto de reblandecimiento Vicat se mide según la norma ISO 306 (A50 (50 °C/h, 10 N), la densidad se mide según la norma ISO 1183-1 método A, y el MFR se mide según la norma ISO 1133.

Ejemplo 1-1

Se utilizaron las siguientes capas para las capas (A) a (C-1).

Capa (A): copolímero de 6-nilón y 66-nilón (UBENYLON 5033FDX57 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricada por Ube Industries, Ltd.).

Capa (B) (capa adhesiva): resina de poliolefina modificada que comprende un copolímero modificado obtenido copolimerizando por injerto propileno con anhídrido maleico (Admer QF551E (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Mitsui Chemicals Europe GmbH).

Capa (C-1): polipropileno copolimerizado al azar (RD735CF (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 76 °C, punto de reblandecimiento Vicat: 132 °C, MFR: 6,0 g/10 min, fabricado por Borealis AG).

Se añadió un agente anti-bloqueo (sílice, 8.000 ppm) a la capa (C-1).

5 Los materiales mencionados anteriormente se extruyeron conjuntamente utilizando un molde circular para obtener un tubo de tres capas, y el tubo de tres capas se sometió a estiramiento biaxial, seguido de un tratamiento de recocido de manera que la temperatura de la superficie del tubo llegó a ser de 100°C (dentro de la zona de aproximadamente 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido). Se obtuvo de este modo un tubo de tres capas con orientación biaxial. Posteriormente, se aplicó un tratamiento corona mediante la descarga de los rodillos 6 y 7 con electrodos de descarga en corona utilizando un aparato de tratamiento corona como se muestra en la FIG. 1. En este momento, el rodillo con electrodo de descarga en corona (utilizando un rodillo cubierto con caucho, longitud: 420 mm) y el rodillo del contra-electrodo (utilizando un rodillo metálico, longitud: 420 mm) tenían un hueco de 1,3 mm. El tratamiento corona se aplicó estando expandido el cuerpo del tubo con aire. Durante el tratamiento, el hueco entre las superficies internas del tubo tenía una anchura de aproximadamente 1,3 mm, en la que las superficies internas de los mismos no estaban en contacto entre sí, sino sustancialmente deshinchadas.

15 El tubo de tres capas con orientación biaxial que se sometió a un tratamiento corona se enrolla continuamente hasta una longitud de 1.000 m en un tubo de papel, obteniéndose un tubo multicapa de contracción térmica sin costura que tenga una propiedad de barrera de gas.

20 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 1 obtenido de este modo tenía un espesor de 20 µm, 5 µm y 20 µm en este orden para la capa (A), la capa (B) y la capa (C-1), y el tubo multicapa tenía una anchura de tubo deshinchado (anchura cuando el tubo se ha deshinchado) de 90 mm. La relación de contracción a baja temperatura del tubo multicapa del Ejemplo 1-1 fue de 4,5% en la dirección de la máquina y 4,0% en la dirección transversal.

25 **Ejemplo 1-2**

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que se utilizaron las siguientes capas para la capa (A) y la capa (C-1).

30 Capa (A): homopolímero de 6-nilón (Durethan B40FAM (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por LANXESS.

35 Capa (C-1): polipropileno copolimerizado al azar (Clyrell RC1601 (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 75°C, temperatura de reblandecimiento Vicat: 140°C, MFR: 5,0 g/10 min, fabricado por LyondellBasell Industries).

40 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 1-2 tenía un espesor de 18 µm, 5 µm, y 17 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-1), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 1-2 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 3,5% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal.

Ejemplo 1-3

45 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 utilizando los materiales siguientes.

Primera capa (capa (A)): homopolímero de 6-nilón (Durethan B40FAM (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por LANXESS AG).

50 Segunda capa (capa (B)): resina de poliolefina modificada que comprende un copolímero modificado obtenido por copolimerización por injerto de polietileno lineal de baja densidad con anhídrido maleico (Modic M603 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Mitsubishi Chemical Europe GmbH).

Tercera capa (capa (A)): el mismo 6-nilón que en la primera capa.

55 Cuarta capa (capa (B)): la misma resina de poliolefina modificada que en la segunda capa.

60 Quinta capa (Capa (x)): polipropileno copolimerizado al azar (terpolímero de polipropileno, Adsyl 5C39F (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 62°C, punto de reblandecimiento Vicat: 107°C, MFR: 5,5 g/10 min., fabricado por LyondellBasell Industries).

Sexta capa (Capa (C-1)): polipropileno copolimerizado al azar (Moplen RP215M (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 70°C, temperatura de reblandecimiento Vicat: 134°C, MFR: 6,0 g/10 min., fabricado por LyondellBasell Industries).

65 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 1-3 fue de 7 µm, 2 µm, 10 µm, 3 µm, 13 µm y 3 µm en este orden para la primera capa, segunda capa, tercera capa, cuarta capa, quinta capa, y sexta capa, y el tubo multicapa

tenía una anchura de tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 1-3 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 4,0% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal.

Ejemplo 1-4

5 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que se utilizan las capas siguientes para la capa (A) y la capa (C-1).

10 Capa (A): mezcla de 70% en peso de un copolímero de 6-nilón y 66-nilón (UBENYLON 5033FDX57 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Ube Industries, Ltd.) y el 30% en peso de MX nylon (nilón aromático, MX-NYLON S-6007 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.).

15 Capa (C-1): homopolipropileno (moplen HF500N (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 95 °C, punto de reblandecimiento Vicat: 155°C, MFR: 12,0 g/10 min, fabricado por LyondellBasell Industries).

20 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 1-4 fue de 18 µm, 5 µm y 17 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-1), y el tubo multicapa tenía una anchura de tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 1-4 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 3,0% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal.

Ejemplo 1-5

25 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que se utilizó la capa siguiente para la capa (C-1).

30 Capa (C-1): copolimerizado de polipropileno al azar (Moplen EP1006 (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 88 °C, punto de reblandecimiento Vicat: 149°C, MFR: 2,0 g/10 min, fabricado por LyondellBasell Industries).

35 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 1-5 era de 18 µm, 5 µm y 17 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-1), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 1-5 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 4,0% en la dirección de la máquina y 3,0% en la dirección transversal.

Ejemplo 1-6

40 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que se utilizó el material siguiente para la capa (B) (capa adhesiva).

Capa (B): ionómero (HIMILAN 1557, fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.)

Ejemplo 1-7

45 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que se utilizó la capa siguiente para la capa (B) (capa adhesiva).

50 Capa (B): copolímero de etileno-ácido metacrílico (NUCREL N410, fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.).

Ejemplo comparativo 1-1

55 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1, excepto que el polipropileno copolimerizado al azar (terpolímero de polipropileno, Borseal TD220BF (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 63 °C, punto de reblandecimiento Vicat: 117°C, MFR: 6,5 g/10 min, fabricado por Borealis AG) se utilizó para la capa (C).

60 El espesor de la capa (A), la capa (B) y la capa (C) en el tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-1 era 20 µm, 5 µm y 20 µm, respectivamente, y el tubo multicapa tenía una anchura de tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-1 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 5,0% tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Ejemplo comparativo 1-2

65 Se preparó un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-3 excepto que el polipropileno copolimerizado al azar (Adsyl 5C39F (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 62 °C, punto de reblandecimiento Vicat: 107°C, MFR: 5,5 g/10 min, fabricado por LyondellBasell

Industries) que se utilizó para la quinta capa Ejemplo 1-3 se utilizó para la sexta capa.

5 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-2 era 7 µm, 2 µm, 10 µm, 3 µm, 13 µm y 3 µm en este orden para la primera capa, segunda capa, tercera capa, cuarta capa, quinta capa y sexta capa, y el tubo multicapa tenían una anchura tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-2 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 3,5% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal.

Ejemplo comparativo 1-3

10 Se preparó un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 excepto que un polipropileno copolimerizado al azar (Clyrell RC1601 (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 75°C, punto de reblandecimiento Vicat: 140°C, MFR: 5,0 g/10 min, fabricado por LyondellBasell Industries) se utilizó para la capa (C) y se aplicó un tratamiento de recocido de manera que la temperatura en la superficie del tubo alcanzó 40°C (dentro de la zona de unos 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido).

15 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-3 era de 20 µm, 5 µm y 20 µm en este orden para la capa (A), la capa (B) y la capa (C), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-3 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 11,0% tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

Ejemplo comparativo 1-4

25 Se preparó un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un polipropileno copolimerizado al azar (Adsyl 3C39F (denominación del producto y denominación de calidad), temperatura de distorsión térmica: 71°C, punto de reblandecimiento Vicat: 122°C, MFR: 5,5 g/10 min., fabricado por LyondellBasell Industries) se utilizó para la capa (C), y se aplicó un tratamiento de recocido de manera que la temperatura en la superficie del tubo alcanzó 200°C (dentro de la zona de unos 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido).

30 El espesor de cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-4 era de 20 µm, 5 µm y 20 µm en este orden para la capa (A), la capa (B) y la capa (C), y el tubo multicapa tenía una anchura de tubo deshinchado de 90 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-4 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 1,5% en la dirección de la máquina y 1,0% en la dirección transversal.

35 Las Tablas 1 y 2 muestran los componentes de los tubos multicapa de los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Tabla 1

	Capa (A)	Capa (B)	Capa (C)		
	Componentes	Componentes	Componentes	Temperatura de distorsión térmica	Punto de reblandecimiento Vicat
Ejemplo 1-1	Copolímero 6Ny-66Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	PP copolimerizado al azar Agente antibloqueo (sílice)	76°C	132°C
Ejemplo 1-2	6Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	PP copolimerizado al azar Agente antibloqueo (sílice)	75°C	140°C
Ejemplo 1-4	70% en peso de copolímero 6Ny-66Ny 30% de MX nylon	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	Homo PP Agente antibloqueo (sílice)	95°C	155°C
Ejemplo 1-5	Copolímero 6Ny-66Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	PP copolimerizado al azar Agente antibloqueo (sílice)	88°C	149°C
Ejemplo 1-6	Copolímero 6Ny-66Ny	Ionómero	PP copolimerizado al azar	76°C	132°C

(continuación)

	Capa (A)	Capa (B)	Capa (C)		
	Componentes	Componentes	Componentes	Temperatura de distorsión térmica	Punto de reblandecimiento Vicat
	Copolímero 6Ny-66Ny		Agente antibloqueo (sílice)		
Ejemplo 1-7	Copolímero 6Ny-66Ny	Copolímero de etileno-ácido metacrílico	PP copolimerizado al azar Agente antibloqueo (sílice)	76°C	132°C
Ej. comp. 1-1	Copolímero 6Ny-66Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	Termopolímero PP Agente antibloqueo (sílice)	63°C	117°C
Ej. comp. 1-3	Copolímero 6Ny-66Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	PP copolimerizado al azar Agente antibloqueo (sílice)	75°C	140°C
Ej. comp. 1-4	Copolímero 6Ny-66Ny	PP modificado por injerto de anhídrido maleico	Termopolímero PP Agente antibloqueo (sílice)	71°C	122°C

5

Tabla 2

	Primera capa (Capa A)	Segunda capa (Capa B)	Tercera capa (Capa A)	Cuarta capa (Capa B)	Quinta capa (Capa X)	Sexta capa (Capa C)
Ejemplo 1-3	6Ny	LLDPE modificado por injerto de anhídrido maleico	6Ny	LLDPE modificado por injerto de anhídrido maleico	Termopolímero PP	PP copolimerizado al azar (temperatura de distorsión térmica de 70°C) Punto de reblandecimiento Vicat de 134°C) Agente antibloqueo (sílice)
Ej. comp. 1-2	6Ny	LLDPE modificado por injerto de anhídrido maleico	6Ny	LLDPE modificado por injerto de anhídrido maleico	Termopolímero PP	Termopolímero PP (temperatura de distorsión térmica de 62°C) Punto de reblandecimiento Vicat de 107°C) Agente antibloqueo (sílice)

Las abreviaturas en las tablas son como se definen a continuación.

6Ny: 6-nilón

5 Copolímero 6Ny-66Ny: copolímero de 6-nilón y 66-nilón

PP: polipropileno

LLDPE: Polietileno lineal de baja densidad

10 Evaluación

15 Se evaluaron la resistencia al bloqueo, la adherencia a la carne, las propiedades de contracción a alta temperatura y las propiedades de contracción a baja temperatura de los tubos multicapa preparados anteriormente. Los procedimientos de evaluación son los descritos a continuación.

Evaluación de la resistencia al bloqueo (Evaluación de las propiedades de abertura)

20 Una película en forma de tubo se arrolló en una longitud de 1.000 m en un tubo de papel, y se dejó reposar a 40°C, 90% de H.R. durante tres días para obtener una muestra. Las muestras que tenían una anchura de 15 mm se cortaron al azar desde cerca del núcleo, y se midió la fuerza de adherencia entre las superficies internas de las muestras. La evaluación se llevó a cabo utilizando los valores máximos de los resultados de la medición, según el siguiente índice.

25 1: Menos de 50 (g/15 mm de ancho): No se observó bloqueo.

2: No menos de 50 (g/15 mm de ancho): Se observó bloqueo.

30 Adherencia a la carne

35 El tubo multicapa se arrolló en un tubo de papel y el rollo de tubo multicapa resultante se dejó reposar a 40°C, 90% de H.R. durante tres días. El tubo multicapa se cortó a una longitud de 40 cm para formar una envoltura para la carne preparada. La envoltura resultante para carne preparada se llenó con carne preparada. Cada cara de la envoltura se selló con un clip de tipo anillo dorado, se calentó a 85°C durante 1,5 horas, y después se enfrió. El material de envasado se desprendió de la carne preparada. La evaluación se llevó a cabo según los criterios descritos a continuación.

40 A: (Excelente adherencia a la carne): Cuando se intenta despegar sólo la envoltura, la carne preparada envasada en ella adherida a la envoltura, o algunas porciones de la carne preparada adheridas a la envoltura.

B: (Buena adherencia a la carne): sólo se despegó la envoltura con la resistencia.

C: (Poca adherencia a la carne): sólo se despegó la envoltura sin resistencia.

45 Tensión superficial de humectación

Se evaluó la tensión superficial de humectación según la norma JIS K 6768. Cuanto mayor es el valor de la tensión superficial de humectación, mayor es la afinidad con la carne, lo que indica una excelente adherencia a la carne.

50 Propiedades de contracción a alta temperatura

55 Se dibujaron unas líneas de referencia de 10 cm en cada película en la dirección de la máquina y en dirección transversal, y cada película se sumergió en agua hirviendo a 95°C durante 30 segundos. Después, se calculó la relación de longitud contraída según la siguiente fórmula.

$$(10 \text{ cm} - \text{longitud de la línea de referencia después de la contracción}) \div 10 \text{ cm} \times 100 (\%)$$

2: Menos de 3%: poco aspecto exterior, debido a las arrugas causadas por contracción insuficiente.

60 1: No menos de 3%: Sin problemas en las propiedades de contracción. Se obtuvo un excelente aspecto externo del paquete.

Tener una relación alta de contracción consigue un ajuste hermético entre el tubo multicapa y su contenido.

65 Propiedades de contracción a baja temperatura

Cinco piezas de la muestra se cortaron, y se dejaron reposar a 40°C, 90% de R.H. durante tres días. Se midieron las relaciones de contracción de cada película en la dirección de la máquina y en dirección transversal. Se dibujaron en cada película unas líneas de referencia de 10 cm en la dirección de la máquina y la dirección transversal, y se calculó la relación longitud contraída según la fórmula siguiente:

$$(10 \text{ cm} - \text{longitud de la línea de referencia después de la contracción}) \div 10 \text{ cm} \times 100 (\%)$$

1: Menos del 10%: No se observaron problemas de enrollamiento excesivamente hermético debido a la contracción natural.

2: No menos del 10%: se produjo enrollamiento excesivamente apretado debido a la contracción natural.

La Tabla 3 muestra los resultados de las evaluaciones descritas anteriormente.

Tabla 3

	Resistencia al bloqueo (g/15 mm de ancho)		Adherencia a la carne	Tensión superficial de humectación de la capa (C) (mN/m)	Propiedades de contracción a alta temperatura (%) MD/TD		Propiedades de contracción a baja temperatura (%) MD/TD	
Ejemplo 1-1	9	1	A	38	15/15	1	4,5/4,0	1
Ejemplo 1-2	13	1	A	38	12/13	1	3,5/2,5	1
Ejemplo 1-3	10	1	A	38	16/15	1	4,0/2,5	1
Ejemplo 1-4	4	1	A	38	11/11	1	3,0/2,5	1
Ejemplo 1-5	6	1	A	38	12/12	1	4,0/3,0	1
Ejemplo 1-6	10	1	A	38	15/15	1	4,0/4,0	1
Ejemplo 1-7	9	1	A	38	15/16	1	4,0/4,0	1
Ej. comp. 1-1	75	2	A	38	15/15	1	5,0/5,0	1
Ej. comp. 1-2	95	2	A	38	15/16	1	3,5/2,5	1
Ej. comp. 1-3	100	2	A	38	25/26	1	11,0/11,0	2
Ej. comp. 1-4	3	1	A	38	2/2	2	1,5/1,0	1

Los tubos multicapa de los Ejemplos 1-1 a 1-7 presentaban unas excelentes propiedades de contracción térmica, y por lo tanto se mantuvieron excelentes condiciones de envasado. Además, estos tubos tenían propiedades de abertura satisfactorias cuando la carne preparada se empaquetaba en los mismos. No se observó bloqueo en estos tubos multicapa.

Por el contrario, los tubos multicapa de los Ejemplos comparativos 1-1 y 1-2, en los que la resina de polipropileno contenida en la capa (C) presentaban un punto de reblandecimiento Vicat inferior a 120°C, presentaban bloqueo y propiedades insuficientes de abertura.

Además, el tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-3, que se había sometido a un tratamiento de recocado a 40°C, presentaba una inferior resistencia al bloqueo y unas propiedades de contracción a baja temperatura. Este tubo multicapa presentaba unas propiedades de abertura inferiores y un problema de enrollamiento excesivamente apretado. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 1-4, que se había sometido a un tratamiento de recocado a 200°C, presentaba propiedades de contracción a alta temperatura inferiores y no fija satisfactoriamente el contenido.

Se evaluó la adherencia a la carne para tubos multicapa a los que no se aplicó un tratamiento corona, es decir, los tubos de los Ejemplos 1-1 a 1-7 y de los Ejemplos comparativos 1-1 a 1-4. Ninguno de estos tubos multicapa tenía adherencia satisfactoria a la carne.

Ejemplo 2-1

Se utilizaron los siguientes materiales para las capas (A) a (C-2).

Capa (A): copolímero de nylon 6 y nylon 66 (UBE NYLON 5033FDX57 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Ube Industries, LTD.).

Capa (B) (capa adhesiva): resina de poliolefina modificada que comprende un copolímero modificado obtenido por

ES 2 441 967 T3

copolimerización por injerto de polietileno lineal de baja densidad con anhídrido maleico (Admer NF468 E (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Mitsui Chemicals Europe GmbH).

5 Capa (C-2): polietileno lineal de baja densidad (Exeed 1023CA (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: $0,923 \text{ g/cm}^3$, MFR: $1,0 \text{ g/10 min.}$, fabricado por Exxon Mobil Chemical Company) obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno.

Se añadió un agente antibloqueo (sílice, 8.000 ppm) a la capa (C-2).

10 Los materiales mencionados anteriormente se extruyeron conjuntamente en un molde circular para obtener un tubo de tres capas. El tubo de tres capas resultante se sometió a estiramiento biaxial, seguido de un tratamiento de recocido de manera que la temperatura de la superficie del tubo alcanzó 100°C (dentro de la zona de unos 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido). Se obtuvo de este modo un tubo con orientación biaxial de tres capas. Posteriormente, se aplicó un tratamiento corona mediante la descarga de los rodillos 6 y 7 con electrodos de descarga en corona utilizando un aparato de tratamiento corona como se muestra en la figura 1. En este momento, 15 el rodillo con electrodo de descarga en corona (que utiliza un rodillo cubierto con caucho, longitud de 420 mm) y el rodillo contra electrodo (utilizando un rodillo metálico, longitud de 420 mm) tenían un hueco de 1,3 mm. El tratamiento corona se aplicó con el cuerpo del tubo expandiéndose con aire. Durante el tratamiento, el hueco entre 20 las superficies internas del tubo tenía una anchura de aproximadamente 1,3 mm, en el que las superficies interiores de los mismos no estaban en contacto entre sí, sino sustancialmente deshinchadas.

El tubo de tres capas con orientación biaxial que se había sometido a un tratamiento corona se arrolla continuamente hasta una longitud de 1.000 m en un tubo de papel, obteniéndose un tubo multicapa de contracción 25 térmica sin costura que tiene una propiedad de barrera de gas.

Cada capa del tubo del Ejemplo 2-1 obtenido de este modo tenía un espesor de $15 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, y $15 \mu\text{m}$ en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-2), y el tubo tenía una anchura de tubo deshinchado (la anchura cuando el tubo se deshinchó) de 160 mm. La relación de contracción a baja temperatura del tubo multicapa del Ejemplo 2-1 fue del 5,0% tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. 30

El tubo multicapa del Ejemplo 2-1 presentaba unas excelentes propiedades de contracción térmica, y se mantuvieron por lo tanto, unas excelentes condiciones de envasado. Por otra parte, este tubo multicapa presentaba unas propiedades satisfactorias de apertura cuando la carne preparada se envasaba en el mismo, y no se observó ningún bloqueo. 35

Ejemplo 2-2

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que la capa siguiente se utilizó para la capa (C-2). 40

Capa (C-2): polietileno lineal de baja densidad (Ultzex 4570 (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: $0,945 \text{ g/cm}^3$, MFR: $7,0 \text{ g/10 min}$, fabricado por Prime Polymer Co., Ltd.).

Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 2-2 tenía un espesor de $15 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$ en este orden para la capa (A), la capa (B) y la capa (C-2), y el tubo multicapa presentaba una anchura del tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 2-2 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 4,0% en la dirección de la máquina y 3,0% en la dirección transversal. 45

Ejemplo 2-3

50 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que la capa siguiente se utilizó para la capa (A).

Capa (A): homopolímero de nilón 6 (Durethan B40FAM (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por LANXESS AG). 55

Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 2-3 tenía un espesor de $15 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, y $15 \mu\text{m}$ en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-2), y el tubo multicapa tenía una anchura tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 2-3 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 4,0% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal. 60

Ejemplo 2-4

65 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que las siguientes capas se utilizaron para las capas (A) y (C-2).

Capa (A): homopolímero de nilón 6 (Durethan B40FAM (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por LANXESS AG), y

5 Capa (C-2): polietileno lineal de baja densidad (Dowlex 50560G (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: 0,921 g/cm³, MFR: 1,1 g/10 min, fabricado por Dow Europe GmbH.).

10 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 2-4 presentaba un espesor de 15 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-2), y el tubo multicapa presentaba una anchura de tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 2-4 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 3,0% en la dirección de la máquina y 2,0% en la dirección transversal.

Ejemplo 2-5

15 Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se utilizaron las siguientes capas para las capas (A) y (C-2).

20 Capa (A): una mezcla de 70% de copolímero de peso de nilón 6 y nilón 66 (UBE NYLON 5033FDX57 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricada por Ube Industries, Ltd.) con 30% en peso de MX nilón (nilón aromático) (MX-NYLON S6007 (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.)

25 Capa (C-2): polietileno lineal de baja densidad (Lupolex 18E FA (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: 0,926 g/cm³, MFR: 0,7 g/10 min, fabricado por LyondellBasell Industries)

30 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo 2-5 tenía un espesor de 20 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C-2), y el tubo multicapa presentaba una anchura del tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo 2-5 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 5,0% en la dirección de la máquina y 4,0% en la dirección transversal.

30 Ejemplo comparativo 2-1

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se utilizó la capa siguiente para la capa (C)

35 Capa (C): polietileno de baja densidad lineal (Exceed 2018CA (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: 0,918 g/cm³, MFR: 2,0 g/10 min, fabricado por Exxon Mobil Chemical Company), obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno.

40 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-1 tenía un grosor de 15 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), la capa (C), y el tubo multicapa había un deshinchado ancho de tubo de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-1 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 5,0% tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

45 Ejemplo comparativo 2-2

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que se utilizaron las siguientes capas para la capa (A) y la capa (C).

50 Capa (A): homopolímero de nilón 6 (Durethan B40FAM (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por LANXESS AG);

Capa (C): polietileno de baja densidad lineal (densidad: 0,919 g/cm³, MFR: 2,2 g/10 min, Stamylex 1026F (denominación del producto y denominación de calidad), fabricado por DEX Plastomers).

55 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-2 tenía un espesor de 15 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-2 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 4,0% en la dirección de la máquina y 2,5% en la dirección transversal.

60 Ejemplo comparativo 2-3

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que un tratamiento de recocido se llevó a cabo de tal manera que la temperatura de la superficie del tubo alcanzó 40°C (dentro de la zona de aproximadamente 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido).

65 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-3 tenía un espesor de 15 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden

para la capa (A), la capa (B), y la capa (C), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-3 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 10,5% en la dirección de la máquina y 11,0% en la dirección transversal.

5 **Ejemplo comparativo 2-4**

Se produjo un tubo multicapa de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 excepto que la capa siguiente se utilizó para la capa (C) y se llevó a cabo un tratamiento de recocido de tal manera que la temperatura de la superficie del tubo alcanzó 200°C (dentro de la zona de unos 10 cm de distancia de la salida del tratamiento de recocido).

10 Capa (C): polietileno de baja densidad lineal (Exeed 2018CA (denominación del producto y denominación de calidad), densidad: 0,918 g/cm³, MFR: 2,0 g/10 min, fabricado por Exxon Mobil Chemical Company), obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno.

15 Cada capa del tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-4 tenía un espesor de 15 µm, 5 µm, y 15 µm en este orden para la capa (A), la capa (B), y la capa (C), y el tubo multicapa tenía una anchura del tubo deshinchado de 160 mm. El tubo multicapa del Ejemplo comparativo 2-4 tenía una relación de contracción a baja temperatura de 1,0% en la dirección de la máquina y 1,5% en la dirección transversal.

20 La Tabla 4 muestra los componentes de cada capa de los tubos multicapa de los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Tabla 4

	Capa (A)	Capa (B)	Capa (C)	
	Componentes	Componentes	Componentes	Densidad (g/cm ³)
Ejemplo 2-1	6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE (metaloceno)	0,923
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ejemplo 2-2	6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE (metaloceno)	0,945
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ejemplo 2-3	6Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE (metaloceno)	0,923
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ejemplo 2-4	6Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE	0,921
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ejemplo 2-5	70% de copolímero 6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE	0,926
	30% de nylon MX		Agente antibloqueo (sílice)	
Ej. comp. 2-1	Copolímero 6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE (metaloceno)	0,918
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ej. comp. 2-2	6Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE	0,919
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ej. comp. 2-3	Copolímero 6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE (metaloceno)	0,923
			Agente antibloqueo (sílice)	
Ej. comp. 2-4	Copolímero 6Ny-66Ny	LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico	LLDPE	0,918
			Agente antibloqueo (sílice)	

ES 2 441 967 T3

Las abreviaturas en las tablas son como se definen a continuación.

6Ny: 6-nilón

5 Copolímero 6NY-66Ny: copolímero de 6-nilón y 66- nilón

LLDPE modificado con injerto de anhídrido maleico: polietileno lineal de baja densidad modificado con injerto de anhídrido maleico

10 LLDPE: polietileno lineal de baja densidad

LLDPE (metaloceno): polietileno lineal de baja densidad obtenido mediante la utilización de un catalizador de metaloceno

15 La resistencia al bloqueo, la adherencia a la carne, las propiedades de contracción a alta temperatura y las propiedades de contracción a baja temperatura de los tubos multicapa producidos de este modo se evaluaron por los procedimientos descritos anteriormente. La Tabla 5 muestra los resultados de la evaluación.

20 Tabla 5

	Resistencia al bloqueo (g/15 mm de ancho)		Adherencia a la carne	Tensión superficial de humectación (C) (mN/m)	Propiedades de contracción a alta temperatura (%) MD/TD		Propiedades de contracción a baja temperatura (%) MD/TD	
Ejemplo 2-1	5	1	A	40	15/15	1	5,0/5,0	1
Ejemplo 2-2	3	1	A	40	10/12	1	4,0/3,0	1
Ejemplo 2-3	5	1	A	38	13/14	1	4,0/2,5	1
Ejemplo 2-4	40	1	A	38	11/12	1	5,0/9,0	1
Ejemplo 2-5	10	1	A	40	9/11	1	5,0/4,0	1
Ej. comp. 2-1	65	2	A	40	15/15	1	5,0/5,0	1
Ej. comp. 2-2	80	2	A	40	13/14	1	4,0/2,5	1
Ej. comp. 2-3	100	2	A	40	24/26	1	10,5/11,0	2
Ej. comp. 2-4	3	1	A	40	2/2	2	1,0/1,5	1

Explicación de los números de referencia

25 1 Tubo multicapa de poliamida

3 Rodillo de guiado

4, 4' Rodillos de presión

30 5, 5' Rodillos de presión

6 Rodillo con electrodo de descarga en corona

35 6' Rodillo con contraelectrodo

7 Rodillo con electrodo de descarga en corona

7' Rodillo con contraelectrodo

40 8, 8' Rodillo de guiado

9, 9' Rodillo de guiado

45 10 Rodillo carrete

- 11 Rodillo de guiado
- 12 Rodillo con electrodo de descarga en corona
- 5 12' Rodillo con contraelectrodo
- 13 Rodillo con electrodo de descarga en corona
- 13' Rodillo con contraelectrodo
- 10 A Aparato de tratamiento corona

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos que comprende una capa (A), una capa (B) y una capa (C); presentando el tubo multicapa de poliamida una relación de contracción a baja temperatura de 2 a 10%, presentando unas propiedades de contracción térmica y unas propiedades de barrera de gas;
- 10 conteniendo la capa (A) una resina a base de poliamida;
- 10 conteniendo la capa (B) una resina a base de poliolefina; y
- 10 la capa (C) que entra en contacto con los alimentos envasados,
- 15 siendo la capa (C) una capa (C-1) que contiene una resina a base de polipropileno que presenta una temperatura de distorsión térmica (ISO 75B-1 o ISO 75B-2) no inferior a 60 °C y un punto de reblandecimiento Vicat no inferior a 120 °C, y que presenta una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m; o
- 15 siendo la capa (C) una capa (C-2) que contiene un polietileno lineal de baja densidad que presenta una densidad no inferior a 0,92 g/cm³ pero inferior a 0,95 g/cm³, y que presenta una tensión superficial de humectación no inferior a 35 mN/m.
- 20 2. Tubo a base de poliamida multicapa para envasado de alimentos según la reivindicación 1, en el que la resina a base de poliamida contenida en la capa (A) es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en 6-nilón, 66-nilón, 11-nilón, 12-nilón, 610-nilón, 6T-nilón, nilón aromático cristalino, nilón aromático amorfo, copolímeros de 6-nilón y 66-nilón, copolímeros de 6-nilón y 12-nilón, copolímeros de 6-nilón y 11-nilón y copolímeros de 6-nilón y 6T-nilón.
- 25 3. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina a base de poliolefina contenida en la capa (B) es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en poliolefinas modificadas por anhídrido maleico, resinas de ionómeros, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acrilato de etilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico y copolímeros de etileno-ácido metacrílico.
- 30 4. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina a base de polipropileno de la capa (C-1) presenta una temperatura de distorsión térmica (ISO 75B-1 o ISO 75B-2) de 60 a 120 °C, y un punto de reblandecimiento Vicat de 120 a 160 °C.
- 35 5. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polietileno lineal de baja densidad contenida en la capa (C-2) es un polímero obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno.
- 40 6. Tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta un espesor de película total de 30 a 80 µm.
- 45 7. Procedimiento para producir el tubo a base de poliamida multicapa para el envasado de alimentos según la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:
- 50 (i) coextrudir de manera cilíndrica las composiciones (A), (B) y (C) de material para proporcionar un tubo que presenta las capas (A), (B) y (C), respectivamente;
- 50 (ii) estirar biaxialmente el tubo obtenido en la etapa (i);
- 50 (iii) aplicar un tratamiento de recocido al tubo estirado en la etapa (ii); y
- 55 (iv) aplicar un tratamiento corona al tubo después del tratamiento de recocido.

Fig. 1

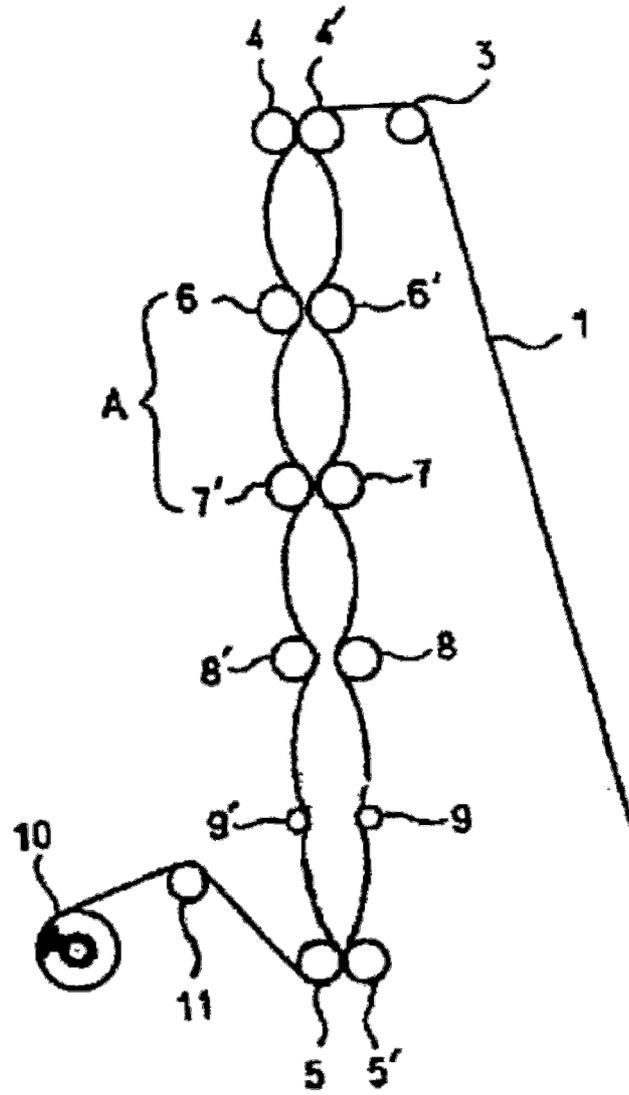


Fig. 2

