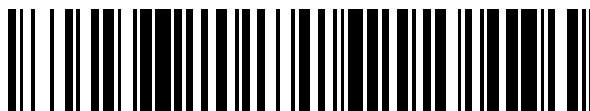


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 296**

51 Int. Cl.:

A22C 13/00 (2006.01)

C08F 16/06 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2012 E 12728851 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2690963**

54 Título: **Poli(alcohol vinílico) modificado y una envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua para productos alimenticios que lo comprende**

30 Prioridad:

30.03.2011 RU 2011112174

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

17.07.2015

73 Titular/es:

**OBSHESTVO S OGRANICHENNOI
OTVETSTVENNOSTYU "PROIZVODSTVENNO-
KOMMERCHESKAYA FIRMA "ATLANTIS-PAK"
(100.0%)**

ul. Onuchkina, 72, kh. Lenina

Aksayski rayon, Rostovskaya obl., 346703, RU

72 Inventor/es:

**BORODAEV, SERGEI VASILIEVICH;
GOLYANSKIY, BORIS VLADIMIROVICH y
RYZENKO, SERGEI PETROVICH**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 541 296 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

Poli(alcohol vinílico) modificado y una envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua para productos alimenticios que lo comprende

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a poli(alcohol vinílico) modificado adecuado para extrusión en fundido y a una envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua que comprende dicho poli(alcohol vinílico) modificado, para productos alimenticios.

10

Antecedentes de la invención

A lo largo de la última década, el mercado de los materiales de envasado ha visto la aparición de películas extruidas en fundido basadas en polímeros sintéticos, principalmente poliamidas, permeables al vapor de agua y al humo y las ha usado como envolturas para salchichas ahumadas y salchichas de Fráncfort.

15

La solicitud WO 02054878 publicada el 18.07.2002 da a conocer películas hechas de una combinación de un copolímero de bloque de poliamida y un poliéter (a continuación en el presente documento denominado polieteramida en bloque o PEBA) con poliamidas (a continuación en el presente documento denominadas PA) propuestas para su uso como envolturas permeables al humo y al vapor de agua para salchichas sometidas a ahumado. En una realización preferente la envoltura contiene un 50-70 % de poliamida o combinaciones de poliamida, y un 30-50 % de PEBA.

20

Las películas permeables al humo y al vapor de agua hechas de los mismos componentes y, adicionalmente, poli(alcohol vinílico) (a continuación en el presente documento denominado PVA) se describen en la solicitud WO 2004103079 publicada el 02.12.2004. La proporción preferente de los componentes de mezcla es como sigue: un 50-65 % de PA, un 24-26 % de PEBA y un 15-25 % de PVA.

25

Una película que puede ahumarse hecha de una mezcla de un copolímero de bloque de éter-éster con una poliamida alifática contenida en una cantidad desde un 50 a un 99,9 % se da a conocer en la solicitud WO 02082913 publicada el 24.10.2002.

30

El porcentaje de poliamida en dichas mezclas debería ser predominante; de lo contrario, las películas hechas de estas serían mecánicamente demasiado débiles, debido a la baja resistencia mecánica típica de los copolímeros de bloque anteriores. Las películas hechas de dichos materiales o de mezclas donde son predominantes no serían adecuadas para su uso, por ejemplo, como envolturas para salchichas, que deben soportar altas cargas mecánicas durante el relleno. Además, dichos copolímeros de bloque son bastante costosos, lo que causa un incremento pronunciado del coste y precio de las películas que los contienen en comparación con películas basadas en nailon puro.

35

40

Son bien conocidas las envolturas permeables al vapor y al humo que contienen poliamidas, por ejemplo, PA 6, PA 6/66, y compuestos hidrófilos, incluyendo polímeros solubles en agua, tales como polivinilpirrolidona o poli(alcohol vinílico), que forman una fase altamente dispersada en la poliamida con el tamaño lineal de dominio (espesor) de 0,1-3,0 μm , como se da conocer en la patente RU n.º 2182107, publicada el 10.05.2002. Dichas envolturas son adecuadas para hacer productos de salchicha, incluyendo salchichas de Fráncfort, proporcionando el logro de una destacada apariencia ahumada y típica piel densa ahumada durante el procedimiento de ahumado. Se encontró adicionalmente que dichas películas permeables al humo y al vapor de agua tienen una baja adhesión a la carne de salchicha y buenas características de pelado, incluso capacidad para pelarse en un equipo automático. Sin embargo, la presencia de dos fases poliméricas con diferentes índices de refracción en dichas películas es la causa de su heterogeneidad óptica manifestada mediante la turbiedad de la películas secas. Cuando dicha película se vuelve húmeda, por ejemplo, como consecuencia de escaldar el producto de salchicha, la heterogeneidad óptica anterior se manifiesta como una opalescencia fuerte (el llamado efecto perla), que a menudo conduce a opacidad total de la envoltura. Las películas hechas de una mezcla de una (co)poliamida con poli(alcohol vinílico) (PVA) están caracterizadas por cavidades de tamaño mayoritariamente de 0,5-2,5 μm en la dirección perpendicular al plano de película, claramente visibles en fotografías de los microcortes de película hechos por medio de un microscopio electrónico de transmisión. Estas cavidades aparecen en sitios donde la fase de PVA altamente dispersada se ha eliminado por lavado durante la preparación de los microcortes. Las películas hechas de una mezcla de una (co)poliamida con polivinilpirrolidona (PVP), que tienen dominios de fase de PVA significativamente más pequeños (más finos), no están caracterizadas por turbiedad y opalescencia. Sin embargo, dichas películas son inferiores a las películas hechas de una mezcla de PA y PVA, en términos de permeabilidad al vapor y capacidad para ahumarse.

45

50

55

60

Entre tanto, la capacidad para ver y evaluar el contenido de un envase es importante tanto para el consumidor final como para el fabricante.

65

Un objeto de la presente invención es aumentar el nivel de transparencia de envolturas hechas de una mezcla de

poliamida y poli(alcohol vinílico), y reducir su opalescencia, dicho de otro modo, una mejora de sus propiedades ópticas con mantenimiento de su permeabilidad al humo y al vapor de agua, baja adhesión a la emulsión de carne, y la capacidad para pelarse fácilmente de un producto de salchicha/salchicha de Fráncfort, incluso en un equipo automático.

5 Debido a que las pruebas de un gran número de diversas calidades de PVA comerciales, preparados mediante procedimientos convencionales de hidrólisis controlada de poli(acetato de vinilo) (alcohólisis), han fallado en el logro del resultado deseable, se investigó una modificación química de PVA comercial como una posible vía para ello.

10 Se ha descrito el PVA modificado obtenido a través de la introducción de diversos grupos funcionales en macromoléculas de PVA. Los procedimientos dados a conocer comprendieron el uso de dichos disolventes orgánicos costosos y tóxicos como dimetilsulfóxido (solicitud de patente de EE. UU. n.º 20090247698 publicada el 01.10.2009), dimetilformamida (patentes de EE. UU. n.º 5972375, publicada el 26.10.1999, y de EE. UU. n.º 5036137, publicada el 30.07.1991) y/o grandes cantidades de agua.

15 Esta técnica basada en disolventes hace que el procedimiento para hacer PVA modificado sólido sea demasiado largo y caro, puesto que los disolventes se deben eliminar del poli(alcohol vinílico) modificado resultante.

20 El PVA modificado obtenido a través de tratamiento superficial de los productos acabados de PVA, por ejemplo, películas o fibras para conferirles las propiedades deseadas, también se ha dado a conocer en la solicitud de patente de EE. UU. n.º 2007200967, publicada el 30.08.2007 y la patente de EE. UU. n.º 6610107, publicada el 26.08.2003 de forma correspondiente.

25 El PVA modificado obtenido a través de la acción de hidroides u óxidos de Cu (II) en un medio alcalino en la macromolécula de PVA con formación de polienoles se ha dado a conocer en la patente de EE. UU. n.º 3459724, publicada el 05.08.1969.

Este procedimiento es difícil de usar si el PVA modificado se debe preparar en forma de un producto seco.

30 La solución técnica más próxima a la presente invención, dada a conocer en la patente de EE. UU. n.º 3859269, publicada el 07.01.1975, es el poli(alcohol vinílico) modificado obtenido mediante reacción de PVA comercial con peróxido de hidrógeno en solución acuosa diluida y en presencia de iones de cobre como catalizador a temperatura elevada, en la que se añade peróxido de hidrógeno a la reacción en la cantidad de un 0,2-1,3 % del peso de PVA.

35 Dicho poli(alcohol vinílico) modificado se pretende usar como un agente aglutinante para la producción de papel, lo que significa su uso en forma de solución acuosa, es decir, en la misma forma en que se obtuvo. De esta manera, el producto descrito en la patente de EE. UU. n.º 3859269 —una solución de PVA modificado— no se puede considerar como un material adecuado para los propósitos de la presente invención. Incluso si dicho producto se evapora hasta un estado sólido, el material obtenido no sería del todo procesable en fundido, debido a la presencia de iones de
40 cobre, que catalizan los procedimientos de oxidación térmica con participación de oxígeno, conduciendo a la formación de productos reticulados que se manifiestan como "ojos de pez", geles, picos negros u otros defectos inaceptables para los artículos extruidos.

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar un poli(alcohol vinílico) modificado en estado sólido adecuado para extrusión en fundido, que incluye una etapa de oxidación de poli(alcohol vinílico) mediante un compuesto de peróxido en ausencia de catalizadores metálicos añadidos. El uso del poli(alcohol vinílico) modificado obtenido como un componente de una envoltura sintética (película) debería aumentar el grado de transparencia de la envoltura y reducir su opalescencia, dicho de otro modo, debería mejorar las propiedades ópticas de la envoltura.

50 Aquí y más adelante en la presente descripción, a menos que se mencione de otro modo, el símbolo «%» significa el porcentaje en masa de la masa total de la composición o mezcla. También, las palabras con un prefijo entre paréntesis denotan tanto el término expresado por la palabra con este prefijo como el término expresado por la palabra sin este prefijo. Por ejemplo, la palabra (co)poliamida significa tanto poliamida (homopolímero) como copoliamida.

55 **Sumario de la invención**

Descripción del poli(alcohol vinílico) modificado inventado

60 El objeto de la invención se logra como sigue: el poli(alcohol vinílico) modificado en estado sólido se obtiene mediante tratamiento a una temperatura de 45-100 °C de poli(alcohol vinílico) sólido que tiene un grado de hidrólisis desde un 70 a 98 % en mol y viscosidad de 3-30 cPs de solución acuosa al 4 %, con solución acuosa concentrada de un compuesto de peróxido inorgánico seleccionado del grupo que comprende peróxido de sodio, peróxido de potasio, peróxido de calcio, peróxido de hidrógeno o mezclas de los mismos en una cantidad equivalente a un 0,05-3,0 % de
65 peróxido de hidrógeno puro tomada a partir del peso de poli(alcohol vinílico).

El poli(alcohol vinílico) inicial se puede usar en forma de polvo, gránulos, escamas u otro material sólido de flujo libre.

La temperatura preferente del procedimiento está en el intervalo de 60 a 90 °C.

- 5 Este procedimiento se puede realizar al menos en una mezcladora industrial para materiales secos o altamente viscosos equipada con unas paletas mezcladoras de alta velocidad.

10 El más preferente de estos es peróxido de hidrógeno, que se transforma en el único producto, el agua, durante las reacciones redox. La forma más práctica de peróxido de hidrógeno es una solución acuosa concentrada comercial, que tiene aproximadamente H₂O₂ al 36-40 %. Los peróxidos metálicos se pueden añadir al PVA en pequeñas cantidades en mezclas con solución acuosa de H₂O₂ 36-40 % para incrementar la concentración de ion peróxido, pero sobre todo a fin de crear un medio alcalino, que, de acuerdo con la bibliografía científica, promueve la oxidación de PVA (véase, por ejemplo, M.E. Rosenberg. Polymers based on vinylacetate. Leningrad; Chemistry, 1983, página 123).

15 Además de peróxidos metálicos, se puede crear un medio alcalino añadiendo aditivos alcalinizantes, preferentemente directamente en la solución de H₂O₂ comercial, antes de su adición al PVA, incluyendo, pero sin estar limitados a, álcalis cáusticos o sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y ácidos inorgánicos débiles, tales como ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido silícico, o ácidos grasos carboxílicos difíciles de oxidar, incluyendo, pero sin estar limitados a, ácido acético, propiónico, butírico, láurico, palmítico y esteárico.

20 De forma muy sorprendente, esta reacción esencialmente en estado sólido entre una sustancia orgánica seca y un oxidante concentrado ocurre de una manera bastante controlada y produce un producto homogéneo.

- 25 Si el tratamiento de PVA se realiza con una solución concentrada que comprende el compuesto de peróxido inorgánico en cantidades que son equivalentes a cantidades de peróxido de hidrógeno puro de menos de un 0,05 % del peso de PVA, el producto resultante que se usa como un componente de una envoltura sintética no mejora su transparencia o reduce su opalescencia.

- 30 Si el tratamiento de PVA se lleva a cabo con una solución concentrada que comprende el compuesto de peróxido inorgánico en cantidades que son equivalentes a cantidades de peróxido de hidrógeno puro de más de un 3,0 % del peso de PVA, se conduce a una oxidación de PVA descontrolada.

35 El poli(alcohol vinílico) modificado se puede transformar en una forma conveniente para la siguiente extrusión, mediante adición de un plastificante adecuado y operaciones posteriores de moldeado.

40 Se puede usar como plastificante cualquiera de los siguientes compuestos generalmente no volátiles seleccionados del grupo que consiste en glicerol, 1,2-propilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, xilitol, inositol, manitol, trietanolamina, y polietilenglicol con un peso molecular de 200 a 10.000 uma (dalton), y mezclas de los mismos.

Este plastificante se debería añadir al PVA modificado, preferentemente en dicha una cantidad hasta llevar su porcentaje en la mezcla hasta un 5-20 %.

45 Dependiendo de la naturaleza química y estado físico del(de los) plastificante(s), este(estos) se debería(n) añadir al PVA modificado a una temperatura de 15-100 °C durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar la mayoría del agua contenida en el PVA modificado. La variante preferente del procedimiento es el mezclado de PVA y plastificante(s) a una presión reducida y en presencia de agua.

50 El plastificante se puede añadir directamente en la misma mezcladora para materiales secos y altamente viscosos que se usa para producir PVA modificado en estado sólido, preferentemente en forma de polvo, sin descargarse previamente fuera de la mezcladora.

55 En otras realizaciones de la presente invención, el plastificante se puede añadir al PVA modificado después de su descarga o en la etapa de granulación.

El tipo exacto de plastificante(s) y su(sus) contenido(s) en la mezcla se eligen teniendo en cuenta que el PVA modificado (a continuación en el presente documento denominado PVA aglomerado), en primer lugar, debería ser termoplástico, y, en segundo lugar, no pegajoso a temperatura ambiente.

60 Sometido a la selección apropiada del equipo de extrusión, el PVA modificado, así como el PVA modificado aglomerado, se pueden usar directamente para la producción de envolturas sintéticas para alimentos permeables al humo y al vapor de agua de una o múltiples capas.

65 El PVA modificado bien con o sin plastificante se puede transformar en formas más convenientes para extrusión (gránulos o comprimidos), también adecuadas para su carga en extrusoras de husillo único tradicionales para (co)extrusión de envolturas para alimentos.

El PVA modificado en forma de comprimidos se obtiene mediante conformación por prensado de PVA modificado (aglomerado) que contiene un plastificante calentado hasta una temperatura, en la que no se funde plenamente, pero únicamente se vuelve blando y pegajoso. Si es necesario, se pueden someter dichos comprimidos a secado.

El PVA modificado en forma de gránulos se obtiene mediante fusión de PVA modificado aglomerado o PVA modificado en polvo, al que se añade un plastificante en la extrusora, a una temperatura de 150 a 220°C. Extrusión de esta masa fundida, preferentemente en forma de barras, seguida de su enfriamiento (generalmente por aire), y corte en gránulos independientes.

En algunas realizaciones, por ejemplo, a fin de mejorar la homogeneidad de la composición de la película para alimentos de acuerdo con la presente invención, es preferente que dichos gránulos contengan otra resina termoplástica, preferentemente en el porcentaje de un 5 a un 40 %, que se logra mediante la adición de la resina anterior al PVA modificado aglomerado en las cantidades requeridas.

La resina termoplástica anterior puede comprender, pero sin estar limitada a, almidón termoplástico, polivinilpirrolidona termoplástica, poliamida, copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, copolímeros de bloque poliéster y poliéter, o mezclas de los mismos.

La extrusión de la masa fundida se puede realizar a través de una extrusora de granulación de husillo único o doble, o en una extrusora de husillos múltiples. En el caso preferente, la extrusora tiene una zona de desgasificación por vacío, donde se eliminan el agua residual y otros compuestos volátiles presentes o que se forman en la masa fundida.

Descripción del procedimiento de modificación de PVA

El procedimiento de preparación de PVA modificado generalmente consiste en lo siguiente.

El poli(alcohol vinílico) comercial inicial con un grado de hidrólisis desde un 70 a un 98 % en mol y viscosidad de 3-30 cPs de la solución acuosa al 4 % se mezcla, mientras se agita, con un compuesto de peróxido inorgánico o una mezcla de compuestos de peróxido o una mezcla de un compuesto de peróxido y aditivos alcalinizantes en forma de una solución acuosa concentrada en unas cantidades equivalentes a un 0,05-3,0 % (tomadas a partir del peso de PVA) de peróxido de hidrógeno puro, dando como resultado una mezcla de reacción seca al tacto. A continuación, se aumenta la temperatura, preferentemente hasta 60-90°C, y la mezcla se agita a esta temperatura hasta que la prueba de presencia de peróxido es negativa. Después de esto, a menos que se pretenda procesar adicionalmente el material resultante en la misma mezcladora, la temperatura de la mezcla se reduce a temperatura ambiente y se detiene la agitación. El producto sólido, como resultado de esta modificación es polvo de PVA modificado de flujo libre y seco al tacto. Puesto que las operaciones que siguen a la modificación de PVA comprenden la introducción de sustancias fácilmente oxidables en el producto de oxidación de PVA, los compuestos de peróxido añadidos se deberían consumir durante el procedimiento de modificación de un modo tan completo como sea posible. El control de la completitud de la reacción con respecto a los peróxidos se puede efectuar usando cualquier procedimiento analítico de determinación de peróxidos, por ejemplo, por medio de tal reactivo como yoduro de potasio en entorno ácido, que en presencia de peróxidos se oxida a yodo y forma con PVA un complejo de color brillante, el tono del cual (de azul a rojo-violeta) depende del tipo particular de PVA. La ausencia de coloración intensa después de la adición de KI acidificado a una muestra de mezcla de reacción significa que el compuesto de peróxido ha reaccionado prácticamente al completo. El tiempo requerido para la finalización del procedimiento de modificación normalmente es desde 15 a 90 minutos, dependiendo de la temperatura y el pH. En las condiciones óptimamente seleccionadas es de 20 a 60 minutos, y en las condiciones lo más preferentes desde 30 a 50 minutos. Dicha velocidad de reacción de oxidación de PVA bastante alta en ausencia de catalizadores, frente a toda apariencia, es a causa de la alta concentración de los reactivos en las condiciones del procedimiento inventado.

La modificación de PVA se puede lograr en una mezcladora para materiales secos y altamente viscosos equipada con unas paletas mezcladoras de alta velocidad, o en un agregado de dos o más de dichas mezcladoras.

Dicha mezcladora o agregado puede estar equipada, si resulta necesario, con una(s) camisa(s) de calentamiento/enfriamiento externa(s), sin embargo, en principio, la temperatura de la mezcla de reacción puede subir sin calentamiento externo, como consecuencia de la disipación de la energía mecánica aplicada. La velocidad de calentamiento en el último caso se puede controlar mediante la variación de la velocidad rotacional de las paletas mezcladoras. Opcionalmente, la mezcladora puede estar equipada con una bomba de vacío para crear un vacío, lo que facilita la eliminación del agua añadida o liberada en el transcurso de la reacción a partir de la mezcla.

Los ejemplos de tales mezcladoras son mezcladoras TRM suministradas por PLAS MEC S.r.L. (Italia) o mezcladoras verticales CW-50B/CW-200B suministradas por CHIAO WEI MECHANIC Co., LTD., (Taiwán), o agregado que consiste en un tipo de turbomezcladora FM o MB y una mezcladora universal KM universal, todas fabricadas por Reimelt Henschel MischSysteme GmbH (Alemania).

Para facilitar la extrusión de PVA modificado posterior, es deseable la adición de plastificantes, que reducen la

temperatura de fusión y la viscosidad en fundido. La adición de dicho plastificante se puede realizar de varias maneras y usando diversos dispositivos, incluyendo una extrusora de husillo doble. Sin embargo el procedimiento lo más preferente implica la adición e incorporación del(de los) plastificante(s) al PVA modificado en la misma mezcladora en la que se preparó el PVA modificado.

5 Después de que los peróxidos se hayan consumido completamente durante la reacción usada para la modificación de PVA, para una modificación de PVA adicional se pueden añadir plastificantes virtualmente no volátiles y, opcionalmente, pequeñas cantidades de agua. De esta manera, las etapas de plastificación y modificación oxidativa se realizan como un procedimiento continuo. En otra realización, estas etapas están separadas: el polvo de PVA modificado preparado previamente se carga de nuevo en una mezcladora, y se añaden a continuación los plastificantes y, opcionalmente, agua, mientras se agita con paletas mezcladoras a una velocidad baja. A continuación, se incrementa la velocidad de las paletas mezcladoras, la temperatura de la mezcla rápidamente se lleva hasta 80-100 °C, y la mezcla de PVA modificado y plastificantes se agita a esta temperatura durante 20-50 minutos. En la etapa de agitación de la mezcla a una temperatura elevada, en cualquiera de las realizaciones de la presente invención se puede eliminar la mayoría del agua añadida o liberada como resultado de la reacción. En tal caso, es preferente la aplicación de vacío creado mediante la bomba de vacío. A continuación, la velocidad de rotación de las paletas mezcladoras se reduce y, después de que la temperatura haya bajado hasta la temperatura ambiente, se detiene la agitación. El producto obtenido como resultado de esta operación es, en términos de su apariencia física, grumos secos al tacto de forma irregular con dimensiones lineales promedio de 1-3 mm, a continuación en el presente documento denominado PVA modificado aglomerado.

Las formas más convenientes y versátiles de PVA modificado adecuadas, en particular, para su carga en extrusoras de husillo único tradicionales para la (co)extrusión de envolturas para alimentos, son gránulos o comprimidos.

25 El PVA modificado en forma de comprimidos se obtiene mediante carga de PVA aglomerado en la máquina de formación de comprimidos y prensándolo en comprimidos. Durante la formación de comprimidos, el PVA modificado que contiene un plastificante se somete a calentamiento moderado, con lo que no se funde completamente, pero únicamente se vuelve blando y pegajoso, y a continuación, se prensa en comprimidos en dicha condición. El PVA modificado en forma de comprimidos se puede secar posteriormente hasta el contenido en humedad requerido usando cualquier secadora comercial adecuada.

35 El PVA modificado en forma de gránulos se obtiene mediante carga de PVA aglomerado en la extrusora, su fusión por completo a una temperatura desde 150 a 220 °C, y extrusión de esta masa fundida en forma de barras, seguida de su enfriamiento (generalmente por aire) y corte en gránulos independientes.

40 En algunos casos (por ejemplo, a fin de mejorar la homogeneidad de la composición de la película para alimentos de acuerdo con la presente invención), dichos gránulos contienen preferentemente desde un 5 a un 40 % de otra resina termoplástica, que se puede lograr cargando la resina mezclada con PVA modificado aglomerado en la relación requerida en la extrusora.

45 El uso de extrusoras para preparar composiciones (compuestos) y polímeros plastificados es bien conocido en la técnica anterior. El dispositivo de granulación puede ser una extrusora de husillo único o doble, o una extrusora de husillos múltiples. En el caso preferente, la extrusora tiene una zona de desgasificación por vacío, donde se eliminan el agua residual y otros compuestos volátiles presentes o que se forman en la masa fundida. Los ejemplos de tales dispositivos especialmente diseñados son extrusoras de granulación de las series ZSK o STS fabricadas por Coperion GmbH (Alemania), o extrusoras de husillo doble STJ- 78/180 para polímeros no resistentes a altas temperaturas, suministradas por Lantai Plastics Machinery Co., LTD., (China).

50 De esta manera, el PVA modificado proporcionado no contiene ningún componente tóxico o difícil de eliminar, tales como sales de metales pesados, que podrían penetrar en la envoltura y luego migrar hacia los productos alimenticios envasados. Esta modificación de PVA no requiere de ningún equipo de especialidad u operaciones largas o de gasto de energía, debido a que se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos y en presencia de mínimas cantidades de agua. El PVA modificado se puede convertir fácilmente en una forma conveniente para extrusión (gránulos, comprimidos, etc.) y contiene únicamente cantidades traza de componentes volátiles (tales como agua añadida o liberada durante la reacción). El producto final debería satisfacer la última condición debido a que se pretende para extrusión en fundido posterior y la ebullición exacta de los compuestos volátiles mientras el extrudido abandona una extrusora puede provocar la aparición de cavidades, huecos y daños en la integridad en un artículo extruido (envoltura para alimentos).

60 Descripción de la envoltura sintética inventada

El objeto de la invención se logra proporcionando una envoltura sintética para alimentos permeable al humo y al vapor de agua de una o múltiples capas, que comprende al menos una capa que contiene un 10 a un 95,5 % de material de poliamida, un 4,5 a un 50 % de poli(alcohol vinílico) modificado, y un 0 a un 40 % de aditivos.

65 El material de poliamida puede ser cualquier (co)poliamida sintética termoplástica (nailon), sin embargo, en las

realizaciones preferentes es poliamida o copoliamida termoplástica seleccionada del grupo que comprende poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, copoliamida 6/66, copoliamida 46/6, y mezclas de las mismas. Los aditivos usados pueden comprender plastificantes, o polímeros termoplásticos, o colorantes, o pigmentos, o aditivos antibloqueantes, o mezclas de los mismos.

5 Los aditivos se cargan preferentemente en la extrusora en forma de gránulos de resinas termoplásticas (si el aditivo es una resina por sí mismo), o mezclas madre basadas en resinas, o como ingredientes de PVA comprimido o granulado.

10 Los plastificantes usados pueden comprender glicerol, 1,2-propilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, xilitol, inositol, manitol, trietanolamina, polietilenglicol con un peso molecular de 200 a 10.000 uma, y mezclas de los mismos en la cantidad preferente de un 5-20 %.

15 La resina termoplástica usada puede comprender almidón termoplástico o polivinilpirrolidona termoplástica, o poliamida, o copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, o copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, o copolímeros de bloque de poliéster y poliéter, o copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéter, y mezclas de los mismos en la cantidad preferente de un 2-40 %.

20 Los colorantes, pigmentos, aditivos antibloqueantes o mezclas de los mismos se usan preferentemente en la cantidad total de un 0,01 a un 10 %.

25 Dependiendo del equipo de extrusión usado, el componente hidrófilo para extrusión y coextrusión de la envoltura sintética para alimentos de acuerdo con la presente invención puede comprender poli(alcohol vinílico) modificado, generalmente, en cualquiera de las formas anteriormente mencionadas, incluyendo poli(alcohol vinílico) modificado en polvo o aglomerado. Sin embargo, si se usan extrusoras de husillo único tradicionales para la extrusión de la envoltura, las formas preferentes de materias primas son gránulos o comprimidos que contienen, además de PVA modificado, plastificantes y otros aditivos funcionales y de procesamiento.

30 La envoltura sintética para alimentos de acuerdo con la presente invención puede comprender una o múltiples capas. El número total preferente de capas es desde 1 a 7.

35 Una envoltura multicapa puede tener únicamente dos o más capas que contienen PVA modificado. Dicha construcción multicapa, por ejemplo, puede mejorar la uniformidad de la distribución de las propiedades mecánicas a lo largo de la longitud de la envoltura, debido a que una realización multicapa iguala las variaciones en la composición general de la envoltura en partes diferentes de su área. Típicamente, la homogeneidad satisfactoria se logra en envolturas con al menos 3 de dichas capas.

40 Además de una capa o capas que contienen PVA modificado, las envolturas para alimentos pueden comprender capas de otras composiciones. Para mantener dicha envoltura permeable al humo y al vapor de agua, estas capas, asimismo, deben tener permeabilidad al humo y al vapor de agua suficientemente alta. Como se conoce a partir de la técnica anterior, dichas propiedades se demuestran, por ejemplo, mediante películas hechas de acuerdo con la patente rusa n.º 2182107 y que contienen mezclas de PA 6 o PA 6/66 con dichos polímeros hidrófilos como, por ejemplo, polivinilpirrolidona (PVP) o polialquiloxazolina. El uso de una capa que consiste en una mezcla de poliamida con PVP en una envoltura multicapa puede ser especialmente ventajoso, cuando es deseable el control de la adhesión de la envoltura a la carne de salchicha. Las mezclas anteriores, a diferencia de mezclas de las mismas poliamidas con poli(alcohol vinílico) no modificado de acuerdo con la presente invención, se pueden extruir como películas transparentes.

50 Las películas permeables al humo y/o al vapor de agua, que sobre todo comprenden los llamados elastómeros termoplásticos transpirables, incluyendo, pero sin estar limitados a, copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, copolímeros de bloque de poliéster y poliéter, y copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéter también son conocidas a partir de la técnica anterior. Las calidades extruibles de estas resinas se pueden usar como materia prima para capa(s) de la envoltura sintética para alimentos de acuerdo con la presente invención tanto en su forma comercial neta como en mezcla con otros materiales poliméricos.

55 Para las películas conocidas a partir de la técnica anterior el porcentaje de poliamida en dichas mezclas es alto; de lo contrario, las películas hechas de estas serían mecánicamente demasiado débiles debido a la baja resistencia mecánica típica de los copolímeros de bloque anteriores, y estas no se pueden usar, por ejemplo, como envolturas para salchichas. Para una envoltura de acuerdo con la presente invención, en la que los copolímeros de bloque transpirables anteriores se usan como materia prima para capas independientes, no hay necesidad de mantener dicha proporción, y su porcentaje en una capa puede alcanzar, en particular, un 50-100 %, puesto que un nivel aceptable de las características mecánicas de la película en total se puede proporcionar mediante otras capas. Además de poliamidas, dichas capas pueden comprender otras resinas, tales como almidón termoplástico.

65 De esta manera, las capas pueden comprender:

-(co)poliamidas seleccionadas del grupo que consiste en poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, copoliamida 6/66, copoliamida 46/6, y mezclas de las mismas,

5 -elastómeros termoplásticos transpirables, seleccionados del grupo que consiste en copolímeros de bloque de poliamida y poliéster, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéster, copolímeros de bloque de poliéster y poliéster y copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéster,

10 -polímeros solubles en agua seleccionados del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, polialquinoxalinas, ésteres y éteres de celulosa solubles en agua, almidón,

-y cualesquiera mezclas de los polímeros anteriores,

15 Los copolímeros de bloque transpirables del tipo PEBA están disponibles comercialmente, a partir de, por ejemplo, Arkema Inc. bajo Pebax®. Por lo que se sabe, los copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéster desarrollados por DuPont de Nemours (documento WO 02082913) todavía no se han comercializado. Los copolímeros de bloque transpirables de poliéster y poliéster están disponibles comercialmente por DuPont de Nemours bajo la marca Hytrel®, y por DSM Engineering como Arnitel®.

20 Los poliuretanos termoplásticos transpirables (BTU) con bloques de poliéster están disponibles comercialmente, por ejemplo, por Lubrizol Co. como Estane®.

25 Cualquiera de las capas anteriores puede estar en una de las superficies externas (una envoltura tubular tiene dos superficies distintas: las superficies exteriores y las interiores del tubo) o en el centro de la envoltura. En el caso en el que al menos una de las superficies externas contenga copolímeros de bloque transpirables con la temperatura de fusión de aproximadamente 150-180 °C, tales como copolímeros de bloque de poliamida y poliéster, dicha película se puede usar en la forma plana (no tubular) para llenar con carne de salchicha en máquinas de envasado FFS, bien de tipo vertical u horizontal. Dependiendo de si los copolímeros de bloque de bajo punto de fusión están presentes únicamente en una o ambas superficies, el envase se puede sellar, bien por medio de sellado de tope o de solapamiento.

30 Además, cualquiera de las capas anteriores puede comprender colorantes, pigmentos, plastificantes, aditivos antibloqueantes, etc., en la cantidad total de desde un 0,01 a un 10 %.

35 La envoltura de acuerdo con la presente invención se puede hacer bien en forma tubular o como película plana. Además, la envoltura tubular se puede fruncir en hebras o varillas compactas. También se puede hacer como un tubo de forma cilíndrica o espiral.

40 El espesor total de la envoltura de acuerdo con la presente invención puede ser desde 15 a 60 µm, en la realización preferente desde 18 a 40 µm, y en la realización lo más preferente desde 18 a 30 µm.

El espesor total de las capas que contienen PVA modificado obtenido de acuerdo con el procedimiento dado a conocer en la presente invención generalmente puede ser desde un 20 a un 100 % del espesor total de la envoltura.

45 La envoltura de acuerdo con la presente invención tiene propiedades ópticas mejoradas en comparación con las envolturas obtenidas con el uso de PVA no modificado como componente hidrófilo, que, como se mencionó anteriormente, adquieren una fuerte opalescencia o perlencia durante la humidificación, volviéndose virtualmente opacas. Al parecer, esto se debe al hecho de que la fase dispersada del compuesto hidrófilo presente en la envoltura absorbe humedad más que la matriz de poliamida, lo que da como resultado una mayor diferencia en los índices de refracción de estas fases. Se conoce que la perlencia en películas tiene lugar cuando el cuerpo de película contiene heterogeneidades ópticas en forma de partículas o dominios aplanados con un espesor aproximadamente correspondiente a la longitud de onda de la luz visible, es decir, 0,390-0,750 µm, y cuando dichas partículas o dominios aplanados se orientan predominantemente longitudinalmente en el plano de película. Se pueden usar pigmentos especiales con dichos parámetros geométricos diseñados para crear recubrimientos perlados, mientras que en la propia madreperla este efecto es a causa de los cristales planos de aragonita con un espesor de aproximadamente 0,5 µm. Una apariencia similar es característica de los dominios de fase hidrófilos en envolturas producidas de acuerdo con la patente de la Federación Rusa n.º 2182107. Si, por cualquier razón, el espesor de los dominios disminuye, que al parecer tiene lugar en el uso de PVA modificado, esto conduce a una reducción significativa de la opalescencia.

60 La siguiente descripción demuestra algunas realizaciones posibles de la presente invención. Los ejemplos mostrados únicamente tienen carácter ilustrativo e incondicionalmente no cubren el alcance y espíritu totales de la presente invención, dada a conocer por sus reivindicaciones.

Realizaciones de la invención

65 Procedimientos de prueba

1. Prueba cualitativa frente a la presencia de peróxidos

5 0,5 g del material sometido a prueba (PVA modificado tomado de la mezcladora) se añaden al tubo de prueba que contiene 5 ml de solución de yoduro de potasio al 10 % acidificada con ácido sulfúrico hasta pH 1. La coloración rojo-violeta de la solución significa que está presente un peróxido.

2. Evaluación visual de la apariencia y transparencia de la envoltura

10 La evaluación se lleva a cabo por un grupo que consiste en 10 expertos, que llegan a una decisión consensuada relativa a la apariencia de la envoltura en un producto recién preparado (salchicha de Fráncfort escaldada). A continuación, cada experto evalúa, con independencia de los demás, el grado de transparencia de acuerdo con la clasificación en la que la puntuación «0» significa transparencia visual ideal, y la puntuación «10» significa opacidad completa, después de lo que se calcula la evaluación promedio.

15 3. Determinación por microscopía electrónica de la presencia de una fase de PVA independiente en la envoltura

20 La determinación de la presencia de una fase de PVA independiente en la envoltura se realizó por medio de microscopía electrónica de transmisión, como se describe en la patente de la Federación Rusa n.º 2182107, en un microcorte de la envoltura con un espesor de 0,1 µm, que se asentó durante unos pocos segundos, después del corte de la película, en un separador que contenía una solución acuosa de alcohol, con el lavado por separación resultante de los componentes solubles en agua que hace visible en el microscopio electrónico sus dominios de fase como huecos.

25 4. Evaluación de los efectos de ahumado

30 La evaluación se lleva a cabo por 10 expertos, que evalúan individualmente los efectos de ahumado en muestras de salchichas de Fráncfort peladas (el sabor y color ahumados de su propia piel ahumada) logrados durante el tratamiento de las salchichas de Fráncfort en diferentes envolturas en las mismas condiciones de ahumado. La clasificación de la evaluación se elige de tal manera que la puntuación «0» se corresponde con el efecto logrado para las salchichas de Fráncfort en la envoltura de celulosa NOJAX® comercialmente disponible suministrada por Viskase Co. (Darien, Illinois, EE. UU.), con los mismos diámetro y espesor que las envolturas sometidas a prueba, mientras que la puntuación «10» se corresponde con el efecto logrado con el uso de una envoltura PA 6/66 sin ningún aditivo (ejemplo comparativo 5C). A continuación, se calcula el valor de la puntuación promedio.

35 5. Evaluación de la proporción de pérdida de peso en el procedimiento de cocción de salchichas de Fráncfort

40 La pérdida de peso en la producción de salchichas de Fráncfort tiene lugar principalmente en la etapa de ahumado/asado/secado (65-75 °C, tiempo total de aproximadamente 50 minutos) a causa de la evaporación del agua a través de envolturas permeables al vapor. De esta manera, este parámetro caracteriza la capacidad de una envoltura para transmitir vapor de agua en las condiciones actuales del procedimiento de preparación del producto de salchicha.

45 La pérdida de peso (kg) se calcula como la diferencia entre el peso de una ristra de salchichas de Fráncfort después del relleno y el peso de la misma ristra después de la cocción final. La proporción de pérdida de peso es la relación de la pérdida de peso con respecto al peso de la ristra de salchichas de Fráncfort después del relleno, expresada como un porcentaje.

50 6. Evaluación de la capacidad para pelarse en máquinas para pelar automáticas

55 Las salchichas de Fráncfort en forma de ristras que pesaban 12 kg en diferentes envolturas cocidas sometidas a prueba, después del ciclo de producción completo, incluyendo escaldado y ahumado, se pelaron en una máquina para pelar automática Model 2600 hecha por Townsend. Si no había problemas con el pelado, a la envoltura se le daba la calificación de evaluación «1», y si el pelado era imposible, la calificación de evaluación «3».

Los resultados de las pruebas realizadas mediante los procedimientos 2-6 se evidencian en la tabla. Los siguientes ejemplos dan a conocer las realizaciones preferentes de la invención.

Producción de polvo de poli(alcohol vinílico) modificado

60 **Ejemplo 1a**

65 60 kg de poli(alcohol vinílico), calidad BC-05 suministrado por Chang Chun Petrochemical Co. LTD., Taipei, Taiwán (grado de hidrólisis de un 75 % en mol, viscosidad de 5,2 cPs de solución acuosa al 4 %) se cargan en una mezcladora CW-200 E-400L equipada con unas paletas mezcladoras con velocidad rotacional variable y con una camisa de calentamiento/ enfriamiento. El agua caliente a la temperatura de 60 °C se suministra a la camisa, y

comienza el mezclado a una velocidad baja (150 rpm). Se continúa el mezclado durante 15 minutos, procedimiento durante el que la temperatura de poli(alcohol vinílico) se incrementa hasta 45 °C. A continuación, 900 g de solución acuosa de H₂O₂ al 38 % (peróxido de hidrógeno comercial de calidad alimentaria), en la que se disuelven adicionalmente 180 g de acetato de sodio (X4, Sigma-Aldrich), se añaden, durante 3 minutos, a través de la puerta de carga de la mezcladora, a una velocidad baja de las paletas mezcladoras. Es decir, la cantidad total del peróxido en peróxido de hidrógeno puro equivalente es un 0,57 % del peso del poli(alcohol vinílico) inicial. Además la mezcla se mezcla a una velocidad baja de las paletas mezcladoras durante 5 minutos más. Al final de esta etapa de procesamiento, la temperatura de la mezcla es 38 °C. A continuación, se incrementa la velocidad de las paletas mezcladoras hasta 185 rpm y la mezcla se mezcla durante 20 minutos más. Durante los primeros 10 minutos la temperatura de la mezcla sube hasta 65 °C, y en los 10 minutos posteriores hasta 75 °C a causa del calentamiento externo y fricción interna simultáneos. En el transcurso del calentamiento, las muestras de la mezcla se toman regularmente a partir de la mezcladora y se someten a prueba frente a la presencia de peróxido residual. Al final de este periodo, la prueba de peróxido de las muestras se vuelve negativa. A continuación, la velocidad de las paletas mezcladoras se reduce a 150 rpm, y se suministra agua fría a la camisa a la temperatura de 15 °C, y la mezcla se mezcla en estas condiciones durante 20 minutos. Durante este tiempo la temperatura de las mezclas se baja hasta 30 °C, después de lo que se para el mezclado y se descarga el producto pulverulento seco al tacto.

Ejemplo 1b

La modificación de poli(alcohol vinílico) se lleva a cabo en la misma manera que en el ejemplo 1a, con excepción de que el PVA se trata con una mezcla de 1.650 g de solución acuosa de H₂O₂ al 38 % (peróxido de hidrógeno comercial de calidad alimentaria) y 44g de peróxido de sodio (X4, Sigma-Aldrich) disueltos en la misma. En este caso, la cantidad total de peróxido para el mismo peso de PVA es 2 veces mayor que en el ejemplo 1a. Es decir, la cantidad total de peróxidos es un 1,14 % del peso del poli(alcohol vinílico) inicial en equivalentes de peróxido de hidrógeno puro. Además, el tiempo requerido para este procedimiento de modificación, es decir, hasta el consumo completo del peróxido en este ejemplo es 5 minutos más largo que en el ejemplo 1a. A continuación, se descarga el producto pulverulento seco al tacto.

Ejemplo 1c

La modificación de poli(alcohol vinílico) se lleva a cabo de acuerdo con el ejemplo 1b, con excepción de que el PVA usado tiene el grado de hidrólisis de un 86 % en mol, viscosidad de 29,5 cPs de solución acuosa al 4 % (BP-20 del mismo fabricante). El procedimiento de modificación dura aproximadamente el mismo tiempo que en el ejemplo 1a. A continuación, se descarga el producto pulverulento seco al tacto.

Producción de poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado

Ejemplo 2a

El poli(alcohol vinílico) modificado se prepara en la misma manera que en el ejemplo 1a hasta el tiempo en el que la prueba frente a la presencia de peróxido residual se vuelve negativa. Después de esto, una mezcla de 7 kg de glicerol y 0,5 kg de polietilenglicol líquido (MW≈400) se añade a la mezcla a la misma temperatura de 75 °C y la velocidad de las paletas mezcladoras de 180 rpm. Es decir, la cantidad total del plastificante es un 12,5 %. Además, la mezcla se mezcla durante 10 minutos, mientras que la temperatura aumenta hasta 90 °C. A continuación, la velocidad de las paletas mezcladoras se reduce a 150 rpm, y se suministra agua fría a la temperatura de 15 °C a la camisa, y la mezcla se mezcla de nuevo durante 20 minutos. A lo largo de este tiempo, la temperatura de la mezcla baja hasta 30 °C, después de esto se para el mezclado y el poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado producido se descarga de la mezcladora.

El PVA modificado aglomerado, en términos de su apariencia física, se obtiene en forma de grumos secos al tacto sueltas no adherentes de forma irregular con un tamaño lineal promedio de 0,5-1,5 mm.

Su contenido en agua residual es un 1,5 %.

Ejemplo 2b

Se usa la misma mezcladora (ejemplo 1a) para la carga del polvo de PVA modificado producido, de acuerdo con el ejemplo 1a, dos días antes, y se añaden gradualmente 3,5 kg de glicerol durante 3 minutos, mientras se agita a través de la puerta de carga a la velocidad de las paletas mezcladoras de 150 rpm. De esta manera, el porcentaje del plastificante es un 5 % del peso de la mezcla. A continuación, la mezcla se mezcla a la misma velocidad de las paletas mezcladoras durante 10 minutos más. Después de esto, la velocidad de las paletas mezcladoras se incrementa hasta 185 rpm, mientras simultáneamente se crea un vacío de 2-4 Torr (mm Hg) por medio de una bomba de vacío conectada, y la mezcla se mezcla durante 20 minutos. Durante los primeros 10 minutos la temperatura aumenta desde 25 a 80 °C, y en los 10 minutos posteriores hasta 90 °C. Se han de realizar operaciones adicionales en la misma manera que en el ejemplo 2a. El producto resultante es un conjunto de grumos de forma irregular con un tamaño lineal promedio de 0,5-1,5 mm.

El contenido en agua residual en el producto resultante es un 1 %.

Ejemplo 2c

5 El poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado se realiza en la misma manera que en el ejemplo 2a, con la excepción de que el producto obtenido de acuerdo con el ejemplo 1b se usa como el polvo de PVA modificado. Además, la duración de la última etapa de calentamiento con vacío simultáneo se incrementa hasta 25 minutos.

10 El contenido en agua residual en dicho producto aglomerado es un 0,3 %.

Ejemplo 2d

15 La producción de poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado se realiza en la misma manera que en el ejemplo 2b, con la excepción de que el producto obtenido de acuerdo con el ejemplo 1c se usa como el polvo de PVA modificado.

El contenido en agua residual en el producto resultante es un 0,9 %.

Producción de poli(alcohol vinílico) modificado comprimido

Ejemplo 3a

20 El poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado producido de acuerdo con el ejemplo 2a se carga en la tolva de una máquina de formación de comprimidos RTP 30 fabricada por NPK NATA (Mariupol, Ucrania) y se moldea por prensado a la temperatura de 160 °C en comprimidos cilíndricos con el diámetro de 7 mm y altura de 2 mm, que se enfrían a continuación mediante flujo de aire. Los comprimidos resultantes de poli(alcohol vinílico) modificado se secan a continuación durante 4 horas en un horno de vacío de 0,1 Torr y 110 °C hasta que el contenido en humedad es un 0,1 %.

Ejemplo 3b

30 La producción de poli(alcohol vinílico) modificado comprimido se logra en la misma manera que en el ejemplo 3a, con la excepción de que el PVA modificado aglomerado obtenido de acuerdo con el ejemplo 2c se carga en la tolva de la máquina de formación de comprimidos.

Ejemplo 3c

35 Los comprimidos de poli(alcohol vinílico) modificado se producen de acuerdo con el ejemplo 3a, con la excepción de que el PVA modificado aglomerado usado para la formación de comprimidos se obtiene como se indica en el ejemplo 2d.

Producción de poli(alcohol vinílico) modificado granulado

Ejemplo 4a

45 El poli(alcohol vinílico) modificado aglomerado obtenido como en el ejemplo 2a se carga en la tolva de una extrusora de husillo doble STJ-78/180 fabricada por Lantai Plastics Machinery Co., LTD., (China) y equipada con una bomba de vacío en la zona de desgasificación, se funde y extruye en forma de barras, que se enfrían a continuación en un flujo de aire frío y se cortan en gránulos cilíndricos independientes con un diámetro de 2 mm y altura de 1 mm. Perfil de temperaturas de la extrusora: zonas 1-2: 150 °C, zonas 3-9: 160 °C, la bomba de vacío crea un vacío de 0,1 Torr en la zona 7.

El contenido en humedad de los gránulos obtenidos es un 0,2 %.

Ejemplo 4b

55 La producción de poli(alcohol vinílico) modificado granulado se logra como en el ejemplo 4a, con la excepción de que el material cargado en la tolva de la extrusora es una mezcla de un 60 % de PVA modificado aglomerado obtenido de acuerdo con el ejemplo 2a, y un 40 % de polieteramida en bloque granulada (Pebax® MH1657 suministrada por Archema).

60 El contenido en humedad de los gránulos obtenidos es un 0,40 %.

Envolturas monocapa que contienen PVA modificado

Ejemplo 5a

Una mezcla que consiste en un 35 % de PVA modificado comprimido obtenido de acuerdo con el ejemplo 3a, y un 65 % de PA 6/66 (Ultramid C33 suministrado por BASF SE, Alemania) se carga en la tolva de una extrusora de husillo único (fabricada por Ankele Kunststoffmaschinenbau GbR, Alemania) con el diámetro de husillo de 45 mm y longitud de 1.125 mm, se funde y mezcla. El extrudido de masa fundida abandona una boquilla anular en forma de materia de película tubular de colada, que se inactiva con agua fría hasta una temperatura de 13-15 °C. El tubo primario solidificado resultante tiene el espesor promedio de 128 µm y el diámetro promedio de 7,5 mm. Se usa un sistema de rodillos para hacer pasar el tubo primario aplanado a la zona operativa de un calentador IR de panel plano y se calienta hasta la temperatura de 80 °C, con transferencia posterior a la zona de estiramiento, donde el tubo primario se somete a estiramiento en la máquina, y direcciones transversales con los factores de 2,7 y 3,6 respectivamente, usando el aire soplado bajo un exceso de presión de aproximadamente 2 atm, y dos pares de rodillos de laminación activos que mantienen el aire en la burbuja y giran a diferentes velocidades. El tubo estirado biaxialmente resultante en forma de una burbuja levemente soplada se hace pasar a la zona operativa del calentador IR tubular, donde se calienta hasta 150 °C y se mantiene a esta temperatura durante 5 segundos. En esta etapa, conocida como termofijación, la película se somete simultáneamente a contracción en un 15 % en la dirección de máquina, y en un 23 % en la dirección transversal. La envoltura tubular monocapa resultante con el diámetro promedio de 22 mm y el espesor promedio de 20 µm es adecuada para su uso como una envoltura para salchichas de Fráncfort.

Las características de esta y otras envolturas en relación con los objetos de la presente invención se muestran en la tabla.

Ejemplo 5b

La envoltura monocapa se prepara en la misma manera que en el ejemplo 5a, pero con el uso de PVA modificado comprimido obtenido de acuerdo con el ejemplo 3b.

Ejemplo 5c

La envoltura monocapa se prepara en la misma manera que en el ejemplo 5a, pero con el uso de PVA modificado comprimido obtenido de acuerdo con el ejemplo 3c.

Ejemplo 5d

La envoltura monocapa se prepara de acuerdo con el ejemplo 5a, pero la extrusora se carga con la siguiente mezcla de gránulos: un 35 % de PA 6/66 (Ultramid C33 suministrado por BASF SE, Alemania), y un de 65 % PVA modificado granulado en la misma manera que en el ejemplo 4b.

Ejemplos comparativos de envolturas monocapa

Ejemplo comparativo 5A

La envoltura monocapa se prepara de acuerdo con el ejemplo 5a, con excepción de que, en vez de PVA modificado, para su producción se usa PVA no modificado con el grado de hidrólisis de un 75 % y viscosidad de 5 cPs de solución acuosa al 4 % (BC-05 suministrado por Chang Chun Petrochemical Co., LTD., Taipei, Taiwán), que se somete a formación de comprimidos y aglomeración preliminar en la misma manera que en los ejemplos 2a y 3a.

Ejemplo comparativo 5B

La envoltura monocapa se prepara de acuerdo con el ejemplo 5a, con excepción de que, en vez de PVA modificado, para su producción se usa PVA no modificado con el grado de hidrólisis de un 86 % y viscosidad de 29,5 cP de solución acuosa al 4 % (BC-20 suministrado por Chang Chun Petrochemical Co., LTD., Taipei, Taiwán), que se somete a formación de comprimidos y aglomeración preliminar en la misma manera que en los ejemplos 2a y 3a.

Ejemplo comparativo 5C

La envoltura monocapa se prepara de acuerdo con el ejemplo 5a, sin embargo, usando PA 6/66 puro bajo Ultramid® C33 suministrado por BASF SE, Alemania.

Envolturas multicapa que contienen PVA modificado

Ejemplo 6a

La materia prima de polímero, la composición del cual se describe en el ejemplo 5a, se carga en tolvas de dos extrusoras de igual capacidad productiva, que constituyen una máquina de extrusión de dos capas, en la que se funde y mezcla la materia prima. La masa fundida se transfiere a continuación al cabezal de extrusión de dos capas, en el que la masa fundida se conforma en un extrudido de dos capas, que abandona la boquilla anular como materia

de película tubular que se desactiva a continuación con agua fría hasta una temperatura de 13- 25 °C. El tubo primario solidificado resultante tiene el espesor promedio de 128 µm y el diámetro promedio de 7,5 mm. Las operaciones posteriores se han de realizar de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5a. El producto es una envoltura tubular con el diámetro promedio de 22 mm y el espesor promedio de 20 µm coextruida usando dos capas de igual espesor de la misma composición.

Ejemplo 6b

Tres extrusoras (A, B y C) que funcionan en las capacidades relativas de A:B:C=1:3:1 y que constituyen una unidad de extrusión de tres capas se cargan con materia prima de la siguiente composición:

A y C: copolímeros de bloque de poliamida y poliéter (Pebax 3000 MV suministrado por Arkema Inc.);

B: materia prima polimérica en la misma manera que en el ejemplo 5a para producir una envoltura monocapa.

En las tres extrusoras se fundió la materia prima anterior y, donde fue necesario, se mezcló para obtener masas fundidas homogéneas. A continuación, las masas fundidas se transfieren al cabezal de extrusión de tres capas para conformar un extrudido de tres capas, que, a continuación, abandona la boquilla anular como una película tubular de tres capas, en la que la capa interior está hecha del material de la extrusora A, la capa central está hecha del material de la extrusora B, y la capa exterior está hecha del material de la extrusora C. Se realizaron operaciones adicionales de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5a. La envoltura tubular preparada tiene los mismos parámetros geométricos, pero comprende tres capas con las relaciones de espesor aproximadas de 1:3:1 (con un pequeño ajuste para la diferencia insignificante en densidades de las composiciones poliméricas de las capas).

La siguiente tabla contiene las características de las envolturas preparadas.

Tabla

Envoltura preparada de acuerdo con el ejemplo:	Apariencia en producto acabado	Evaluación de transparencia	Evaluación de sabor ahumado	Evaluación de color ahumado	Presencia de fase (de acuerdo con TEM*)	Proporción de pérdida de peso, %	Capacidad para pelarse en máquina para pelar automática
5a	opalescencia débil	2,5	4,1	6,3	no	10,7	1
5b	opalescencia más fuerte que en el ejemplo 5a	3,5	4,2	6,5	sí	10,3	1
5c	opalescencia más débil que en el ejemplo 5a	1,5	3,9	6,0	no	11,0	1
5d	la opalescencia más débil entre las envolturas monocapa	0,8	2,0	4,1	no	11,5	1
6a	opalescencia débil	1,5	3,1	5,8	no	10,8	1
6b	opalescencia débil glaseada	1,1	1,5	3,6	no	11,8	1
comparativo 5A	opalescencia fuerte	8,3	5,5	8,1	sí	8,6	1
comparativo 5B	opalescencia muy fuerte	9,5	5,4	7,9	sí	9,3	1
comparativo 5C	ligeramente turbio	0,5	10	10	-	5,7	3
envoltura de celulosa NOJAX®	transparente	0,2	0	0	-	13,5	1

*Microscopía electrónica de transmisión

5 Como se puede ver a partir de los datos anteriores, las envolturas hechas de acuerdo con la presente invención son más transparentes y presentan una opalescencia más débil en comparación con las envolturas obtenidas con el uso de poli(alcohol vinílico) no modificado. Las envolturas propuestas conservan un alto nivel de permeabilidad al humo (véase la evaluación del sabor y color ahumado) y capacidad para pelarse en una planta automática (máquinas para pelar), así como una baja adhesión al relleno. La capacidad para pelarse de dichas envolturas para salchichas de Fráncfort es comparable a las envolturas de celulosa peladas tradicionalmente en un equipo automático. Por esta razón, son especialmente adecuadas para su uso como envolturas para salchichas de Fráncfort.

10 De forma sorprendente, a pesar del hecho de que todas las envolturas de acuerdo con la presente invención muestran signos visibles, aunque significativamente atenuados, de la presencia de la fase de PVA altamente dispersada en (co)poliamida expresada mediante opalescencia, es decir, dispersión de la luz en estos dominios de fase de determinadas formas y espesores, las envolturas preparadas de acuerdo con los ejemplos 5a, 5c, 5d, 6a y 6b no muestran ninguna presencia de los dominios de fase hidrófilos durante el examen por medio de un microscopio electrónico de transmisión. No se pretende plantear ninguna teoría, pero se cree que es oportuno asumir que este fenómeno puede explicar el hecho de que el PVA se combina, a través de los grupos aldehído, que, como se conoce, el PVA adquiere como resultado del tratamiento con oxidantes, con grupos amino de poliamida y, por ello, se vuelve insoluble en agua. Por lo tanto, no se puede separar por lavado cuando los microcortes penetran en el agua, y sus dominios no se encuentran mediante examen con microscopio electrónico.

20 De este modo, se han obtenido envolturas con propiedades ópticas mejoradas, que no solo conservan las propiedades ventajosas de envolturas que pueden ahumarse basadas en poliamida conocidas, pero también son superiores a las últimas en términos de capacidad para ahumarse, y, de esta manera, se han logrado los objetos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un poli(alcohol vinílico) modificado, caracterizado por que se produce mediante un procedimiento que comprende una etapa de tratamiento de poli(alcohol vinílico) en estado sólido que tiene el grado de hidrólisis desde un 70 a un 98 % en mol y viscosidad de 3-30 cPs de solución acuosa al 4 % con solución acuosa concentrada de un compuesto de peróxido inorgánico seleccionado del grupo que comprende peróxido de sodio, peróxido de potasio, peróxido de calcio, peróxido de hidrógeno, o mezclas de los mismos en la cantidad de un 0,05-3,0 % del peso de poli(alcohol vinílico) en equivalentes de peróxido de hidrógeno puro a una temperatura de 45-100 °C.
2. El poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poli(alcohol vinílico) se usa en forma de polvo, pequeños gránulos, escamas o dicho otro material sólido de flujo libre.
3. El poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la reivindicación 1, el procedimiento de producción del cual comprende una etapa adicional de introducción de un 5-20 % de plastificante seleccionado del grupo que comprende glicerol, 1,2-propilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, sorbitol, xilitol, inositol, manitol, trietanolamina, polietilenglicol con un peso molecular desde 200 a 10.000 uma, y mezclas de los mismos en el poli(alcohol vinílico) modificado.
4. El poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la reivindicación 3, el procedimiento de producción del cual comprende una etapa adicional de prensado del poli(alcohol vinílico) modificado en comprimidos.
5. El poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la reivindicación 3, el procedimiento de producción del cual comprende una etapa adicional de granulación por extrusión del poli(alcohol vinílico) modificado que contiene plastificante o de su mezcla con un 5-40 % de otra resina termoplástica seleccionada del grupo que comprende almidón termoplástico, polivinilpirrolidona termoplástica, poliamida, copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, copolímeros de bloque de poliéster y poliéter, y mezclas de los mismos a una temperatura desde 150 a 220 °C.
6. Una envoltura sintética para alimentos permeable al humo y al vapor de agua, caracterizada por que comprende una o más capas, que comprende al menos una capa que comprende desde un 4,5 a un 50 % de poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la reivindicación 1, desde un 10 a un 95,5 % de material de poliamida, y desde un 0 a un 40 % de aditivos.
7. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el material de poliamida es una poliamida o copoliamida termoplástica seleccionada del grupo que comprende poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, copoliamida 6/66, copoliamida 46/6, y mezclas de las mismas.
8. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, en la que los aditivos son resinas termoplásticas, o plastificantes o colorantes, o pigmentos, o agentes antibloqueantes, o mezclas de los mismos.
9. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la resina termoplástica está seleccionada del grupo que comprende almidón termoplástico, polivinilpirrolidona termoplástica, copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, copolímeros de bloque de poliéster y poliéter, copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéter, y mezclas de los mismos, en la cantidad preferente de un 2-40 %.
10. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende desde 1 a 7 capas.
11. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende desde 1 a 3 capas que contienen poli(alcohol vinílico) modificado obtenido de acuerdo con la reivindicación 1.
12. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende capas que no contienen poli(alcohol vinílico) modificado, en la cantidad preferente desde 1 a 6.
13. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 12, en la que las capas contienen polímeros seleccionados del grupo que consiste en
 - (co)poliamidas,
 - elastómeros termoplásticos transpirables seleccionados del grupo que comprende copolímeros de bloque de poliamida y poliéter, copolímeros de bloque de poliuretano y poliéter, copolímeros de bloque de poliéster y poliéter, copolímeros de bloque de poliamida, poliéster y poliéter,
 - polímeros solubles en agua seleccionados del grupo que comprende polivinilpirrolidona, polialquiloxazolininas, ésteres

y éteres de celulosa solubles en agua, almidón termoplástico,

y cualesquiera mezclas de los polímeros anteriores.

- 5 14. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el espesor de envoltura es desde 15 a 60 μm , en la realización preferente desde 18 a 40 μm , y en la realización lo más preferente desde 18 a 30 μm .
- 10 15. La envoltura sintética permeable al humo y al vapor de agua de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el espesor total de las capas que contienen poli(alcohol vinílico) modificado es desde un 20 a un 100 % del espesor total de la envoltura.