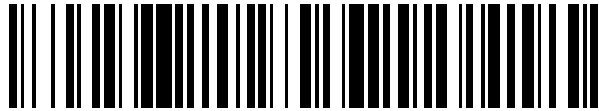


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 546**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18	(2006.01)
C08L 29/04	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)
B65D 81/24	(2006.01)
A22C 13/00	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08L 77/06	(2006.01)
A22C 11/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2012 PCT/US2012/069271**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13090442**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012 E 12856788 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2764040**

54 Título: **Envoltura termoplástica ahumable**

30 Prioridad:

12.12.2011 US 201161569771 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2017

73 Titular/es:

**VISKASE COMPANIES, INC. (100.0%)
8205 S. Cass Avenue, Suite 115
Darien, IL 60561, US**

72 Inventor/es:

**SIDDIQUI, AAMIR, W. y
TAMEZ DE CARBALLERO, NANCY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 546 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

Envoltura termoplástica ahumable

Campo técnico

- 5 La descripción se refiere a películas termoplásticas y en particular a envolturas tubulares para alimentos adecuadas para el procesamiento y la producción de embutidos ahumados o de otros productos alimenticios. Estas películas tienen una porosidad que permite que tanto el humo gaseoso como el humo líquido migren a través de ellas, para aromatizar y/o colorear el producto alimenticio embutido, además de proporcionar, de manera sorprendente, un alto grado de propiedades de barrera al paso del oxígeno.

Antecedentes

- 10 Históricamente, diversos productos alimenticios tales como embutidos y quesos se han producido en envolturas que eran de origen natural, por ejemplo, derivadas de intestinos de animales, o sintéticas, tales como las hechas de colágeno o de celulosa. El producto alimenticio se embute en la envoltura y, gracias a la permeabilidad de estos tipos de envoltura, el producto alimenticio, tal como carne de embutido, puede ser expuesto al humo de madera, disponible tanto en forma gaseosa como líquida, que imparte un componente de sabor y/o color al embutido.

- 15 En la actualidad, los fabricantes de embutidos están interesados en disponer de otro tipo de envoltura sintética a base de polímeros y en particular a base de materiales termoplásticos disponibles. Estas envolturas termoplásticas han de ser suficientemente porosas para ser ahumables por humo líquido y/o gaseoso. Si bien las envolturas de material plástico son bien conocidas en la fabricación de embutidos, los materiales plásticos ahumables plantean problemas especiales debido a su impermeabilidad al aire y a los líquidos.

- 20 En la actualidad, las envolturas termoplásticas son principalmente envolturas de mayor tamaño y, debido a sus propiedades de barrera al oxígeno, pueden permanecer sobre el producto cárnico después del procesamiento. Sin embargo, existe una demanda de envolturas de diámetros más pequeños para producir embutidos de tipo "perrito caliente" y, por lo general, estos tipos de envolturas deben ser retirados del embutido procesado, aunque algunos fabricantes pueden preferir dejar la envoltura como una barrera al paso del oxígeno cuando se venden al consumidor, quien los removerá antes de calentarlos y de comerlos.

- 25 Algunas envolturas termoplásticas están hechas de poliamidas, en forma de películas ya sea monocapa o multicapa que tienen por lo menos una capa de poliamida (nylon). También se conocen envolturas que comprenden una mezcla de nylon con poliéster, como también envolturas multicapa de nylon con polímeros o copolímeros de etileno. Estos tipos de envolturas también pueden tener un contenido de humedad en el intervalo de aproximadamente 1 - 3 % en peso (% p). También se conocen envolturas de capas múltiples, tales como las que tienen una capa exterior de nylon y una capa interior o de contacto con el producto alimenticio, hecha de un material absorbente tal como una película celulósica o un polímero con una estructura de celdas abiertas. Hay envolturas termoplásticas que son ahumables con humo gaseoso y que producen una gama de colores y sabores, desde ligeramente rojizo hasta el color que se aproxima al que puede observarse cuando se usa y ahúma la envoltura celulósica.

- 35 El humo está disponible tanto en forma líquida como en forma gaseosa. Ambas formas son bien conocidas en la industria del procesamiento de embutidos y alimentos. La versión líquida se utiliza a menudo en operaciones de procesamiento en las que los embutidos unidos entre sí a modo de ristra son rociados o halados a través de baños del humo líquido, y por lo general a temperatura ambiente. Las propiedades de barrera contra la humedad de las envolturas termoplásticas impiden, por lo general, la transferencia de humo líquido a través de la envoltura a la carne embutida. Las envolturas celulósicas son preferidas por su color y por la transferencia del sabor usando humo líquido, así como con humo gaseoso.

- 40 Aún persiste la necesidad de envolturas de material plástico que se puedan producir a elevadas velocidades, que sean suficientemente rígidas para mantener su forma una vez rellenas con el producto alimenticio, que no se arruguen durante la producción de los embutidos, y que sean lo suficientemente porosas para permitir que los componentes de humo presentes en tanto el humo líquido como en el humo gaseoso pasen a través de los productos alimenticios contenidos.

- 45 Como se expone en la patente de EE.UU. 4.303.711, "Tubular film for packing and casing paste-type foodstuffs especially sausage and cheese", Erk et al., expedida el 1 de diciembre de 1981, las "envolturas de material plástico de una sola capa no estiradas que consisten en homopoliamidas superiores (poliamida 11 y poliamida 12)", son bien conocidas como envolturas de material plástico que consisten en tales poliamidas coextruidas en dos capas con poliamida 6 como capa exterior. Estas envolturas de poliamida pueden fabricarse fácilmente mediante la técnica de la película soplada, pero típicamente sufren de falta de estabilidad dimensional y de uniformidad, por el hecho de deformarse durante su relleno de manera que es difícil la producción de embutidos rellenos con un diámetro uniforme. La patente '711 indica además que estas películas no estiradas presentan una apariencia indeseablemente arrugada después de cocinar y enfriar. Estas envolturas están destinadas a quedar sobre el embutido terminado, y por lo tanto una apariencia arrugada es un rasgo negativo. Además, esta envoltura no está prevista para ser porosa, sino más bien impermeable al paso de la humedad y del oxígeno.

Para superar los defectos o el rendimiento inadecuado de las envolturas termoplásticas sin costura producidas mediante la tecnología de película soplada, se han fabricado envolturas de material plástico usando la orientación de estiramiento.

5 También, se han efectuado diversos intentos por fabricar envolturas de poliamida orientadas por estiramiento. Se ha informado que las envolturas uniaxialmente estiradas que sólo se estiran en la dirección longitudinal ("dirección de la máquina") ("MD") tienen las mismas desventajas que las envolturas no estiradas en cuanto a una insuficiente estabilidad dimensional, un diámetro no uniforme y arrugamiento excesivo.

10 La patente de EE.UU. 4.560.520, "Single-layer elastic tubular film of polyamide used for packaging paste substances and a process for the production of such film", Erk et al., expedida el 24 de diciembre de 1985, describe la formación de películas tubulares monocapa de poliamida, estiradas multiaxialmente, por ejemplo, de nailon 6 o nailon 66, que tienen propiedades elásticas y que se utilizan para envasar embutidos de mesa y embutidos cocidos. Las películas descritas son "fijadas térmicamente" y encogidas después de su estiramiento, por ejemplo, sometiendo el tubo a una contracción controlada de por lo menos el 15 % y como máximo el 40 % a temperaturas superiores a los 90 °C y también exponiendo la película a irradiación infrarroja. Esto tiene la finalidad de producir una envoltura de nailon que no se encoge a temperaturas inferiores a 90 °C. Esta envoltura preencogida se utiliza para rellenar con emulsión de carne y se basa en sus propiedades elásticas para proporcionar una resistencia a las arrugas. Nuevamente, esta envoltura está destinada a ser dejada puesta sobre el embutido terminado, y para protegerlo del aire y del agua mientras está así envuelto. No es permeable a ninguno de los agentes colorantes o aromatizantes utilizados en el exterior del embutido con envoltura.

20 Además, la orientación de tubos sin costura de nailon por estiramiento biaxial es difícil. La extrusión y la orientación de los tubos multicapa, especialmente de los tubos coextrusionados, que contienen capas mixtas de poliamidas y otros materiales que tienen diferentes puntos de fusión, diferentes viscosidades en estado fundido, y una afinidad diferente con el agua, pueden ser muy difíciles. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.892.765, "Heat-shrinkable laminate film and process to produce the same", Hisazumi et al., expedida el 9 de enero de 1990, observa que, aunque es deseable extruir películas para envasar jamones y embutidos en forma tubular, es difícil producir una película de poliamida tubular estirada de espesor uniforme. Hisazumi et al. describen la producción de una película multicapa termoencogible que tiene una capa central de un copolímero de cloruro de polivinilideno unida a capas de poliamida opuestas (por ejemplo, de copolímero de nailon 6/66) por intermedio de capas adhesivas opuestas. Esta película se prepara mediante un proceso de orientación que utiliza agua para ablandar y plastificar el nailon en un grado suficiente para permitir o facilitar su orientación.

30 Por lo general, las tentativas de estirar biaxialmente una envoltura multicapa de nailon han utilizado poliamida como capa exterior del tubo. Los procesos de orientación empleados para la envoltura multicapa de nailon han tenido la tendencia a recurrir a un aparato y procesamiento complicados como los que se encuentran en la patente de EE.UU. 4.886.634, "Process and apparatus for the production of an extruded, stretched, seamless tube", Strutzel et al., expedida el 12 de diciembre de 1989.

Este tipo de envoltura o película no está destinado a ser permeable al aire o al agua, por lo que no sirve para producir embutidos o productos alimenticios tratados con agentes colorantes o aromatizantes durante el ciclo de procesamiento.

En la bibliografía técnica del caso, se han descrito otras envolturas provistas de un grado de permeabilidad.

40 En el documento EP 0139888, "Process for smoking in thermoplastic casings foodstuffs that are either heated after packing or packed in a hot fluid state", Erk et al., publicado el 8 de mayo de 1985, se enseñan poliamidas alifáticas lineales combinadas con otros polímeros tales como una resina ionomérica, copolímeros de acetato de vinilo modificados y/o poliolefinas modificadas para la fabricación de envolturas ahumables. Si bien en condiciones de ahumado en húmedo, el sabor y la fragancia se transfieren, estas envolturas presentan una baja permeabilidad a los gases, y se cree que dan lugar a productos que son más húmedos que lo generalmente aceptable, y no pueden reemplazar a la celulosa ni a otras envolturas naturales.

50 Se han descrito otras envolturas de elevada barrera con respecto al oxígeno y al vapor de agua. Por ejemplo, la coextrusión de los copolímeros de cloruro de polivinilideno ("PVDC") con poliamidas o poliolefinas ha resultado ser difícil debido a que el PVDC es muy sensible a las temperaturas y al cizallamiento durante la extrusión. Estos copolímeros sólo pueden extruirse en un estrecho margen de temperaturas sin ocasionar la degradación del polímero en la extrusora o matriz, lo que causa imperfecciones en la película. Las poliamidas requieren temperaturas mucho más elevadas para la extrusión, por lo general de aproximadamente 200 °C o superior. A estas temperaturas más elevadas de la extrusora y de la matriz, la coextrusión de poliamida con PVDC es difícil y puede preverse una degradación del PVDC, incluso si la capa de PVDC está aislada de capas de poliamida por capas intermedias. Las imperfecciones resultantes en la película pueden afectar negativamente la apariencia, resistencia mecánica y propiedades de la película como barrera, y/o la facilidad de su orientación o estiramiento biaxial. En la patente de EE.UU. 5.084.310, "Smoked food-package and smoking process", Hisazumi et al., expedida el 25 de enero de 1992, se enseña una mezcla de PVDC con una poliamida de bajo punto de fusión, obteniéndose una poliamida ahumable. El producto resultante permite el paso de una pequeña cantidad de vapor de agua, pero el sabor ahumado del producto

final es muy inferior al de los embutidos hechos con envolturas de celulosa ahumada convencionales.

La patente de EE.UU. 7.361.392 concedida a Borodaev et al., titulada "Packaging from a polymer film for food products", expedida el 22 de abril de 2008, enseña una película polimérica que es principalmente poliamida con un compuesto hidrófilo, que forma una fase altamente dispersa y es capaz de mezclarse con por lo menos el 10 % en peso de agua. Entre los ejemplos, se producen dos películas utilizando dos alcoholes polivinílicos diferentes como componente hidrófilo. Uno de los alcoholes polivinílicos produjo una película aceptable (es decir, ahumable, con buenas propiedades mecánicas), mientras que el otro no.

La patente de EE.UU. 4.851.245, "Smokable synthetic-packaging film", Hisazumi et al., expedida el 25 de julio de 1989, enseña una película ahumable para el envasado de productos alimenticios que comprende por lo menos una capa de una mezcla de poliamida y copolímero de alfa-olefina y alcohol vinílico. Se afirma que esta película tiene tanto una permeabilidad a los gases como propiedades de barrera al paso del oxígeno.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2005/0163948 A1, "Smokable Polymeric Casing", Owen J. McGarel, publicada el 28 de julio de 2005, describe una envoltura termoplástica hecha con una novedosa mezcla de alcohol polivinílico/nailon que, al ser expuesta a un humo gaseoso, produjo algo de color en los embutidos con envoltura.

El documento WO 2004/065466 A1 se refiere a una envoltura para alimentos, tubular, resistente al vapor de agua, permeable al humo, preferiblemente también termoendurecible, que contiene una mezcla de por lo menos una (co)poliamida alifática y por lo menos un polímero sintético soluble en agua, y que tiene una permeabilidad al vapor de agua de entre 40 y 200 g/m² d. El polímero soluble en agua es preferiblemente un alcohol polivinílico. Opcionalmente, la mezcla también contiene aditivos que influyen en el aspecto, las características hápticas, la capacidad de almacenamiento en condiciones de humedad y comportamiento de pelado. La envoltura es preferiblemente tubular y sin costura y se produce por extrusión de una mezcla termoplástica correspondiente. La envoltura descrita se usa preferentemente como una piel artificial para embutidos, especialmente para embutidos que pueden ser ahumados.

Además, el documento WO 2012/134347 A2 se refiere a un método para producir alcohol polivinílico modificado y una envoltura sintética para productos alimenticios, permeable al vapor de agua y al humo, con propiedades ópticas mejoradas, que contienen dicho alcohol polivinílico modificado. El polvo de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis del 70 al 98 % en moles y con una viscosidad de 3 a 30 cPs de una solución acuosa al 4 % se introduce bajo agitación en una mezcladora para materiales secos y altamente viscosos y se añade del 0,05 al 3,0 % de solución acuosa concentrada de peróxido de sodio y/o de peróxido de potasio y/o de peróxido de calcio y/o de peróxido de hidrógeno en equivalente puro. La mezcla de reacción seca por contacto se agita a una temperatura de 45 a 100 °C hasta el consumo prácticamente completo del compuesto de peróxido y la formación de polvo de alcohol polivinílico modificado. El alcohol polivinílico puede convertirse en una forma conveniente para la extrusión, mediante la adición de operaciones de moldeo virtualmente no volátiles y posteriores. Además, el documento se refiere a una envoltura sintética para embutidos, permeable al agua, vapor de agua y al humo, de una o varias capas, con propiedades ópticas mejoradas, que comprende en por lo menos una de sus capas material de PVA y poliamida modificada. La capa que comprende dicho PVA modificado se extruye a partir de una mezcla que contiene del 10 al 95,5 % de material de poliamida y del 4,5 al 50 % de PVA modificado obtenido en una u otra forma de acuerdo con la presente invención, y también del 0 al 40 % de aditivos.

En resumen, aunque varios de los productos de envoltura de material plástico mencionados anteriormente han obtenido diversos grados de aceptación comercial en diferentes segmentos de mercado, su ventaja comparada con la envoltura celulósica tradicional ha sido principalmente en cuanto a los costos, pero con un número de problemas relacionados con la estabilidad dimensional, uniformidad de diámetro, ausencia de permeabilidad al humo o una permeabilidad al humo que es tan solo baja o moderada frente al humo gaseoso o no frente al humo líquido, y arrugamiento.

Compendio de la descripción

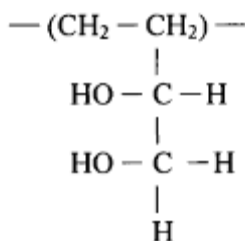
Se proporciona una envoltura o película termoplástica que es permeable a los componentes de humo tanto líquidos como gaseosos durante el procesamiento de productos alimenticios embutidos, por ejemplo, embutidos. La envoltura o película termoplástica puede ser extruible y puede ser orientada por estiramiento en la dirección transversal y/o en la dirección de la máquina. La envoltura o película puede estar hecha con una orientación biaxial, una orientación uniaxial o carecer de orientación. La envoltura o película tendrá las propiedades mecánicas necesarias para su uso comercial, tales como una estabilidad dimensional, diámetro uniforme, uniformidad del calibre de la película y una superficie lisa, no arrugada.

Se divulga una película novedosa que puede producirse como una película extruida en forma plana o tubular, orientada o no orientada, y particularmente para ser utilizada como envoltura de productos alimenticios.

La presente invención se refiere a una película termoencogible ahumable utilizable para envasado de productos alimenticios, que comprende:

(i) por lo menos una resina de alcohol copolivinílico hidrófila con un elevado contenido amorfo en cantidades del 20 % en peso al 70 % en peso en base al peso de la película, en la que la resina de alcohol copolivinílico comprende:

(A) una resina de alcohol polivinílico que tiene una unidad estructural de 1,2-diol representada por la siguiente fórmula general:



y que tiene un grado de saponificación de 80 a 97,9 % en moles; y

5 (B) un aducto de óxido de alquileo de un alcohol polivalente que contiene de 5 a 9 moles de un óxido de alquileo por 1 mol del alcohol polivalente;

(ii) por lo menos una poliamida en cantidades del 30 % en peso al 80 % en peso en base al peso de la película, en la que la poliamida es alifática o una mezcla de poliamida alifática y amorfa; y

10 (iii) opcionalmente, por lo menos un agente antibloqueo, en cantidades del 3 % en peso al 5 % en peso, en base al peso de la película;

y permite la transferencia tanto de humo líquido como de humo gaseoso a través de la película.

Esta película es una mezcla de una matriz de poliamida, un alcohol polivinílico soluble en agua, amorfo, copolimérico, y opcionalmente, un agente antibloqueo. La película comprende del 20 % en peso al 70 % en peso de un alcohol polivinílico amorfo y del 80 % en peso al 30 % en peso de poliamida; y opcionalmente, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 5 % en peso de un agente antibloqueo. Una cantidad preferida del alcohol polivinílico amorfo se halla en el intervalo de aproximadamente el 30 % en peso y aproximadamente el 60 % en peso, y una cantidad particularmente preferida es de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso, siendo el resto de la resina una poliamida, y de modo opcional, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 5 % en peso del agente antibloqueo. Una forma preferida del alcohol polivinílico amorfo es o se ha conocido como Nichigo G-Polymer® 8089, OKS-8089P o Nichigo G-Polymer® OKS-8049LP, producido por Nippon Goshei de Japón. Se expidió una patente de EE.UU. sobre este alcohol polivinílico amorfo el 27 de septiembre de 2011, como patente de EE.UU. 8.026.302 B2, "Polyvinyl Alcohol Resin Composition and Films", asignada a Mitsuo Shibutani y otros, y asignada a The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. ("302").

25 Entre sus otros atributos, la película es permeable a los componentes tanto del humo líquido como del humo gaseoso en la medida en que el sabor ahumado y/o el color ahumado se transfieren a la superficie del producto alimenticio embutido de una manera comparable con la transferencia que se observa con la envoltura celulósica. La película tiene un coeficiente de transmisión del vapor de humedad superior a aproximadamente 40 g/645,16 cm²/día/0,0254 mm (g/100in²/día/mil) y puede llegar a un valor de aproximadamente 100 g/645,16 cm²/día/0,0254 mm (g/100in²/día/mil).

30 La película, cuando se la extruye como un tubo o como una película plana, y transformada en una envoltura, permanece dimensionalmente estable una vez rellena con productos alimenticios ya lo largo del ciclo de procesamiento de cocción y ahumado.

35 Sorprendentemente, se proporciona un proceso relativamente sencillo y una película que proporcionan un alto grado de rendimiento al proporcionar una película dimensionalmente estable de diámetro uniforme que es adecuada para el fruncido, embutido, cocción y ahumado durante la fabricación general de embutidos tales como salchichas, y tiene como resultado un aspecto apretado libre de arrugas sin necesidad de una etapa de retracción posterior. La envoltura tiene también mejores propiedades como barrera al paso del oxígeno que las envolturas hechas con el 100 % de nailon con un coeficiente de transmisión de oxígeno inferior a 1,0 645,16 cm²/24 horas 101325 Pa/0,0254 mm (100 in²/24 horas atm/mil).

40 En una forma de realización, la envoltura puede fabricarse mediante un proceso continuo en el que una resina deseada se funde y se extruye a través de una matriz anular de manera de formar un tubo, que luego se enfría con agua a una temperatura inferior a los puntos de fusión de sus componentes, se la orienta biaxialmente y se la recuece a una temperatura elevada para estabilizar dimensionalmente la película tubular sin soldadura.

En otra forma de realización, la película se extruye como una película plana, se recorta en tiras y se transforma en un tubo, pegándose la costura con un adhesivo, cinta o bien se sella por ultrasonido.

45 Pueden formarse tubos de diversos tamaños que permitirán obtener un producto final con un tamaño desde una envoltura de gran tamaño a una bolsa suficientemente grande para envolver un gran pedazo de carne.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra la viscosidad de fusión aparente de Nichigo G-Polymer® OKS-8049P ("8049P") a diversas temperaturas.

5 La Figura 2 es un gráfico que muestra la viscosidad de fusión aparente de Nichigo G-Polymer® OKS-8049 LP (también OKS-8089P y OKS-8089) a 210 °C.

Mejor modo

10 La película de esta invención es particularmente útil como envolturas de pequeño diámetro, e incluso más particularmente como envolturas tubulares que se usan para procesar productos alimenticios, tales como embutidos hechos de carne emulsionada o de carne molida gruesa, tales como salchicha polaca, salami cocido (cotto salami), kielbasa y bierwurst, y también de embutidos sustitutos de la carne, como las hechas con frijoles procesados o soja procesada que han sido coloreadas o aromatizadas mediante la utilización de agentes tales como ahumado durante el ciclo de su procesamiento. También es útil cuando se la prepara en forma de tubos más grandes o de películas planas que se usan para rodear productos cárnicos de músculo entero, tales como jamones, carne vacuna, pollos o partes de pollo, ternera y cerdo, que son seguidamente cocinados y ahumados en sus envolturas. Tanto el humo gaseoso como el humo líquido pasan a través de esta envoltura permeable hacia la superficie de los productos alimenticios embutidos de modo de producir tanto un color ahumado como un sabor ahumado que se compara favorablemente con los productos alimenticios cocidos y ahumados en envolturas o películas a base de celulosa. Por ejemplo, después de procesar y ahumar embutidos en las envolturas de pequeño diámetro de la invención, se pueden despellejar las envolturas de la ristra, y la superficie de las envolturas de la ristra se colorea uniformemente con un color ahumado rojizo y un sabor ahumado.

15 Como se utiliza en la presente, "envolturas" pueden referirse a películas monocapa o multicapa, orientadas o no orientadas, planas o tubulares, y pueden estar en forma de bolsitas o bolsas. Las películas tubulares también pueden ser cosidas o carecer de costura. Cualquier otra variación de las envolturas tal como la practicada por los expertos en la técnica se incluye en esta definición. Los términos "envoltura", "envolturas", "película" o "películas" se utilizan de manera indistinta en este documento.

20 La fabricación de envolturas termoplásticas es bien conocida en la técnica y un experto en la técnica conoce una variedad de métodos para producirlas, siendo ejemplos la extrusión de resina a través de una matriz anular para producir un tubo sin costura o a través de una matriz de hendidura plana para obtener una lámina plana. Este tubo puede utilizarse como la forma final de la envoltura producida, mientras que las láminas planas pueden transformarse en un tubo y ser cosidas en su parte posterior de manera de producir una envoltura. El tubo también puede ser cortado de manera de formar una lámina, la que entonces puede ser cosida en su parte posterior. Estas son tan solo algunas de las formas conocidas para producir tubos o láminas planas de películas termoplásticas.

25 Mientras se intentaba inventar una envoltura termoplástica comercialmente aceptable que fuera altamente permeable al humo y que pudiera fabricarse mediante la tecnología de extrusión, se ensayaron varias mezclas de resina de diversos alcoholes polivinílicos ("PVOH") con diversas cantidades y tipos de poliamidas, con un éxito limitado o nulo. Durante este proceso, se preparó un copolímero amorfo PVOH, conocido como Nichigo G-Polymer® OKS-8049P ("8049P"), (marca registrada de Nippon Gohsei de Japón), producido por Nippon Gohsei de Japón ("G-Polymer"), en una matriz poliamídica de poliamida 6,66, producida por UBE. Algunas de las propiedades generales de este PVOH han sido consignadas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1**Propiedades generales del G-Polymer OKS-8049P**

Propiedades	Unidad	Valor
Índice de flujo a 210 °C	g/10 minutos	5
Punto de fusión	°C	185
OTR a 20 °C, humedad relativa 50 %	cc20 µm/m ² dia.101325 Pa (cc20µm/m ² dia.atm)	0,001
Densidad del polímero	g/cm ³	1,28

La viscosidad de fusión aparente (como se describe a continuación) de 8049 a 210 °C se muestra en la Figura 1.

Se encontraron problemas en el proceso de extrusión cuando se utilizó esta mezcla resinosa. Los problemas incluían

la imposibilidad de extruir las mezclas resinosas en absoluto, el desarrollo de un gran número de geles en la película, una capacidad limitada para extruir las mezclas para formar un tubo primario, puntos negros en el tubo, humos emitidos desde la extrusora y la incapacidad de obtener la correcta biorientación sobre la burbuja. Estos problemas básicos parecían ser causados por la resina G-Polymer.

5 Se produjo un progreso cuando se redujo el nivel de saponificación de la resina G-Polymer y se añadió un agente antibloqueo a la mezcla resinosa. Este G-Polymer modificado se usó por primera vez para fabricar una lámina plana no orientada que fue retrococida de manera de formar tubos. Los tubos se rellenaron, cocinaron y ahumaron en un ciclo de cocción y ahumado estándar, utilizándose tanto humo gaseoso como humo líquido. El embutido producido tenía un color y sabor ahumados aceptables, superiores a los de otras películas termoplásticas ensayadas y que se acercaban a la calidad de los embutidos procesados y ahumados en envolturas de celulosa. Esta resina particularmente preferida se conoce bajo múltiples nombres y se utiliza indistintamente en la presente, como Nichigo G-Polymer OKS-8049LP, 10 Nichigo G-Polymer OKS-8089P, y Nichigo G-Polymer 8089 ("OKS"). Actualmente se la conoce comercialmente como Nichigo G-Polymer OKS-8089P. Para la matriz de poliamida se utilizó el mismo nailon 6,66 de UBE que antes.

15 Una vez que se realizó pruebas exitosas con películas planas, se intentó producir envolturas tubulares extruidas. Los problemas de extrusión observados anteriormente ya no se hallaban presentes, y los tubos termoplásticos se extruyeron de acuerdo con lo deseado. Estos tubos, o envolturas, se rellenaron, procesaron y ahumaron con humo líquido o gaseoso como se describió anteriormente para los tubos de película plana. Una vez más, el nivel de color y sabor ahumados impartidos al embutido se acercaron a la calidad de color y sabor observada con la celulosa. Los coeficientes de transmisión del oxígeno variaron entre aproximadamente un cuarto y aproximadamente el mismo nivel 20 que el que se observó en la envoltura de nailon de control, mientras que el coeficiente de transmisión del vapor de humedad fue sustancialmente mayor que para la misma envoltura de nailon de control.

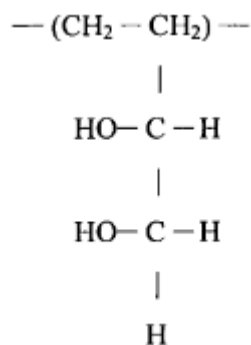
En la Tabla 2 se muestran algunas de las propiedades generales del OKS, y la viscosidad de fusión aparente se muestra en la Figura 1.

Tabla 2

25 **Propiedades generales de Nichigo G-Polymer OKS-8049LP**

Propiedades	Unidad	Valor
Índice de flujo a 210 °C	g/10 minutos	2-4
Punto de fusión	°C	154
OTR a 20 °C, humedad relativa 50 %	cc 20 µm/m ² dia. 101325 Pa (cc20 µm/m ² dia. atm)	0,01
Densidad del polímero	g/cm ³	1,28

El G-Polymer, descrito en la patente '302, es: A) una resina PVA que tiene una unidad estructural de 1,2-diol representada por la siguiente fórmula general (1):



30 y que tiene un grado de saponificación del 80 al 97,9 % en moles; y (B) un aducto de óxido de alqueno de un alcohol polivalente que contiene de 5 a 9 moles de un óxido de alqueno por 1 mol del alcohol polivalente. Es una resina copolimérica de alcohol vinílico de elevado contenido amorfo, donde la cristalinidad puede adaptarse y reducirse al punto de un carácter totalmente amorfo. Aunque puede ser una resina amorfa, también tiene funciones de tipo cristalino, como se observa con sus excelentes propiedades de barrera frente a los gases y buena resistencia a los

productos químicos, similares a las del PVOH convencional y de las resinas de copolímero de etileno-alcohol vinílico, junto con una sorprendente y excelente solubilidad en el agua y una cristalinidad mucho más baja. Específicamente, es soluble en agua a temperatura ambiente, es una excelente barrera al paso de los gases que es 600 veces mejor en comparación con 44 % en moles de alcohol vinílico de etileno, y 30 veces mejor que el 29 % en moles de alcohol vinílico de etileno, cuando se mide en seco a 20 °C. Es extruible con una amplia ventana de procesamiento de temperaturas de fusión. Una propiedad clave del G-Polymer es que es extruible sin el uso de ningún plastificante, a diferencia con los PVOH convencionales que, por lo general, contienen por lo menos un 15 % en peso de plastificantes, tales como agua, glicerol o polietilenglicol. La falta de plastificantes mantiene elevadas las propiedades del G-Polymer como barrera al paso del oxígeno (Comunicado de prensa de Soarus L.L.C. de fecha 28 de abril de 2009, "Soarus introduces New Nichigo Polymer"). De acuerdo con la patente '302, las películas fabricadas a partir de esta resina PVOH "son útiles, por ejemplo, como material de base temporal, tal como una película de transferencia hidráulica, una hoja de siembra, una cinta de siembra o una base de bordado en aplicaciones que requieren solubilidad en el agua. La película laminada es útil, por ejemplo, para un recipiente de acondicionamiento de la humedad, un material de envase que actúa como barrera al paso de los gases, o como una película o recipiente reciclables. Los ejemplos de aplicaciones de la película laminada incluyen envases (envases unitarios) de agentes químicos tales como productos químicos para uso agrícola y detergentes, productos sanitarios tales como compresas sanitarias, pañales y bolsas de ostomía y productos médicos tales como hojas para la absorción de sangre". Uno de los usos de la película hecha con esta resina incluye pequeños paquetes que contienen jabones para lavar platos que se disuelven durante el ciclo de lavado y liberan los jabones encerrados.

Para la descripción, mediante la disminución del nivel de saponificación de G-Polymer y la producción de OKS, se alteró el grado de estructura cristalina y ramificación del G-Polymer. Debido a esto, las propiedades reológicas del polímero tales como el índice de flujo en estado de fusión, el punto de fusión, el coeficiente de transmisión de oxígeno y la viscosidad en estado fundido se cambiaron a una cantidad en la que el OKS coincide con los parámetros de fabricación encontrados en la extrusión y fabricación de envolturas termoplásticas ahumables. La Figura 2 es un gráfico de la viscosidad de fusión aparente de OKS. La viscosidad de cizallamiento en estado de fusión es la resistencia de un material al flujo de cizallamiento. En general, las masas poliméricas fundidas son altamente viscosas debido a su estructura de cadena molecular larga. Las viscosidades de la masa polimérica fundida se hallan en el intervalo de 2 a 3.000 Pa.s. La viscosidad se puede considerar como el espesor de un fluido, o de hasta cuánto resiste al flujo. La viscosidad se expresa como la relación entre el esfuerzo de cizallamiento (fuerza por unidad de área) y el coeficiente de cizallamiento (cambio del coeficiente de deformación por cizallamiento), como se muestra en la siguiente ecuación:

Viscosidad = Esfuerzo por cizallamiento/Coeficiente de cizallamiento, donde:

Esfuerzo por cizallamiento = Fuerza (F)/Área (A) y Coeficiente de cizallamiento = Velocidad (v)/Altura (h).

Dado que la movilidad de las cadenas moleculares de polímero se reduce al disminuir la temperatura, la resistencia del polímero fundido al flujo también depende en gran medida de la temperatura. La viscosidad en estado de fusión disminuye junto con el aumento del coeficiente de cizallamiento y de la temperatura. Además, la viscosidad en estado fundido también depende de la presión; cuanto más elevada sea la presión, tanto más viscosa será la masa fundida.

La curva de la Figura 2 se midió a 210 °C. Con el fin de dar cabida al proceso de enfriamiento brusco del material extruido mediante agua, y para preparar mezclas más compatibles con diversas cantidades y tipos de polímeros de nailon, se utilizó un menor grado de hidrólisis del PVOH amorfo para modificar el G-Polymer para producir OKS. Un grado inferior de hidrólisis desplazó la curva de viscosidad en estado fundido hacia arriba en comparación con el G-Polymer con un nivel de hidrólisis más elevado, como se muestra en la Figura 1.

Si bien los polímeros preferidos para uso en la presente son aquellos que tienen un elevado contenido amorfo, son resinas de alcohol vinílico copoliméricas hidrófilas, tales como aquellas de los alcoholes polivinílicos de Polymer-G particularmente preferidos, otros polímeros, tanto homopolímeros como copolímeros seleccionados para esta invención, incluyen éteres de celulosa, óxidos de polialquileno, éteres de alcohol vinílico y elastómeros de copoliéster, siendo todos ellos solubles en agua.

En esta mezcla resinosa de la invención, la cantidad de una resina de alcohol vinílico de copolímero hidrófilo de alto contenido amorfo, tal como las de los alcoholes polivinílicos G-Polymer, se halla en el intervalo de aproximadamente el 20 por ciento en peso (" % en peso") a aproximadamente el 70 % en peso; la cantidad preferida de esta resina de alcohol polivinílico se halla en el intervalo de aproximadamente el 30 % en peso y aproximadamente el 60 % en peso, y una cantidad particularmente preferida es de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso.

Un componente adicional de la película de la presente invención es la poliamida utilizada para la matriz de poliamida. Las poliamidas son polímeros que tienen unidades de enlace amida (-CONH-) recurrentes en la cadena molecular y son bien conocidas en la técnica. Las poliamidas incluyen resinas de nailon que son polímeros bien conocidos y que tienen una multitud de usos que incluyen su utilidad como películas, bolsas y envolturas de envasado. En particular, las películas termoplásticas novedosas de la presente invención son útiles en el envasado de productos alimenticios. El término "nailon" es un término genérico para poliamidas sintéticas de alto peso molecular ($M_n = 10.000$) lineales. Los

nailons adecuados están comercialmente disponibles y pueden prepararse por métodos bien conocidos. Los polímeros de nailon adecuados pueden ser homopolímeros, copolímeros o polímeros terciarios, y sus mezclas y modificaciones.

5 Los nailons adecuados para ser utilizados en la descripción incluyen el nailon 6, nailon 66, copolímero de nailon 6/12, copolímero de nailon 6,66, y nailons amorfos tales como 6I/6T. Las poliamidas preferidas son los nailons alifáticos tales como el nailon 6, y sus copolímeros, y se prefieren especialmente los copolímeros de nailon alifático tales como el nailon 6,66, que exhiben propiedades altamente deseables de adhesión a la carne, impermeabilidad al oxígeno, resistencia mecánica, además de ser fácilmente orientables por estiramiento. Otros nailons que exhiben propiedades similares también serían adecuados para su uso en la descripción.

10 Una gama de usos de poliamidas como matriz de poliamida en la invención dependerá del tipo de poliamida utilizada. Sin embargo, el intervalo de nailon utilizado en la descripción es de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, y la cantidad preferida es de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso. La cantidad particularmente preferida de poliamida usada en esta invención es de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso. Se cree que las cantidades preferidas de nailons similares también recaen en estos intervalos, con la excepción del 6I/6T. El nailon amorfo, 6I/6T puede añadirse al nailon primario en la matriz, en un intervalo de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 10 % en peso, para formar las cantidades totales de nailon como se describió con anterioridad.

20 Un componente opcional de la envoltura extruida es un grupo de productos químicos conocidos como agentes antibloqueo. El bloqueo es la adherencia de las superficies de la película entre sí tanto durante el proceso de película soplada como cuando las superficies revestidas con películas de carrete o de película son apiladas y sometidas a presión y calor. Este problema de adherencia puede controlarse con el uso de concentrados antibloqueo tales como tierra de diatomeas, sílice precipitada, sílice amorfa, amidas grasas, carbonato de calcio y esferas cerámicas. El concentrado antibloqueo utilizado en los ejemplos de la presente invención fue el Techmer Anti-block, que es una tierra de diatomeas comercializada por Techmer PM, de Clinton, Tennessee, EE. UU. Las cantidades preferidas de compuestos antibloqueo utilizados dependerán del tipo de antibloqueo utilizado, pero en términos generales, la cantidad de antibloqueo se hallará en el intervalo de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de la resina.

30 Por tanto, de acuerdo con la descripción, entre otras razones, el componente alcohol polivinílico, se selecciona de manera que la mezcla resinosa de partida para formar la película tubular inventiva extruida (es decir, la mezcla que comprende la resina de alcohol polivinílico amorfo, la poliamida y opcionalmente el agente antibloqueo) es extruible de manera que las películas extruidas puedan procesarse a partir de ellas.

35 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente, la resina de alcohol polivinílico es una resina de alcohol polivinílico termoplástica, amorfa, que tiene un elevado grado de solubilidad en agua a temperatura ambiente. El OKS PVOH particularmente preferido es una resina de alcohol polivinílico termoplástica, amorfa, que tiene un punto de fusión de 154 °C, un índice de flujo en estado de fusión entre 2-4 g a 210 °C durante 10 minutos y con 2,160 gramos, un coeficiente de transmisión de oxígeno a 20 °C bajo un 50 % de humedad relativa de 0,01 cc.20µm/m².día.101325 Pa (cc.20µm/m².día.atmosfera), y una densidad de polímero de 1,28 g/cm³.

40 Además, el alcohol polivinílico puede comprender por lo menos otro aditivo, especialmente seleccionado del grupo que consiste en aditivos deslizantes, antioxidantes, pigmentos, colorantes, cargas y compuestos poliméricos, así como mezclas de ellos.

45 La composición preferida de la película recién inventada es una mezcla de una matriz de poliamida de nailon 6,66 y Nichigo G-Polymer OKS-8089P y opcionalmente, en particular cuando se extruye en forma de tubo, un agente antibloqueo. La película comprende del 30 % en peso al 80 % en peso de poliamida y del 20 % en peso al 70 % en peso de OKS; preferiblemente de por lo menos aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso de poliamida y de por lo menos aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de OKS; y en especial, de aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 55 % en peso de poliamida y de aproximadamente el 45 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de OKS. Cuando se extruye un tubo, opcionalmente puede añadirse de aproximadamente el 3 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de un agente antibloqueo.

50 Si bien la composición de la película es generalmente como se describió con anterioridad, puede contener adicionalmente otros componentes, tales como colorantes, pigmentos, antioxidantes, cargas y mezclas de ellos, bien conocidos por los expertos en la técnica.

55 La película de la presente puede producirse usando un método para orientar biaxialmente películas termoplásticas, en el que se forma un tubo primario por extrusión en fusión de un tubo desde una matriz anular. El tubo primario puede fabricarse mediante cualquiera de las técnicas conocidas para la extrusión de una película de material plástico tubular. Este tubo extruido es enfriado, colapsado y luego inflado entre medios primero y segundo para bloquear el interior del tubo, los cuales están separados entre sí de manera de formar una masa o burbuja fluidica aislada, y el tubo inflado se hace avanzar a través de una zona de calentamiento para llevar el tubo a su temperatura de estiramiento. En una zona

de estiramiento o de orientación, el tubo es expandido radialmente en la dirección transversal ("TD") y halado o estirado en la dirección de la máquina ("MD") a una temperatura tal que la expansión tiene lugar en ambas direcciones (preferiblemente de manera simultánea); la expansión del tubo está acompañada por una aguda y brusca reducción del espesor en el punto de estiramiento. La expresión "zona de calentamiento" se utiliza para definir una región que incluye tanto una zona de calentamiento preliminar de la tubería primaria a la temperatura de estiramiento como también la zona de estiramiento o de orientación.

En la descripción, la tubería puede estirarse biaxialmente haciendo pasar la tubería a través de una zona de calentamiento y extendiendo rápidamente el tubo en forma radial cuando el tubo está a la temperatura de estiramiento. El tubo extendido se pone en contacto con una corriente de fluido refrigerante, mientras se extiende en la zona de calentamiento y la temperatura del fluido refrigerante, por lo menos en un punto dentro de la zona de calentamiento, es sustancialmente inferior a la temperatura a la cual el tubo ha sido calentado durante su flujo a través de la zona de calentamiento hasta el por lo menos un punto dentro de la zona de calentamiento. La temperatura del fluido refrigerante en la zona de estiramiento está por lo menos 5 °C (10 °F) por debajo de aquella de la tubería en el punto de estiramiento. Es preferible que el fluido refrigerante sea aire, y que una corriente de aire de alta velocidad sea soplada en una dirección general horizontal o vertical, hacia la porción radialmente extendida de la tubería.

Como alternativa, la película de la presente puede fabricarse por extrusión de láminas con orientación, por ejemplo, mediante atirantamiento. Los tubos pueden producirse a partir de láminas de película mediante costura, por ejemplo, utilizándose adhesivos y sellado por ultrasonidos. De esta manera, se pueden fabricar tubos de diversos diámetros a partir de una película laminar, y la película tubular puede hendirse y redimensionarse mediante costura.

Además, la presente invención se refiere a un proceso continuo para fabricar una envoltura tubular termoplástica para productos alimenticios, estirada biaxialmente, termoencogible. Este proceso comprende:

(a) proporcionar una mezcla de resina de un alcohol polivinílico copolimérico, hidrófilo, amorfo, un nailon y un agente antibloqueo, en las proporciones descritas en la presente;

(b) extruir a partir de (a) un tubo termoplástico plastificado por fusión que tiene por lo menos una capa y que tiene una superficie exterior y una superficie interior, a través de una matriz anular;

(c) enfriar el tubo extruido por debajo del punto de fusión de la envoltura aplicando agua o aire enfriado a la superficie exterior del tubo;

(d) transferir el tubo enfriado a una zona de orientación en la que el tubo se recalienta a una temperatura inferior al punto de fusión de la capa de tubo con el punto de fusión más bajo, seguido de enfriamiento mientras se admite una masa de fluido en el interior del tubo a medida que se atraviesa el tubo entre los medios primero y segundo para bloquear el flujo de fluido a lo largo del interior del tubo, haciendo con ello que el tubo se estire circunferencialmente alrededor de la masa de fluido atrapado y simultáneamente con el estiramiento circunferencial; el tubo se estira en una dirección perpendicular a la misma de manera de producir una película tubular estirada biaxialmente; y

(e) recocer la película estirada biaxialmente a temperatura elevada para estabilizar dimensionalmente la película.

Este procedimiento puede ajustarse utilizando métodos bien conocidos en la técnica para producir películas multicapa en las que cada capa es igual o diferente de las capas adyacentes, en donde cada capa desempeña una función que puede ser la misma o diferente de aquella de las capas adyacentes.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la descripción con mayor detenimiento.

En todos los ejemplos siguientes, y a menos que se indique otra cosa, las composiciones de película se produjeron en términos generales usando el aparato y el método descritos en la patente de EE.UU. 3.456.044 de Pahlke, que describe el procedimiento de doble burbuja y, además, de acuerdo con la anterior descripción detallada. Todos los porcentajes se expresan en peso, a menos que se indique otra cosa.

Las envolturas de los Ejemplos 1 - 2 se produjeron usando los siguientes materiales y en las siguientes condiciones. Las concentraciones específicas de cada componente resinoso se enumeran en el Ejemplo 1. El copolímero de nailon 6,66 se obtuvo de BASF (C-40L) o de DSM, una Novamid®. El PVOH utilizado fue el Nichigo G-Polymer OKS-8049LP, obtenido de Nippon Gohsei de Japón. El concentrado antibloqueo, que es una tierra de diatomeas, PNM 12379 Techmer Anti-block, fue adquirido a Techmer PM, Clinton, TN, EE. UU.

Las películas tubulares se fabricaron de la siguiente manera: la mezcla resinosa se introdujo desde una tolva en una extrusora de tornillo único fijada, en la que la resina se plastificó térmicamente y se extruyó a través de una matriz espiral monocapa con lo que se obtuvo un tubo primario. Las temperaturas de extrusión se hallaban en el intervalo de aproximadamente 180 °C a 215 °C. Las temperaturas de las matrices se fijaron en un intervalo de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 230 °C. El tubo primario monocapa se enfrió con agua a una temperatura de 5 - 10 °C. Un tubo primario con un diámetro de aproximadamente 7,0 mm fue aplanado haciéndolo pasar a través de un par de

rodillos de presión.

El tubo primario se recalentó entonces por inmersión en agua caliente a 80 – 85 °C y se lo estiró biaxialmente usando una burbuja atrapada con un sello hermético. La película orientada fue recocida a una temperatura con un calentador de aire caliente que permitía a la película relajarse del 10 al 15 % en las direcciones de anchura plana y longitudinal.

5 En esta solicitud y en estos ejemplos, se hace referencia a los siguientes métodos de ensayo.

Los resultados experimentales de los siguientes ejemplos se basan en ensayos similares a los siguientes métodos de ensayo a menos que se indique otra cosa:

Coefficiente de Transmisión de Gas Oxígeno:(O₂GTR): ASTM E-398-3

Coefficiente de Transmisión de Vapor de Agua (MVTR): ASTM E-398-3

10 Ensayo de L, a, b: Los valores de Hunter L, a, b son valores de escala de color estándar que indican diferencias en brillo, matiz y saturación usando un sistema de color estándar que relaciona la claridad como valores de L, y matiz y croma como una combinación de valores de a y b en una escala de coordenadas, donde "a" representa el rojez-verdor y "b" representa el amarillez-azulado. Los valores de L describen el grado de oscuridad, donde un valor de 100 es igual al blanco y el de 0 es igual al negro, los valores de "a" describen el grado de rojez, que aumenta con un valor de "a" creciente. Los valores de "b" describen el grado de amarillez, que aumenta con el aumento del valor de "b". Los valores de la escala de L, a, b y de color de Hunter y la opacidad pueden medirse mediante los siguientes ensayos. ΔE es una medida calculada derivada de los valores L, a, b que evalúa el grado de color en comparación con el control. Cuanto mayor sea el ΔE, tanto mayor será el cambio de color.

20 Las salchichas envueltas o sin piel pueden ser sometidas a ensayo tal como se encuentran. Los valores de L, a, b y opacidad se miden usando un colorímetro tal como un colorímetro Hunter D25-PC2Δ disponible de Hunter Associate Laboratory, Inc. de Reston, Virginia, Estados Unidos, o el Color Machine Modelo 8900, disponible de Pacific Scientific.

25 Las muestras se colocan en el plano de muestreo del colorímetro (que se calibra usando azulejos estándar de acuerdo con las instrucciones del fabricante) donde una luz incidente de 45° de una lámpara halógena de cuarzo (lámpara transparente) ilumina la muestra. Un sensor óptico situado a 0° (perpendicular respecto al plano de la muestra) mide la luz reflejada que se filtra de manera de aproximarse mucho al CIE 2° Standard Observer para Illuminant C. Los valores se consignan usando una escala de color estándar Hunter L, a, b.

30 Las salchichas se mantienen directamente contra la abertura del puerto, que típicamente es una abertura circular de aproximadamente 1,27 cm (0,5 pulgadas) de diámetro. La abertura no debe ser mayor que el área por muestrear. La salchicha se coloca con el eje de la dirección longitudinal (dirección de la máquina) perpendicular a la trayectoria de la luz incidente que viaja hacia la muestra desde la fuente de luz de la lámpara halógena de cuarzo. Por lo general, se la posiciona de modo que la superficie exterior de la salchicha es adyacente al puerto de muestreo. La alineación de la muestra de envoltura se verifica para evitar defectos evidentes, y se miden los valores de L, a, b. La medición se repite para obtener un conjunto de valores, que seguidamente se promedian.

Se tomaron valores promedio de 12 lecturas de color (3 por pieza de salchicha).

35 La descripción se hará más clara al considerarla junto con los siguientes ejemplos que se exponen como meramente ilustrativos de la descripción y que de ninguna manera están destinados a ser limitaciones de ésta. A menos que se indique otra cosa, todas las partes y porcentajes a lo largo de la memoria descriptiva se expresan en peso.

Ejemplo 1 - Transmisión de agua y de O₂

40 Las muestras ensayadas para determinar el coeficiente de transmisión del oxígeno, el coeficiente de la transferencia de vapor de humedad ("MVTR") y la transferencia del color del humo líquido y gaseoso, fueron como se describe a continuación.

45 Se prepararon tres películas planas 1F, 2F y 3F usando resinas que comprendían 20, 45 y 55 % en peso de Nichigo G-Polymer OKS 8049LP ("OKS") como se describió con anterioridad, y 80, 55 y 45 % en peso, respectivamente, de copolímero de nailon 6,66 fabricado por DSM, una Novamid®. Estas láminas fueron transformadas en un tubo y cosidas con cinta, rellenas con carne, y procesadas y ahumadas con humo tanto líquido como gaseoso.

La muestra de "NOJAX®", una envoltura de celulosa producida y vendida por Viskase Companies, Inc., Darien, IL, EE. UU. (marca comercial registrada de Viskase Companies, Inc.) se usó como un control de color positivo.

La muestra de "POLYJAX®", una envoltura de poliamida al 100 % producida y vendida por Viskase Companies, Inc., Darien, IL, EE. UU. (marca comercial registrada de Viskase Companies, Inc.) se usó como control de color negativo.

50 La muestra 1T contenía 20 % en peso de OKS, 75 % en peso de nailon 6,66 de BASF y 5 % en peso de la tierra de diatomeas antibloqueo, de Techmer.

ES 2 639 546 T3

La muestra 2T contenía 30 % en peso de OKS, 65 % en peso de nailon 6,66 de BASF y 5 % en peso del antibloqueo Techmer.

La muestra 3T contenía 40 % en peso de OKS, 55 % en peso de nailon 6,66 de BASF y 5 % en peso del antibloqueo Tekmar.

5 La muestra 4T contenía 40 % en peso de OKS y 60 % en peso de nailon 6,66 de BASF.

La muestra 5T contenía 50 % en peso de OKS y 50 % en peso de nailon 6,66 de BASF.

Las muestras 1T-5T se extruyeron como tubos como se describió anteriormente. Las muestras 1F-3F se extruyeron como láminas planas y se usaron para ensayos adicionales. Los controles NOJAX y POLYJAX eran envolturas estándar vendidas por Viskase Companies, Inc.

10 En términos generales, a medida que aumentaba el porcentaje de OKS, aumentaba el coeficiente de transmisión del vapor de agua de humedad. Cuando se normalizó para compensar las diferencias de calibración, el MVTR aumentó de aproximadamente 55 g/645,16 cm²/ 24 horas/0,0254 mm (g/100 in²/24 horas/mil) a aproximadamente 130 g/645,16 cm²/24 horas/0,0254 mm (g/100 in²/24 horas/mil). El coeficiente de transmisión de oxígeno era generalmente inferior a la del control de poliamida al 100 %, que variaba entre aproximadamente un quinto y aproximadamente el mismo que el control de poliamida. Las propiedades de barrera al oxígeno aumentaron a medida que la cantidad de OKS aumentaba como un porcentaje de los componentes de las envolturas de la invención.

15 La envoltura de la invención tiene una MVTR mayor que aproximadamente 40 g/645,16 cm²/día/0,0254 mm (g/100in²/día/mil) y, con preferencia, en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 g/645,16 cm²/día/0,0254 mm (g/100in²/día/mil). La envoltura de la invención tiene un coeficiente de transmisión de oxígeno (en cc/645,16 cm²/24 h 101325 Pa/0,0254 mm (cc/100 in²/24 h atm/mil)) de menos de 1,05 y preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,05.

Tabla 3

Coefficiente de transmisión de vapor de agua de humedad y coeficiente de transmisión del O₂

Muestras	MVTR g/645,16 cm ² /día/0,0254 mm (g/100in ² /día/mil)	Coefficiente de transmisión de O ₂ cc/645,16 cm ² /24 horas 101325 Pa/0,0254 mm (cc/100 in ² /24 horas atm/mil)
NOJAX	>1000	
POLYJAX	30	1,5
1F	80,5	1,71855
2F	125,1	0,70962
3F	106,5	0,33918
1T	55,3	1,01732
2T	61,5	0,59591
3T	92,0	0,36911
4T	105,3	0,45197
5T	130,0	0,30261

25 Se prepararon muestras adicionales de la envoltura de la invención y se ensayaron para determinar la transferencia de color, como arriba descrito. Se dan los resultados en muestras duplicadas. El nailon 6,66 utilizado se preparó sea por UWE o Novamid y el G-Polymer utilizado fue el OKS-8089P. Las formulaciones específicas se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Coefficiente de transferencia de vapor de agua de humedad y coeficiente de transmisión de O₂

Muestras	MVTR g/645,16 cm ² /día/ 0,0254 mm (g/100in ² /día/mil)	Coefficiente de transmisión de O ₂ cc/645,16 cm ² /24 horas 101325 Pa/0,0254 mm (cc/100 in ² /24 horas atm/mil)
100 % de UBE	60,1 / 48,9	3,8 / 2,8
80 % de UBE+ 20 % de G-Polymer	93,6 / 100,9	1,44 / 1,43
70 % de UBE+ 30 % de G-Polymer	114,4 / 113,0	- / 0,65
70 % de Novamid + 30 % de G-Polymer	118,2 / 120,1	1,02 / 0,91

5 En la Tabla 4, la película de 100 % de UBE Nailon 6,66, si bien muestra MVTR aceptable, no tiene un coeficiente de transmisión de oxígeno aceptable, mientras que de las muestras de ensayo, sólo las dos últimas muestras muestran coeficientes de MVTR y de transmisión de oxígeno aceptables.

Ejemplo 2 - Transferencia del ahumado

10 Todas las muestras se rellenaron a mano con todas las emulsiones de salchicha y se transformaron en ristras individuales. Las ristras de los embutidos se procesaron como se haría en la fábrica de un fabricante comercial, usando calor, humedad y tiempos de ciclos de cocción compatibles con el procesamiento de un producto de emulsión cárnica. Durante el ciclo de procesamiento, algunas de las ristras rellenas fueron expuestas a humo gaseoso y otros a humo líquido. Una vez que las ristras se terminaron de cocinar, la envoltura se hendió mecánicamente y se examinaron las ristras liberadas para establecer los valores de L, a, b.

Los resultados de los ensayos de L, a, b se muestran en la Tabla 5.

15 **Tabla 5**

Datos de color de las envolturas ahumables

Muestra	Humo líquido [^]				Humo gaseoso ^{**}			
	L	a	b	ΔE*	L	a	b	ΔE*
Nojax	56,05	19,89	22,77	13,9	54,23	20,63	25,53	16,3
PolyJax	66,29	13,79	15,55	0.0	66,23	13,92	16,83	0,0
1F (20 % de OKS)	58,42	12,36	24,6	N/A	63,68	13,49	19,21	
2F (45 % de OKS)	56,26	18,89	26,16	N/A	58,01	16,35	23,58	
3F (55 % de OKS)	57,08	18,47	26,87	N/A	58,68	16,98	24,82	
1T (20 % de OKS)	63,84	15,88	18,52	4,4	63,39	15,44	18,49	3,6
2T (30 % de OKS)	61,49	16,73	18,34	6,3	61,58	16,32	20,47	6,4
3T (40 % de OKS)	58,9	19,48	20,75	10,7	57,41	18,56	22,62	11,5
4T (40 % de OKS), sin antibloqueo	N/A				59,22	17,3	23,62	10,3
5T (50 % de OKS), sin antibloqueo	N/A				55,57	18,45	23,46	13,3

[^] Humo líquido Atomized Red Arrow 24P

^{**} Humo de madera de nogal natural

* A medida que aumenta el ΔE, se observará más color de humo.

Si se utiliza la escala de medición de color L, a, b, una película totalmente opaca tendrá un valor de L de aproximadamente 100. Una diferencia de 2-3 unidades es perceptible por el ojo humano. Como se muestra en la Tabla 4, todos los embutidos procesados en la película de la presente desarrollaron color. Incluso la película que contiene la menor cantidad de OKS, el 20 %, produjo ristas tratadas con humo líquido y humo gaseoso con una disminución de aproximadamente 2,5 - 8,22 unidades de L (cuanto más bajo sea el número, tanto más oscuro es el color) en comparación con los embutidos encerrados en las envolturas de Polyjax, 100 % de nailon. La carne procesada en envolturas que se extruyeron como tubos y que contenía 40 % en peso de OKS desarrolló el mayor color, como se muestra por el hecho de tener 7,04 unidades menos de L cuando se utilizó humo líquido y 8,8 unidades de L cuando se utilizó humo gaseoso, en comparación con la carne procesada en la película de control de nailon. Estas envolturas que contenían 40 % en peso de OKS estaban dentro de aproximadamente 3 unidades de L de la película de celulosa, tanto si se utilizó humo líquido como humo gaseoso. Los valores de ΔE consignados también muestran que la cantidad de color observada aumentó junto con el aumento de las cantidades de OKS.

Se prepararon muestras adicionales de la envoltura de la invención y se ensayaron para determinar la transferencia de color, como se describió con anterioridad. El Nailon 6,66 usado era UBE (FD5) o Novamid de DSM. El G-Polymer utilizado era OKS-8089P, y todo agente antibloqueo era la tierra de diatomeas de Techmer arriba descrita. Las formulaciones se muestran en las tablas siguientes.

Tabla 6

Muestra	Humo líquido [^]			Humo gaseoso ^{**}		
	L	a	b	L	a	b
Nojax	49,18	21,35	23,20	52,62	19,85	22,62
PolyJax	64,43	12,85	15,85	64,63	12,59	15,85
75 % de Novamid + 20 % de G-Polymer + 5 % de antibloqueo	57,59	17,30	19,71	59,05	16,01	18,67
55 % de Novamid + 40 % de G-polymer + 5 % de antibloqueo	53,49	19,35	20,13	57,94	16,89	16,67
60 % de Novamid + 40 % de G-Polymer	53,04	19,48	19,99	56,89	17,36	19,59

[^] Humo líquido Atomized Red Arrow 24P

^{**} Humo de madera de nogal natural

Tabla 7

Muestra	Humo gaseoso ^{**}		
	L	a	b
PolyJax	62,27	11,46	17,68
70 % de Novamid + 30 % de G-Polymer	52,68	14,89	21,44
80 % de UBE + 20 % de G-polymer	55,45	14,03	20,82
100 % de UBE	60,34	12,08	18,89

^{**} Humo de madera de nogal natural

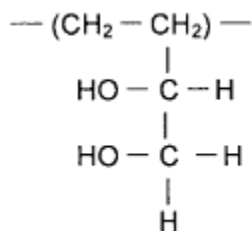
Otras modificaciones de la invención descrita serán evidentes para los expertos en la técnica y se considerará que todas estas reivindicaciones se hallan dentro del alcance de la invención definida en las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una película termoencogible ahumable utilizable para el envasado de productos alimenticios, en la que la película comprende:

5 (i) por lo menos una resina de alcohol copolivinílico hidrófila con un elevado contenido amorfo en cantidades del 20 % en peso al 70 % en peso en base al peso de la película, en la que la resina de alcohol copolivinílico comprende:

(A) una resina de alcohol polivinílico que tiene una unidad estructural de 1,2-diol representada por la siguiente fórmula general:



y que tiene un grado de saponificación del 80 al 97,9 % en moles; y

10 (B) un aducto de óxido de alquileo de un alcohol polivalente que contiene de 5 a 9 moles de un óxido de alquileo por 1 mol del alcohol polivalente;

(ii) por lo menos una poliamida en cantidades del 30 % en peso al 80 % en peso en base al peso de la película, en la que la poliamida es alifática o una mezcla de poliamida alifática y amorfa; y

15 (iii) opcionalmente, por lo menos un agente antibloqueo, en cantidades del 3 % en peso al 5 % en peso, en base al peso de la película;

y permite la transferencia tanto de humo líquido como de humo gaseoso a través de la película.

2. La película según la reivindicación 1, en la que la película tiene un coeficiente de transmisión del vapor de humedad superior a 40 g/645,2 cm²/d/25,4 μm (40 g/100 in²/día/mil) y un coeficiente de transmisión del oxígeno inferior a 1,05 cm³/645,2 cm²/24 h 1,023 bar/25,4 μm (1,05 cc/100 in²/24 h atm/mil).

20 3. La película según la reivindicación 1, en la que la película es, además, sin costuras, tubular y está estirada biaxialmente.

4. La película según la reivindicación 1, en la que la resina de alcohol polivinílico tiene un índice de flujo de fusión, determinado a 210 °C y con 2,16 kg, de 2 a 4 g/10 minutos y un punto de fusión de 154 °C y un porcentaje de materiales volátiles inferior al 0,5 %.

25 5. La película según la reivindicación 1, en la que la resina de alcohol copolivinílico comprende por lo menos otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en un aditivo deslizante, antioxidante, pigmento, colorante, carga, compuesto polimérico, y mezclas de cualquiera de ellos.

6. La película según la reivindicación 1, en la que la poliamida se selecciona del grupo que consiste en nailon 6, nailon 66, nailon 6,12, copolímero de nailon 6/12, copolímero de nailon 6,66 y nailon 6I/6T.

30 7. La película según la reivindicación 1, en la que el agente antibloqueo se selecciona del grupo que consiste en sulfato de bario, tierra de diatomeas, sílice, carbonato de calcio, amidas grasas y esferas cerámicas.

8. La película según la reivindicación 1, junto con alimento embutido en ella.

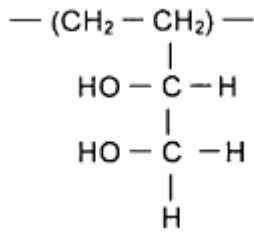
9. Un método para fabricar un embutido del tipo que comprende embutir carne de embutido dentro de una película, que comprende: utilizar la película de la reivindicación 1 como la película.

35 10. Un proceso continuo para fabricar una envoltura para productos alimenticios, termoplástica, tubular, termoencogible, estirada biaxialmente, que comprende:

(a) proporcionar una mezcla de resina como se define en la reivindicación 1, que comprende:

40 (i) por lo menos una resina de alcohol copolivinílico hidrófila con un elevado contenido amorfo en cantidades del 20 % en peso al 70 % en peso en base al peso de la mezcla de resina, en la que la resina de alcohol copolivinílico comprende:

(A) una resina de alcohol polivinílico que tiene una unidad estructural de 1,2-diol representada por la siguiente fórmula general:



y que tiene un grado de saponificación del 80 al 97,9 % en moles; y

- 5 (B) un aducto de óxido de alquileo de un alcohol polivalente que contiene de 5 a 9 moles de un óxido de alquileo por 1 mol del alcohol polivalente;
- (ii) por lo menos una poliamida en cantidades del 30 % en peso al 80 % en peso en base al peso de la mezcla resinosa, en la que la poliamida es alifática o una mezcla de poliamida alifática y amorfa; y
- 10 (iii) opcionalmente, por lo menos un agente antibloqueo, en cantidades del 3 % en peso al 5 % en peso, en base al peso de la mezcla resinosa;
- (b) extraer a partir de ella un tubo termoplástico plastificado por fusión que tiene por lo menos una capa y que tiene una superficie exterior y una superficie interior, a través de una matriz anular;
- (c) enfriar el tubo extruido por debajo del punto de fusión de la envoltura aplicando agua o aire enfriado a la superficie exterior del tubo;
- 15 (d) transferir el tubo enfriado a una zona de orientación en la que el tubo se recalienta hasta una temperatura inferior al punto de fusión de la capa de tubo con el punto de fusión más bajo, seguido de enfriamiento mientras se admite una masa de fluido en el interior del tubo a medida que atraviesa el tubo entre los medios primero y segundo para bloquear el flujo de fluido a lo largo del interior del tubo, haciendo con ello que el tubo se estire circunferencialmente alrededor de la masa de fluido atrapada y simultáneamente con el estiramiento circunferencial; el tubo se estira en una dirección perpendicular a la misma para producir una película tubular estirada biaxialmente; y
- 20 (e) recocer la película estirada biaxialmente a temperatura elevada para estabilizar dimensionalmente la película.

NICHIGO G-POLYMER OKS-8049P

Viscosidad de fusión aparente

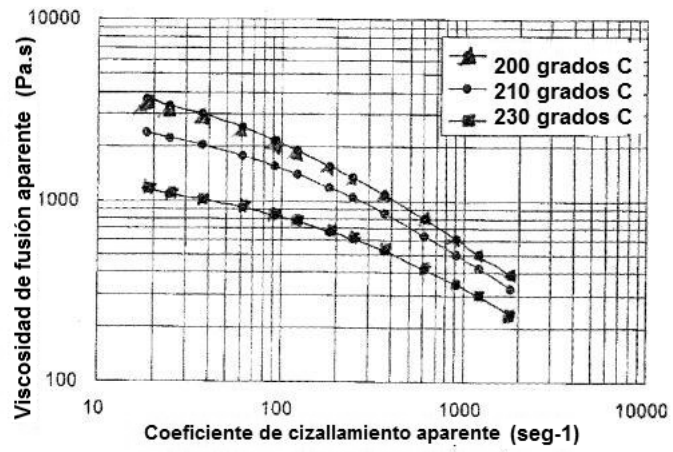


FIG. 1

NICHIGO G-POLYMER OKS-8089P

Viscosidad de fusión aparente

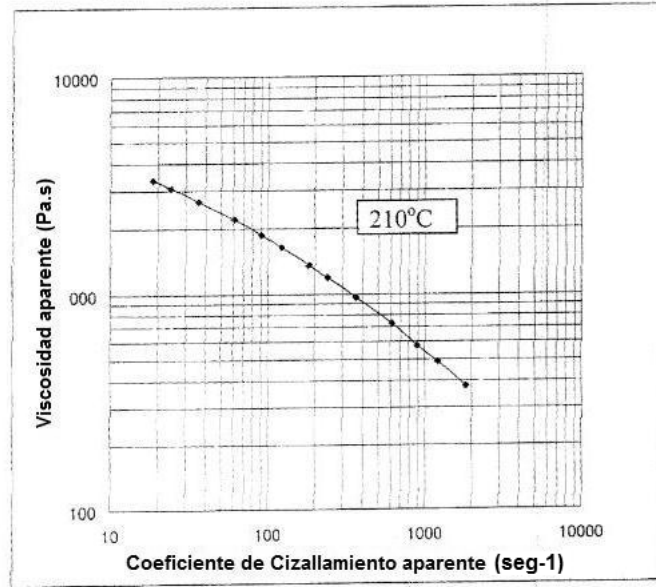


FIG. 2