

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 882**

51 Int. Cl.:

**A22C 13/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 77/00** (2006.01)

**C08L 29/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2005** **E 10009926 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021** **EP 2260713**

54 Título: **Envoltura polimérica ahumable**

30 Prioridad:

**28.01.2004 US 539958 P**

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

**11.11.2021**

73 Titular/es:

**FOR ALL DESIGNATED STATES (100.0%)  
625 Willowbrook Central Parkway  
Willowbrook, IL 60527, US**

72 Inventor/es:

**MCGAREL, OWEN J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 875 882 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 polimérica ahumable

- 5 La presente invención se refiere a películas termoplásticas, particularmente envolturas alimentarias apropiadas para la producción de salchichas u otros productos alimenticios que se pueden procesar dentro de una envoltura o película. Estas películas exhiben un nivel de porosidad que permite que los componentes del humo pasen a través de la película, saborizando y/o coloreando por ello el producto alimenticio embutido. Esta envoltura puede ser retirada por peladoras de alta velocidad, por ejemplo, o puede permanecer en el producto alimenticio embutido, ya que también exhibe un alto grado de propiedades de barrera al oxígeno.

## Antecedentes de la invención

- 10 Históricamente, se han producido varios productos alimenticios, tales como salchichas y quesos, en envolturas que eran naturales, por ejemplo, derivados de intestinos de animales, o sintéticos, tales como los hechos de colágeno o celulosa. El producto alimenticio se introduce en la envoltura y debido a la permeabilidad de estos tipos de envoltura, el producto ahumable, tal como la carne de salchicha, se puede exponer al humo de leña, que imparte un componente de sabor y/o color a la salchicha.
- 15 Debido a los problemas y costes asociados con estas envolturas, los fabricantes de salchichas desean otro tipo de envoltura sintética basada en polímeros y en particular termoplásticos, y termoplásticos que sean suficientemente porosos para ser ahumables. Aunque los plásticos son bien conocidos para la fabricación de salchichas, los plásticos ahumables plantean problemas únicos porque, en general, los plásticos son conocidos por su impermeabilidad al aire y a los líquidos.
- 20 Actualmente, las envolturas termoplásticas son principalmente envolturas de mayor tamaño, y muchas permanecen en el producto cárnico después del procesamiento debido a sus propiedades de barrera al oxígeno. Sin embargo, existe una demanda de envolturas de menor diámetro para producir salchichas de tipo perrito caliente y, en general, estos tipos de envolturas se deben poder retirar de la salchicha procesada, aunque algunos fabricantes pueden preferir dejar la envoltura como barrera al oxígeno.
- 25 Algunas envolturas termoplásticas están hechas de poliamidas, que tienen estructuras monocapa o multicapa que contienen una capa de nailon. También se conocen envolturas que comprenden una mezcla de nailon con poliéster, así como envolturas multicapa de nailon con polímeros o copolímeros de etileno. Estas también pueden tener un contenido de humedad que varía de alrededor de 1 a 3% en peso. También se conocen envolturas multicapa, tales como las que tienen una capa exterior de nailon y una capa interior, o de contacto con alimentos, de un material absorbente tal como una película celulósica o un polímero con una estructura de celda abierta. Lo que todavía se necesita son envolturas de plástico que se puedan producir a altas velocidades, que sean lo suficientemente rígidas para mantener su forma una vez rellenas con el alimento, que no se arruguen durante la producción de salchichas y que sean lo suficientemente porosas como para permitir el paso de los componentes del humo a la comida embutida.
- 30 Como se discutió en la patente de EE. UU. 4,303,711, se conocen envolturas de plástico de una sola capa, sin estirar, constituidas por homopoliamidas superiores (poliamida 11 y poliamida 12), así como envolturas de plástico constituidas por tales poliamidas coextruidas en dos capas con poliamida 6 como capa exterior. Estas envolturas de poliamida se pueden fabricar fácilmente mediante la técnica de película soplada, pero típicamente adolecen de una falta de estabilidad y uniformidad dimensional, y se deforman al rellenar, de modo que resulta difícil la producción de embutidos rellenos con un diámetro uniforme. La patente 4,303,711 indica además que estas películas sin estirar adolecen de un aspecto indeseablemente arrugado después de la cocción y el enfriamiento. Se pretende que estas envolturas se queden en la salchicha terminada y, por lo tanto, una apariencia arrugada es un rasgo negativo. Adicionalmente, no se pretende que esta envoltura sea porosa, sino más bien impermeable a la humedad y al oxígeno.
- 35 Para superar los defectos o el rendimiento inadecuado de las envolturas termoplásticas sin costura producidas por la tecnología de película soplada, se han producido envolturas de plástico usando orientación por estiramiento.
- 40 Además, se han realizado varios intentos para fabricar envolturas de poliamida orientada por estiramiento. Las envolturas estiradas uniaxialmente que sólo se estiran en la dirección longitudinal ("máquina") ("MD") tienen, según se informa, las mismas desventajas que las envolturas sin estirar en cuanto a estabilidad dimensional insuficiente, falta de uniformidad de diámetro y excesivo arrugado.
- 45 La patente de EE. UU. 4,560,520 (Erk et al.) describe la formación de películas tubulares de poliamida, monocapa, estiradas multiaxialmente, por ejemplo, de nailon 6 o nailon 66, que tienen propiedades elásticas y que se dice que se usan para envasar salchichas de mesa y salchichas hervidas. Las películas descritas se "fijan térmicamente" y se encogen después del estiramiento, por ejemplo, sometiendo el tubo a una contracción controlada de por lo menos 15% y como máximo 40% a temperaturas superiores a 90°C y también sometiendo la película a irradiación infrarroja. Esto es para producir una envoltura de nailon que no se contraiga a temperaturas inferiores a 90°C. Esta envoltura preencogida se usa para rellenar con emulsión de carne y se basa en sus propiedades elásticas para proporcionar resistencia a las arrugas. Nuevamente, se pretende dejar esta envoltura sobre la salchicha terminada y para protegerla del aire y el agua mientras está embutida de este modo. No es permeable a ningún agente colorante o
- 50
- 55

saborizante usado en el exterior de la salchicha embutida.

Adicionalmente, la orientación de tubos sin costura de nailon mediante estiramiento biaxial es difícil. La extrusión y orientación de tubos multicapa, especialmente tubos coextruidos, que contienen capas mixtas de poliamidas y otros materiales que tienen diferentes puntos de fusión, viscosidades de masa fundida y una afinidad diferente por el agua puede ser muy difícil. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 4,892,765 (Hisazumi et al.) señala que aunque es deseable extruir películas para envasar jamones y salchichas en forma tubular, es difícil hacer una película de poliamida tubular estirada de grosor uniforme. Hisazumi et al. describen la producción de una película multicapa termorretráctil que tiene una capa central de un copolímero de poli(cloruro de vinilideno) unida a capas de poliamida opuestas (por ejemplo, de copolímero de nailon 6/66) mediante capas adhesivas opuestas. Esta película se fabrica mediante un procedimiento de orientación que utiliza agua para ablandar y plastificar el nailon hasta un grado suficiente para permitir o facilitar la orientación.

Generalmente, los intentos de estirar biaxialmente la envoltura multicapa de nailon han usado poliamida como capa exterior del tubo. Los procedimientos de orientación empleados para la envoltura multicapa de nailon han tendido a implicar aparatos y procesamiento complicados tales como los que se encuentran en la patente de EE. UU. 4,886,634.

Este tipo de envoltura o película no pretende ser permeable al aire o al agua y, por lo tanto, no sirve para producir salchichas o productos alimenticios tratados con agentes colorantes o saborizantes durante el ciclo de procesamiento.

En la bibliografía se han descrito varias otras envolturas termoplásticas que tienen cierto grado de permeabilidad.

En el documento EP 0 139 888 (publicado el 8 de mayo de 1985), se enseñan poliamidas alifáticas lineales combinadas con otros polímeros tales como una resina de ionómero, copolímeros de etileno y acetato de vinilo modificados y/o poliolefinas modificadas para fabricar envolturas ahumables. Aunque en condiciones de ahumado en húmedo, el sabor y la fragancia se transfieren, estas envolturas tienen baja permeabilidad a los gases y se cree que dan como resultado productos que son más húmedos de lo generalmente aceptable y no pueden reemplazar a la celulosa u otras envolturas naturales.

Se han descrito otras envolturas de alta barrera con respecto al oxígeno y al vapor. Por ejemplo, la coextrusión de copolímeros de poli(cloruro de vinilideno) ("PVDC") con poliamidas o poliolefinas ha resultado difícil porque el PVDC es muy sensible a la temperatura y a la cizalladura durante la extrusión. Estos copolímeros se pueden extruir solo en un intervalo de temperatura estrecho sin provocar la degradación del polímero en la extrusora o la boquilla, lo que provoca imperfecciones en la película. Las poliamidas requieren temperaturas mucho más altas para la extrusión, generalmente alrededor de 200°C o más. A estas temperaturas más altas de la extrusora y la boquilla, la coextrusión de poliamida con PVDC es difícil y se puede esperar la degradación del PVDC, incluso si la capa de PVDC está aislada de las capas de poliamida mediante capas intermedias. Las imperfecciones resultantes en la película pueden afectar negativamente a la apariencia, resistencia y propiedades de barrera de la película y/o a la facilidad de orientación o estiramiento biaxial. En el documento US 5,084,310 (25 de enero de 1992), se enseña una mezcla de PVDC y una poliamida de bajo punto de fusión, que produce 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 mucho menor que el de las salchichas elaboradas con envolturas de celulosa ahumadas convencionales.

El documento WO 02/078455 A1, publicado el 10 de octubre de 2002, enseña una película de polímero que es principalmente poliamida con un compuesto hidrófilo, que forma una fase altamente dispersa y es capaz de mezclarse con por lo menos 10% en peso de agua. Entre los ejemplos, se producen dos películas usando dos poli(alcoholes vinílicos) diferentes como componente hidrófilo. Un poli(alcohol vinílico) produjo una película aceptable (es decir, ahumable, con buenas propiedades mecánicas) mientras que el otro no.

El documento US 4,851,245 (Hisazumi et al.) enseña una película para envasar alimentos ahumable 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 propiedades tanto de permeabilidad a los gases como de barrera al oxígeno.

El documento WO 03/020823 A1 se refiere a un método para producir cuerpos moldeados de poli(alcohol vinílico) que implica el procesamiento termoplástico de por lo menos un poli(alcohol vinílico) específico denominado polímero (A) como se define en el mismo, de por lo menos un suavizante y, opcionalmente, de agua y/u otros aditivos, en el que el método se caracteriza por el hecho de que el polímero (A) y el suavizante se colocan en la extrusora sin mezclar previamente y de que la cantidad de agua es inferior al 2% en peso con respecto al polímero (A).

El documento EP 0 217 069 A1 (se refiere a una película ahumable para envasar alimentos que comprende por lo menos una capa de una mezcla de 45 a 90% en peso de poliamida, de 10 a 55% en peso de copolímero de  $\alpha$ -olefina y alcohol vinílico, y de 50 a 30% en peso de poliolefina, teniendo dicha capa una permeabilidad al 50% de concentración de metanol de no menos de 200 g/m<sup>2</sup> • día • atm a una temperatura de 60°C y una humedad relativa del 0% y una permeabilidad al oxígeno gaseoso de no más de 50 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> • día • atm a una temperatura de 30°C y una humedad relativa del 60% y una velocidad de transmisión de vapor de agua de no más de 70 g/m<sup>2</sup> • día a una temperatura de 40°C y una humedad relativa del 90%.

El documento DE 103 02 960 A1 se refiere a una envoltura para alimentos permeable al humo, resistente a la

humedad, tubular, biaxialmente orientada, preferentemente 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/m<sup>2</sup> • día, en el que el polímero soluble en agua es preferentemente un poli(alcohol vinílico) y en el que, opcionalmente, la mezcla también contiene aditivos que influyen en el aspecto, las características hápticas, la capacidad de almacenamiento de humedad y el comportamiento de pelado. La envoltura es preferentemente tubular y sin costuras y se produce por extrusión de una mezcla termoplástica correspondiente. La envoltura se usa preferentemente como piel artificial de salchicha, especialmente para salchichas que se pueden ahumar.

La cita de Internet según el documento "Mowiol® Polyvinyl Alcohol - Exactly your chemistry ", 31 December 1999, pages 1-105 ("Sonderdruck"), Clariant GmbH, XP-002632850 (recuperada de Internet: URL: <http://www2.cbm.uam.es/confocal/Manuales/mowiol.pdf> [recuperada el 13 de abril de 2011]), enumera y describe poli(alcoholes vinílicos) específicos vendidos bajo el nombre comercial "Mowiol ® Polyvinyl Alcohol" de Clariant GmbH, Alemania, incluidas sus propiedades y usos.

En resumen, aunque varios de los productos de envoltura plástica antes mencionados han ganado diversos grados de aceptación comercial en diferentes segmentos del mercado, su ventaja en comparación con la envoltura celulósica tradicional ha sido principalmente de coste, siendo preocupaciones persistentes los problemas de estabilidad dimensional, uniformidad de diámetro, falta de la permeabilidad del humo y arrugas.

Es un objetivo de esta invención proporcionar una envoltura o película termoplástica que sea permeable a los componentes del humo durante el procesado de productos alimenticios embutidos, es decir, salchichas.

Un objetivo adicional es que la envoltura o película termoplástica sea extruible y se pueda orientar estirándola en la dirección transversal y/o en la dirección de la máquina.

Un objetivo adicional es que la envoltura o película de la invención se pueda fabricar con orientación biaxial, orientación de eje único o se deje sin orientar.

Otro objetivo es que la envoltura o película de la invención se pueda retirar fácilmente del producto alimenticio procesado embutido.

Y un objetivo adicional es que la envoltura o película de la invención tenga las propiedades mecánicas necesarias para uso comercial, tales como estabilidad dimensional, uniformidad de diámetro, uniformidad del calibre de la película y una superficie lisa y no arrugada.

### Sumario de la invención

Sorprendentemente, los objetivos anteriores y otros se pueden lograr mediante una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13. Especialmente, los objetivos anteriores se pueden lograr mediante la presente invención, una nueva película monocapa retráctil que se puede producir en forma de una película o un tubo, como en una envoltura de alimentos. Esta película recién descrita es una mezcla de una base de poliamida, un poli(alcohol vinílico) específico y, opcionalmente, un agente antibloqueo. La película comprende desde por lo menos de alrededor de 55% en peso a alrededor de 85% en peso de poliamida; de por lo menos alrededor 15% en peso a alrededor de 45% en peso del poli(alcohol vinílico) específico; y opcionalmente, de alrededor de 3 a alrededor de 5% en peso de agente antibloqueo. El poli(alcohol vinílico) específico se describe en la Solicitud de Patente Internacional WO 03/020823, y es conocido y está disponible como el producto comercial Mowiflex® TC 232, producido por Kuraray Specialties Europe GmbH. La película de la presente invención es permeable a los componentes del humo en la que el sabor ahumado y/o el color ahumado que se transfiere es detectable en la superficie del producto alimenticio embutido.

La película, cuando se extruye como un tubo y se convierte en una envoltura, permanece dimensionalmente estable una vez que se rellena con alimentos y durante todo el ciclo de procesado. Es extraíble del producto alimenticio embutido mediante métodos de producción estándar.

Sorprendentemente, la presente invención proporciona un procedimiento relativamente simple y una película monocapa que logra un alto grado de rendimiento al proporcionar una película dimensionalmente estable de diámetro uniforme que es apropiada para fruncir, rellenar, cocinar y ahumar durante la fabricación general de salchichas tales como las salchichas de Frankfurt, y da como resultado un excelente rendimiento de cocción y una apariencia apretada y sin arrugas sin requerir una etapa posterior a la contracción. La envoltura también tiene aproximadamente las mismas propiedades de barrera al oxígeno que la envoltura hecha de nailon 100%.

De manera beneficiosa, en una realización de la invención, la envoltura se puede fabricar mediante un procedimiento continuo en el que se extruye un tubo sin costura a través de una boquilla anular, se enfría por debajo de los puntos de fusión de los componentes con agua, se orienta biaxialmente por estiramiento y se recuece a una temperatura elevada para estabilizar dimensionalmente la película tubular sin costuras. Este es un procedimiento bien conocido por las personas expertas en la técnica.

**Descripción detallada**

La envoltura de la invención es particularmente útil como envoltura de diámetro pequeño, e incluso más particularmente como envolturas tubulares que se usan para procesar productos alimenticios, tales como salchichas hechas de carne emulsionada y salchichas hechas de carne molida gruesa, tales como salchicha polaca, cotto salami, kielbasa y bierwurst y también embutidos sustitutos de la carne, tales como los elaborados con judías procesadas o soja procesada que se colorean o saborizan con el uso de agentes tales como el humo durante el ciclo de procesado. También es útil en envolturas tales como bolsas más grandes o bolsas usadas para envolver productos cárnicos de músculo entero, tales como jamones, res, pollos o partes de pollo, ternera y cerdo, que a continuación se procesan en las envolturas. El humo se transfiere a través de la envoltura permeable a la superficie del producto alimenticio para producir un color ahumado y un sabor ahumado. Por ejemplo, después de procesar salchichas en estas envolturas de diámetro pequeño, las ristras embutidas se pueden pelar mecánicamente y la superficie de la ristra está coloreada uniformemente con un color rojizo-ahumado y/o un sabor ahumado.

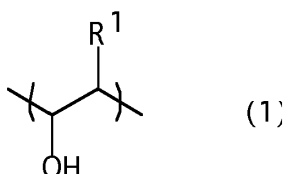
Como se usa el término aquí, "envolturas" pueden ser películas planas o tubulares, o pueden tener la forma de fundas o bolsas. Las envolturas se pueden envolver alrededor de un producto alimenticio mediante cualquiera de los medios bien conocidos en la técnica, que, dependiendo del material de envoltura usado y del tipo de envase, pueden incluir, por ejemplo, torcer la envoltura, termosellado para producir una unión por fusión, sellado a presión (con o sin calor) para producir un sello pelable, recorte y sellado con un adhesivo.

La fabricación de tales envolturas es bien conocida en la técnica y una persona de experiencia media conoce una variedad de métodos de producción, tales como extrusión en forma de un tubo a través de una boquilla anular o mediante una boquilla de rendija plana para obtener una lámina plana. Esta lámina plana se puede coser dorsalmente para producir una envoltura, mientras que el tubo se puede cortar para formar una lámina, que a continuación se puede coser dorsalmente.

Al intentar inventar una envoltura termoplástica comercialmente aceptable que sea altamente permeable al humo y que se pueda fabricar mediante tecnología de extrusión, el solicitante probó varios productos de poli(alcohol vinílico) ("PVA") con varias poliamidas, sin éxito. Los problemas encontrados incluyeron la incapacidad para extruir las mezclas de resina en absoluto, la capacidad limitada para extruir las mezclas debido al desarrollo de manchas negras y humo en la extrusora, el desarrollo de una gran cantidad de geles en la película y problemas con la producción y el uso de la burbuja de biorientación. El problema básico apareció debido a los PVAs usados. Se logró un gran avance cuando se usó una resina de polímero de poli(alcohol vinílico) recientemente desarrollada. Este producto de resina polimérica de poli(alcohol vinílico) es conocido y comercialmente disponible como Mowiflex® TC 232, (marca registrada de Kuraray Specialties Europe GmbH) producido por Kuraray Specialties Europe GmbH, y se describe y reivindica en la Solicitud de Patente Internacional No. WO 03/020823, la descripción del polímero es la siguiente:

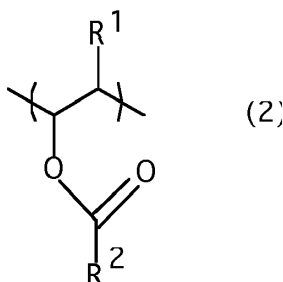
Dicha resina polimérica de poli(alcohol vinílico) comprende (es decir, se basa en) un polímero (A), comprendiendo dicho polímero (A):

(a) de 25.0 a 99.9% en peso, preferentemente de 40.0 a 99.9% en peso, más preferentemente de 50.0 a 99.9% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (1)



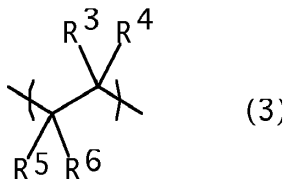
en la que R¹ denota hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno;

(b) de 0.1 a 50.0% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (2)



en la que R² denota un resto alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo, preferentemente metilo;

(c) de 0.0 a 50.0% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (3)



en la que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>, independientemente entre sí, denotan restos orgánicos (es decir, sustituyentes orgánicos) que tienen un peso molecular en el intervalo de 1 a 500 g/mol [Por ejemplo, dichos restos orgánicos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de fórmula (3), independientemente entre sí, pueden denotar un átomo de hidrógeno o un resto alifático o cicloalifático ramificado o lineal que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, comprendiendo dicho resto ramificado o lineal, alifático o cicloalifático opcionalmente por lo menos un grupo seleccionado de grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos amida de ácido carboxílico y/o grupos ácido sulfónico, o dichos restos orgánicos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de fórmula (3), independientemente entre sí, se pueden derivar de olefinas que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, ácidos (met)acrílicos, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (met)acrilamidas, ácido etileno sulfónico y/o ácido acrilamidopropileno sulfónico (AMPS)];

en la que el número total de unidades estructurales de fórmula (2) es de 0.1 a 50% en moles basado en el número total de unidades estructurales de fórmulas (1) y (2) y en la que el número total de unidades estructurales de fórmula (3) es de 0.1 a 20% en moles basado en el número total de unidades estructurales de fórmulas (1), (2) y (3).

Para más detalles con respecto a la composición de la resina de polímero de poli(alcohol vinílico), se hace referencia a la Solicitud de Patente Internacional No. WO 03/020823. De este modo, según la presente invención, el componente de poli(alcohol vinílico) se selecciona de modo que la mezcla de resina de partida para formar dicha película (es decir, la mezcla que comprende dicha resina de poli(alcohol vinílico), dicha poliamida y, opcionalmente, dicho agente antibloqueo) sea extruible de modo que las películas extruidas se puedan procesar a partir de la misma.

Según una realización preferida de la presente invención, dicha resina de poli(alcohol vinílico) es una resina termoplástica de poli(alcohol vinílico). Preferentemente, dicha resina de poli(alcohol vinílico), basada en dicha resina de poli(alcohol vinílico), comprende menos de 2% en peso de agua (determinado según la DIN 51777, método de Karl-Fischer). Una resina de poli(alcohol vinílico) preferida tiene un grado de hidrólisis en el intervalo de 70 a 100% en moles. También es preferido si dicha resina de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad, basada en una disolución de 4% en peso en agua (20°C, DIN 53015), en el intervalo de 2 a 70 mPa.s, especialmente de 2 a 40 mPa.s, preferentemente de 3 a 30 mPa.s, más preferentemente de 3 a 15 mPa.s. Especialmente, la resina de poli(alcohol vinílico) usada comprende componentes volátiles y/o impurezas volátiles en cantidades máximas de menos de 2% en peso, especialmente menos de 1.5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, basado en dicha resina de poli(alcohol vinílico). Además, también es preferido si la resina de poli(alcohol vinílico) usada comprende un contenido máximo de metanol de menos de 2% en peso, especialmente menos de 1.5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, basado en dicha resina de poli(alcohol vinílico). Una resina de poli(alcohol vinílico) particularmente preferida tiene un índice de fluidez (190°C, 21.6 kg) en el intervalo de 10 a 60 g/10 min, especialmente de 20 a 50 g/10 min, preferentemente de 30 a 50 g/10 min.

Como plastificantes en la resina del polímero de alcohol vinílico se usan alcoholes polihidroxilados (también denominados como sinónimos a veces "polihidroxilos" o "alcoholes polifuncionales"), así como sus derivados, polietilenglicoles, glicerol, dioles y trioles, así como mezclas de los mismos (es decir, Mowiflex® TC 232). Además, el poli(alcohol vinílico) puede comprender por lo menos un aditivo adicional, especialmente seleccionado del grupo que consiste en aditivos deslizantes, antioxidantes, pigmentos, colorantes, cargas y compuestos poliméricos, así como mezclas de los mismos.

Esta película recién inventada es una mezcla de una base de poliamida y una resina de poli(alcohol vinílico) específica (es decir, Mowiflex® TC 232) y, opcionalmente, un agente antibloqueo. La película comprende preferentemente de por lo menos alrededor de 55% en peso ("% en peso") a alrededor de 85% en peso de poliamida y de por lo menos alrededor de 15% en peso a alrededor de 45% en peso del poli(alcohol vinílico) (es decir, Mowiflex® TC 232); más preferentemente de por lo menos alrededor de 65% en peso a alrededor de 85% en peso de poliamida y de por lo menos alrededor de 15% en peso a alrededor de 35% en peso del poli(alcohol vinílico) (es decir, Mowiflex® TC 232); y lo más preferentemente de por lo menos alrededor de 75% en peso a alrededor de 85% en peso de poliamida y de por lo menos alrededor de 15% en peso a alrededor de 25% en peso de poli(alcohol vinílico) (es decir, Mowiflex® TC 232); y en todas las preferencias anteriores, puede haber opcionalmente de alrededor de 3 a alrededor de 5% en peso de agente antibloqueo.

Las poliamidas son polímeros que tienen unidades de unión amida (-CONH-) recurrentes en la cadena molecular. Las poliamidas incluyen resinas de nailon que son polímeros bien conocidos que tienen una multitud de usos, incluida la utilidad como películas de envasado, bolsas y envolturas. En particular, las nuevas películas termoplásticas de la presente invención son útiles en el envasado de alimentos. "Nailon" es un término genérico para

poliamidas lineales sintéticas, de alto peso molecular ( $M_n = 10.000$ ). Los náilones apropiados están disponibles comercialmente y se pueden preparar mediante métodos bien conocidos. Los náilones apropiados pueden ser homopolímeros o copolímeros tales como bipolímeros y terpolímeros, y mezclas y modificaciones de los mismos.

Se cree que los náilones apropiados para su uso en la presente invención incluyen nailon 6, nailon 66, nailon 6,12, copolímero de nailon 6/12 y copolímero de nailon 6/6,6. Las poliamidas preferidas son nailon alifático tal como nailon 6, y sus copolímeros y especialmente preferidos son los copolímeros de nailon alifático como nailon 6/6,6, que exhibe propiedades muy deseables de adhesión a la carne, así como impermeabilidad al oxígeno, propiedades de resistencia mecánica y facilidad de orientación por estirado. Otros náilones que exhiben propiedades similares también serían apropiados para su uso en la presente invención.

Un componente opcional de la envoltura es un grupo de productos químicos conocidos como agentes antibloqueo. El bloqueo es la adherencia de las superficies de la película entre sí como durante el procedimiento de película soplada o cuando el material en rollo o las superficies revestidas con película se apilan y se someten a presión y calor. Este problema de adherencia se puede controlar con el uso de concentrados antibloqueo tales como tierra de diatomeas, sílice precipitada, sílice amorfa, amidas grasas, carbonato cálcico y esferas cerámicas. El concentrado antibloqueo usado en los presentes ejemplos fue sulfato de bario, vendido por Polyone Corporation, Avon Lake, Ohio, EE.UU. con el nombre de antibloqueo Wilson 5018 FT-72.

Aunque la composición de la película es como se describe anteriormente, puede contener adicionalmente otros componentes, tales como colorantes y plastificantes, como son bien conocidos por las personas expertas en la técnica.

La película de la invención se puede fabricar usando un método para orientar biaxialmente películas termoplásticas, en el que se forma un tubo primario extruyendo en masa fundida un tubo desde una boquilla anular. El tubo primario se puede fabricar mediante cualquiera de las técnicas conocidas para la extrusión de película plástica tubular. Este tubo extruido se enfría, se colapsa y a continuación se infla entre el primer y el segundo medio para bloquear el interior del tubo, medios que están separados uno de otro para formar una masa o burbuja fluida aislada, y el tubo inflado se hace avanzar a través de una zona de calentamiento para llevar el tubo a su temperatura de estirado. En una zona de estirado u orientación, el tubo se expande radialmente en la dirección transversal ("TD") y se tira o estira en la dirección de la máquina ("MD") a una temperatura tal que la expansión ocurre en ambas direcciones (preferentemente simultáneamente) – estando acompañada la expansión del tubo de una reducción brusca y repentina del grosor en el punto de estirado. El término zona de calentamiento se usa para definir una región que incluye tanto una zona de calentamiento preliminar del tubo primario a la temperatura de estirado como también la zona de estirado u orientación.

En la presente invención, el tubo se puede estirar biaxialmente pasando el tubo a través de una zona de calentamiento y extendiendo rápidamente el tubo de forma radial cuando el tubo está a la temperatura de estirado. 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, está sustancialmente por debajo de la temperatura a la que se ha calentado el tubo durante su flujo a través de la zona de calentamiento hasta dicho por lo menos en un punto dentro de dicha zona de calentamiento. La temperatura del fluido de enfriamiento en la zona de estirado está por lo menos  $10^{\circ}\text{F}$  ( $5^{\circ}\text{C}$ ) por debajo de la del tubo en el punto de estirado. Preferentemente, el fluido refrigerante es aire, y se sopla una corriente de aire a alta velocidad en una dirección generalmente hacia arriba, hacia la porción radialmente extendida del tubo.

Alternativamente, la película de la presente invención se puede fabricar mediante extrusión de láminas o estratificación con orientación, por ejemplo, por tensado. Los tubos se pueden fabricar a partir de láminas de película mediante costura usando, por ejemplo, adhesivos. De esta manera, se pueden fabricar tubos de varios diámetros a partir de una lámina de película y la película tubular se puede cortar y redimensionar mediante costura.

Un procedimiento preferido de la presente invención es un procedimiento continuo para fabricar una envoltura de alimentos termoplástica termocontráctil, estirada biaxialmente y tubular. Este procedimiento puede comprender:

(a) extruir un tubo termoplástico monocapa plastificado en masa fundida que tiene una superficie exterior y una superficie interior a través de una boquilla anular;

(b) enfriar el tubo coextruido por debajo del punto de fusión de la envoltura aplicando agua a la superficie exterior del tubo;

(c) transferir el tubo enfriado a una zona de orientación en la que el tubo se recalienta a una temperatura por debajo del punto de fusión de la capa del tubo con el punto de fusión más bajo, seguido de enfriamiento mientras se admite una masa fluida en el interior del tubo como cuando dicho tubo se pasa entre los medios primero y segundo para bloquear el flujo de fluido a lo largo del interior del tubo, lo que hace 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 al mismo para producir una película tubular estirada biaxialmente; y

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

Tal procedimiento per se es bien conocido por la persona profesional experta.

## Ejemplos

Los siguientes son ejemplos y ejemplos comparativos que se dan para ilustrar la presente invención.

En todos los siguientes ejemplos, a menos que aquí se indique lo contrario, las composiciones de película se produjeron generalmente utilizando el aparato y el método descritos en la patente de EE. UU. No. 3,456,044 (Pahlke), que describe el método de doble burbuja y de acuerdo con la descripción detallada anterior. Todos los porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Las envolturas de los Ejemplos 1 a 3 se produjeron usando los siguientes materiales y bajo las siguientes condiciones. El homopolímero de nailon 6 es de UBE Industries, Ltd. Los PVA Mowiol® 8-88, 18-88 y Mowiflex® TC 232 son de Kuraray Specialties Europe GmbH. El concentrado antibloqueo, antibloqueo Wilson 5018 FT-72, se adquirió de Polyone Corporation.

La resina o mezcla de resina se alimentó desde una tolva a una extrusora de un solo tornillo adjunta donde la resina se plastificó térmicamente y se extruyó a través de una boquilla espiral de monocapa en forma de tubo primario. Las temperaturas de extrusión variaron de alrededor de 218 a 229°C. Las temperaturas de la boquilla se establecieron de alrededor de 218 a alrededor de 232°C. El tubo primario monocapa se enfrió con agua a una temperatura de 5°C. Se aplastó un tubo primario con un diámetro de alrededor de 15.0 mm pasándolo a través de un par de rodillos de presión.

A continuación, el tubo primario se recalentó por inmersión en agua caliente a 68°C y se estiró biaxialmente con un factor de 2.2 a 2.6 en la dirección longitudinal o de la máquina y de 3.30 a 3.5 en la dirección transversal usando una burbuja atrapada con un sello hermético. La película orientada se recoció a una temperatura con calentadores infrarrojos que permitían que la película se relajara del 10 al 15% en direcciones de anchura plana y longitudinal.

En esta solicitud y 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 lo contrario:

Resistencia a la tracción: ASTM D-882, método A

% de elongación: ASTM D-882, método A

Velocidad de transmisión de oxígeno gaseoso (O<sub>2</sub>GTR): ASTM D-3985-81

Velocidad de transmisión de vapor de agua (MVTR): ASTM D-3985-81

Calibre: ASTM D-2103

Valores de contracción: Se define que los valores de contracción son valores obtenidos midiendo la contracción sin restricciones a 90°C durante 10 segundos. Se cortan cuatro muestras de ensayo de una muestra determinada de la película que se va a ensayar. Las muestras se cortan en cuadrados de 10 cm de longitud en la dirección de la máquina por 10 cm de longitud en la dirección transversal. Cada muestra se sumerge completamente durante 10 segundos a 90°C en un baño de agua. A continuación, se retira la muestra del baño de agua y se mide la distancia entre los extremos de la muestra encogida para las direcciones MD y TD. La diferencia en la distancia medida para la muestra encogida y el lado original de 10 cm se multiplica por 10 para obtener el porcentaje de encogimiento de la muestra en cada dirección. La contracción de las cuatro muestras se promedia para el valor de contracción MD de la muestra de película dada, y la contracción de las cuatro muestras se promedia para el valor de contracción TD.

Ensayo L,a,b: Los valores L, a, b de Hunter son valores de escala de color estándar que indican diferencias en brillo, tonalidad y saturación usando un sistema de color estándar que relaciona la luminosidad como valores L, y la tonalidad y cromaticidad como una combinación de valores a y b en una escala de coordenadas donde a representa enrojecimiento-verdor y b representa amarillez-azulez. Los valores L describen el grado de oscuridad, donde un valor de 100 es igual a blanco y el de 0 es igual a negro. Los valores a describen el grado de enrojecimiento, que aumenta al aumentar el valor a. Los valores b describen el grado de amarillez, que aumenta al aumentar el valor b. Los valores de L, a, b de Hunter y la escala de colores y la opacidad se pueden medir mediante los siguientes ensayos.

Las salchichas de Frankfurt embutidas o peladas se pueden ensayar tal cual. Los valores de L, a, b y la opacidad se miden usando un colorímetro tal como un colorímetro Hunter D25-PC2Δ disponible de Hunter Associate Laboratory, Inc. de Reston, Virginia, EE. UU. o el modelo Color Machine 8900 disponible en Pacific Scientific.

Las muestras se colocan en el plano de muestra del colorímetro (que se calibra usando piezas estándar según las instrucciones del fabricante) donde una luz incidente de 45° de una lámpara de cuarzo-halógeno (bombilla transparente) ilumina la muestra. Un sensor óptico colocado a 0° (perpendicular al plano de la muestra) mide la luz reflejada que se filtra para aproximarse mucho al observador estándar CIE 2° para el iluminante C. Los valores se dan usando una escala de color estándar L, a, b de Hunter.

Las salchichas de Frankfurt se sostienen directamente contra la abertura del puerto, típicamente una abertura

circular de alrededor de 1.27 cm (0.5 pulgadas) de diámetro. La apertura no debe ser mayor que el área a ensayar. La salchicha de Frankfurt se coloca con el eje de la dirección longitudinal (dirección de la máquina) perpendicular a la trayectoria de la luz incidente que viaja a la muestra desde la fuente de luz de la lámpara de cuarzo-halógeno. Generalmente se coloca de manera que la superficie exterior de la salchicha de Frankfurt esté adyacente al puerto de la muestra. Se comprueba la alineación de la muestra de envoltura para evitar defectos obvios y se miden los valores L, a, b. La medida se repite para obtener un conjunto de valores, que a continuación se promedian.

Se realizaron cinco medidas por salchicha de Frankfurt y se ensayaron dos salchichas de Frankfurt.

La invención se volverá más clara cuando se considere junto con los siguientes ejemplos que se exponen como meramente ilustrativos de la invención y que no pretenden, de ninguna manera, ser limitativos de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes a lo largo de la memoria descriptiva son en peso.

### Ejemplo 1 - Comparativo

Las envolturas comparativas se fabricaron usando 1) Mowiol® 18-88, que tiene una viscosidad de alrededor de 18 (DIN 53015) mPa.s, y una hidrólisis o saponificación en % en moles de alrededor de 88, un homopolímero de nailon 6 y el agente antibloqueo, 2) 100 % de homopolímero de nailon 6 y 3) 100% de copolímero de nailon 6/6,6. La Tabla 1 muestra las propiedades físicas de estas envolturas.

Las envolturas de control de la muestra 1 se fabricaron con 100% de nailon 6 y las envolturas de control de la muestra 2 con 100% de nailon 6/6,6.

La muestra 3 contenía 5% en peso de Mowiol® 18-88, 92% en peso de nailon 6 y 3% en peso del antibloqueo.

La muestra 4 contenía 10% en peso de Mowiol® 18-88, 87% en peso de nailon 6 y 3% en peso del antibloqueo.

La muestra 5 se preparó a partir de 15% en peso de Mowiol® 18-88, 82% en peso de nailon 6 y 3% en peso del antibloqueo.

Estos PVC, poliamida y antibloqueo se mezclaron y se cargaron en una extrusora y se fundieron. Las temperaturas de la extrusora variaron de 440 a 455°F (227 a 235°C). Las temperaturas de las boquillas variaron de 440 a 450°F (227 a 232°C). La masa fundida se extruyó a través de una boquilla anular y se formó el tubo primario. El tubo primario se recalentó rociándolo con agua a 68°C y se estiró biaxialmente con soplado de aire, el procedimiento de doble burbuja. El estirado longitudinal fue de 2.5 y el estirado lateral fue de alrededor de 3.3 a 3.5. A continuación, se aplanó la envoltura y se formó una tercera burbuja mediante la introducción de aire entre dos rodillos. La burbuja se recalentó vía calentadores de infrarrojos y la anchura plana total se redujo de alrededor de 10 a alrededor de 15%.

Durante el procesamiento de la película, se encontraron problemas. Aunque las películas que contenían 5% en peso y 10% en peso de Mowiol® 18-88 se extruyeron fácilmente, la película que contenía 15% en peso de PVA no pudo extruirse de una manera aceptable. También se intentó producir una película que contenía 20% en peso de PVA, pero esta no se pudo extruir.

A medida que aumentaba el porcentaje de PVA, se observó una mejora en la velocidad de transmisión de vapor de agua. Cuando se normalizó para las diferencias de calibre, la MVTR aumentó de alrededor de 46 g / 645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>) / 24 h / 0.025 cm (mil) a alrededor de 63 g / 645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>) / 24 h / 0.025 cm (mil).

**Tabla 1**

| Películas producidas con Mowiol® 18-88 y comparadas con envolturas de control de nailon |                  |                 |                  |                  |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                                                         | Muestra 1        | Muestra 2       | Muestra 3        | Muestra 4        | Muestra 5        |
| % de 18-88                                                                              | 0                | 0               | 5                | 10               | 15               |
| Promedio de calibre (mm (mil))                                                          | 0.026<br>(1.04)  | 0.024<br>(0.94) | 0.022<br>(0.86)  | 0.024<br>(0.95)  | 0.029<br>(1.15)  |
| Resistencia a la tracción MD en la rotura (MPa (psi))                                   | 282.8<br>(41020) |                 | 228.1<br>(33090) | 237.5<br>(34440) | 249<br>(36110)   |
| Elongación MD en la rotura (%)                                                          | 159              |                 | 143              | 163              | 119              |
| Resistencia a la tracción TD en la rotura (MPa (psi))                                   | 275.4<br>(39940) |                 | 327.4<br>(47480) | 294<br>(42640)   | 209.7<br>(30410) |
| elongación TD en la rotura (%)                                                          | 112              |                 | 75               | 88               | 114              |
| Contracción MD a 90°C                                                                   | 19               | 29              | 24               | 21               | 24               |
| Contracción TD a 90°C                                                                   | 18               | 30              | 22               | 21               | 17               |

| Películas producidas con Mowiol® 18-88 y comparadas con envolturas de control de nailon                                |           |           |           |           |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                                                                                                        | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 | Muestra 4 | Muestra 5 |
| Transmisión de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> / 645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> ) / 24 h / 0.025 cm (mil)) | 1.4       | 1.8       | 1.7       | 1.7       | 1.5       |
| MVTR a 38°C (g / 645,2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> ) / 24 h / 0.025 cm (mil))                                 | 38.7      | 33.04     | 46.9      | 52.7      | 63.1      |

### Ejemplo 2 - Comparativo.

Se fabricaron envolturas comparativas con otro PVA, Mowiol® 8-88, (la viscosidad es aproximadamente 8 y la hidrólisis de alrededor de 88% en moles), mezclado con nailon 6/6,6 y 3% en peso de concentrado antibloqueo. El procedimiento para fabricar estas envolturas fue similar al método descrito en el Ejemplo 1, excepto que el PVA y la poliamida se mezclaron en la tolva de la extrusora, en lugar de antes de colocarlos en la tolva. Las formulaciones contenían 12.5% en peso, 15% en peso y 30% en peso del PVA, siendo el resto el concentrado antibloqueo y el nailon 6/6,6. La mezcla del resina del 12.5% en peso se pudo efectuar en la extrusora, mientras que las del 15 y 30% en peso provocaron una acumulación considerable de negro en la boquilla, haciendo imposible extruir una película aceptable.

### Ejemplo 3- Película de la invención

La película de la invención se fabricó usando el PVA de la invención, Mowiflex® TC 232. Se incluyó en la mezcla nailon 6/6,6 y 3% en peso del concentrado antibloqueo. También se realizó un control de 100% de nailon 6/6,6.

La muestra 6 fue el control de nailon 6/6,6.

La muestra 7 tenía la fórmula de 15% en peso de TC 232, 87% en peso de nailon 6/6,6 y 3% en peso del concentrado antibloqueo.

Las muestras 8, 9 y 11 contenían 25% en peso de TC 232, 72% en peso de nailon 6/6,6 y 3% en peso del concentrado antibloqueo.

La muestra 10 contenía 35% en peso de TC 232, 62% en peso de nailon 6/6,6 y 3% en peso del concentrado antibloqueo.

Las mezclas que comprenden TC 232, nailon 6/6,6 y 3% en peso del concentrado antibloqueo se cargaron en una extrusora y se fundieron. Las temperaturas de la extrusora variaron de 400 a 425°F (182 a 218°C). La temperatura de la boquilla fue de 425°F (218°C). La masa fundida se extruyó a través de una boquilla anular y se formó un tubo primario. A continuación, el tubo primario se volvió a calentar rociándolo con agua a 68°C y se estiró biaxialmente con soplado de aire (procedimiento de doble burbuja). El estirado longitudinal fue de 2.2 y el estirado lateral fue de alrededor de 3.3 a 3.5. La envoltura se aplanó y se formó una tercera burbuja mediante la introducción de aire entre dos rodillos. La burbuja se recoció usando calentadores de infrarrojos y la anchura plana total se redujo de aproximadamente un 10 a 15%.

Estas películas se extruyeron y procesaron sin dificultad, y sus propiedades físicas se describen en la Tabla 2.

Como se ve en la Tabla 2, la MVTR de estas películas aumenta significativamente con respecto a las películas de la Tabla 1. La MVTR de las muestras se midió a una temperatura de 77°C, una temperatura a la que se procesan muchas salchichas, y dio como resultado valores superiores a 600 g/ 645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>) / 24 h / 0.025 cm (mil). A la misma temperatura, se esperaría que la MVTR de la muestra de 100% de nailon fuera inferior a 400 g/ 645,2 cm<sup>2</sup> (100 in<sup>2</sup>) / 24 h / 0.025 cm (mil). Estas velocidades de transmisión son significativamente mayores que las velocidades de transmisión observadas en las Muestras 1-5.

También se encontró que aunque la MVTR aumentó drásticamente con el uso de concentraciones más altas de TC 232, las velocidades de transmisión de O<sub>2</sub> se mantuvieron sustancialmente similares a las observadas en la muestra de control de 100% de nailon.

**Tabla 2**

| Propiedades físicas de películas que contienen TC 232                                                                  |                    |                  |                  |                  |                  |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                                                                                        | Número de Muestra. |                  |                  |                  |                  |                  |
|                                                                                                                        | Muestra 6          | Muestra 7        | Muestra 8        | Muestra 9        | Muestra 10       | Muestra 11       |
| % de TC 232                                                                                                            | 0                  | 15               | 25               | 25               | 35               | 25               |
| Promedio de calibre (mm(mil))                                                                                          | 0.024<br>(0.94)    | 0.025<br>(0.98)  | 0.022<br>(0.85)  | 0.024<br>(0.96)  | 0.027<br>(1.08)  | 0.017<br>(0.67)  |
| Resistencia a la tracción MD en la rotura (MPa (psi))                                                                  |                    | 261.4<br>(37917) | 224.7<br>(32590) | 239.6<br>(34750) | 230.5<br>(33430) | 219.2<br>(31790) |
| Elongación MD en la rotura (%)                                                                                         |                    | 212              | 174              | 198              | 199              | 176              |
| Resistencia a la tracción TD en la rotura (MPa (psi))                                                                  |                    | 277.6<br>(40260) | 220.1<br>(31930) | 261<br>(37860)   | 231.7<br>(33600) | 288.5<br>(41840) |
| elongación TD en la rotura (%)                                                                                         |                    | 77               | 69               | 64               | 81               | 85               |
| Contracción MD a 90°C                                                                                                  | 29                 | 20               | 23               | 20               | 18               | 20               |
| Contracción TD a 90°C                                                                                                  | 30                 | 24               | 26               | 25               | 22               | 26               |
| Transmisión de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> / 645.2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> ) / 24 h / 0.025 cm (mil)) |                    | 1.56             | 1.2              | 1.35             | 1.235            | 0.7              |
| MVTR a 77°C (g / 645.2 cm <sup>2</sup> (100 in <sup>2</sup> ) /24 h / 0.025 cm (mil))                                  | Esperada <400      | 832.8            | 907.2            | 905.85           | 1265.4           | 731.5            |
| Anchura plana                                                                                                          | 82 - 84            | 77 - 80          | 74 - 75          | 74-77            | 66 - 69          | 84 - 86          |

**Ejemplo 4 - Transferencia de humo**

- 5 Las muestras 1, 5, 6, 7, 9 y 10 se rellenaron con todas las emulsiones de carne de Bolonia a mano y se formaron con ellas ristras individuales. Las ristras de salchichas se procesaron como se haría en una fábrica de un fabricante comercial, usando calor, humedad y tiempos de ciclo de cocción consistentes con el procesamiento de un producto de emulsión de carne. Durante el ciclo de procesamiento, las ristras rellenas se expusieron a humo gaseoso. Una vez que las ristras terminaron de cocinarse, la envoltura se cortó mecánicamente y las ristras liberadas se examinaron para determinar los valores de L, a, b.
- 10 Los resultados de los ensayos de L, a, b se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3**

| Datos de color de varios nailon TC 232 ahumables |                       |                  |          |      |          |      |          |      |
|--------------------------------------------------|-----------------------|------------------|----------|------|----------|------|----------|------|
| Muestra                                          | Tamaño: anchura plana | Descripción      | Valor L  |      | Valor a  |      | valor b  |      |
|                                                  |                       |                  | Promedio | SD   | Promedio | SD   | Promedio | SD   |
| 1                                                |                       | 100% de nailon 6 | 53.5     | 0.66 | 14.04    | 0.54 | 13.81    | 0.29 |
| 5                                                |                       | 15% de 18-88     | 47.52    | 0.71 | 13.96    | 0.65 | 16.33    | 0.26 |
| 6                                                | 83 mm                 | Nailon 6/6,6     | 52.53    | 0.99 | 13.33    | 0.82 | 13.55    | 0.45 |
| 7                                                | 76 mm                 | 15% de TC 232    | 47.87    | 1.03 | 14.74    | 0.45 | 15.70    | 0.32 |
| 9                                                | 77 mm                 | 25% de TC 232    | 46.42    | 1.53 | 15.21    | 0.79 | 16.01    | 0.48 |
| 10                                               | 66 mm                 | 35% de TC 232    | 43.44    | 0.83 | 14.89    | 0.38 | 16.40    | 0.37 |

- 15 Como se muestra en la Tabla 3, todas las salchichas procesadas en las envolturas que contienen TC 232 desarrollaron un color significativo. Generalmente, el ojo humano puede detectar de 2 a 3 unidades de L. Incluso la película que contenía la menor cantidad de T232, 15%, produjo ristras con una disminución de 4.66 unidades de L (cuanto menor es

el número, más oscuro es el color) en comparación con las salchichas embutidas en envolturas 100% de nailon. La carne procesada en envoltura que contenía 35% de TC 232 desarrolló la mayor cantidad de color, como se muestra al tener 9.09 unidades de L de color más que la carne procesada en la película de control de nailon.

**Ejemplo 5 - Método de una sola burbuja**

- 5 Se cargó una mezcla que comprendía 35% de TC232 y 65% de copoliamida de nailon 6/6,6 en una extrusora y se fundió. Las zonas de la extrusora se establecieron a una temperatura de entre 410 y 430°F (192°C a 221°C). La boquilla de 5.08 cm (dos pulgadas) se estableció a una temperatura de 423 a 425°F (217°C a 218°C). Se formó una burbuja alrededor de aire cuando la masa fundida se extruyó hacia arriba y la masa fundida se enfrió por medio de un anillo de aire. El calibre final de la película fue de aproximadamente 0.035 mm (1.37 mil).
- 10 Este método produjo películas que tenían valores de MVTR extremadamente altos, indicando por ello que estas películas serían muy ahumables. Sin embargo, la envoltura tenía contracción positiva, lo que indica que lo más probable es que se arrugue después de cocinarla y enfriarla. Si bien esto generalmente no es deseable, una apariencia arrugada es aceptable en varias aplicaciones de cacho, particularmente para productos con forma de D.
- 15 Las modificaciones adicionales de la invención descrita serán evidentes para las personas expertas en la técnica sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una película termorretráctil, estirada biaxialmente, ahumable, tubular, sin costuras que se puede usar para envasado de alimentos, comprendiendo dicha película:

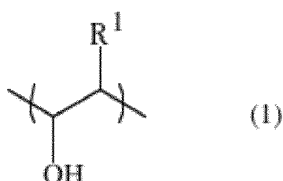
5 (i) por lo menos una resina de poli(alcohol vinílico) en cantidades de 15% en peso a 45% en peso basado en el peso de dicha película;

(ii) por lo menos una poliamida alifática en cantidades de 55% en peso a 85% en peso basado en el peso de dicha película; y

(iii) opcionalmente, por lo menos un agente antibloqueo, especialmente en cantidades de 3% en peso a 5% en peso basado en el peso de dicha película;

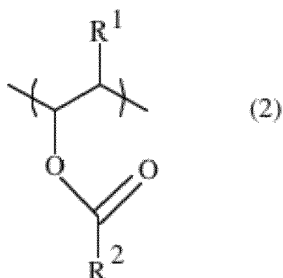
10 comprendiendo dicha por lo menos una resina de poli(alcohol vinílico) un polímero (A), comprendiendo dicho polímero (A):

(a) de 25.0 a 99.9% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (1)



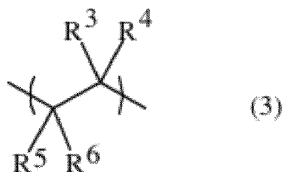
en la que R¹ denota hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno;

15 (b) de 0.1 a 50.0% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (2)



en la que R² denota un resto alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, especialmente metilo o etilo, preferentemente metilo;

(c) de 0.0 a 50.0% en peso, basado en dicho polímero (A), de unidades estructurales correspondientes a la fórmula (3)



20 en la que R³, R⁴, R⁵ y R⁶, independientemente entre sí, denotan restos orgánicos que tienen un peso molecular en el intervalo de 1 a 500 g/mol;

25 en la que el número total de unidades estructurales de fórmula (2) es de 0.1 a 50% en moles basado en el número total de unidades estructurales de fórmulas (1) y (2) y en la que el número total de unidades estructurales de fórmula (3) es de 0.1 a 20% en moles basado en el número total de unidades estructurales de fórmulas (1), (2) y (3).

2. Una película según la reivindicación 1,

en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico), basada en dicha resina de poli(alcohol vinílico), comprende menos de 2% en peso de agua (determinado según la DIN 51777, método de Karl-Fischer) y/o en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) es una resina termoplástica de poli(alcohol vinílico).

30 3. Una película según la reivindicación 1 o 2,

en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) tiene un grado de hidrólisis en el intervalo de 70 a 100% en moles y/o

en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) tiene una viscosidad, basada en una disolución de 4% en peso en agua (20°C, DIN 53015 ), en el intervalo de 2 a 70 mPa.s, especialmente de 2 a 40 mPa.s, preferentemente de 3 a 30 mPa.s, más preferentemente de 3 a 15 mPa.s.

4. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

5 en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) comprende componentes volátiles y/o impurezas volátiles en cantidades máximas de menos de 2% en peso, especialmente menos de 1.5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, basado en dicha resina de poli(alcohol vinílico).

5. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

10 en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) comprende un contenido máximo de metanol de menos de 2% en peso, especialmente menos de 1.5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, basado en dicha resina de poli(alcohol vinílico).

6. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) tiene un índice de fluidez (190°C, 21.6 kg) en el intervalo de 10 a 60 g/10 min, especialmente de 20 a 50 g/10 min, preferentemente de 30 a 50 g/10 min.

15 7. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

en la que dicha resina de poli(alcohol vinílico) también comprende por lo menos un plastificante, especialmente en la que dicho plastificante se selecciona del grupo que consiste en alcoholes polihidroxilados (polihidroxilos, alcoholes polifuncionales), polietilenglicoles, glicerol, dioles y trioles así como mezclas de los mismos.

8. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

20 en la que dicho poli(alcohol vinílico) comprende por lo menos un aditivo adicional, especialmente seleccionado del grupo que consiste en aditivos deslizantes, antioxidantes, pigmentos, colorantes, cargas y compuestos poliméricos así como mezclas de los mismos.

9. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,

25 en la que dichos restos orgánicos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de fórmula (3), independientemente entre sí, denotan un átomo de hidrógeno o un resto alifático o cicloalifático ramificado o lineal que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, comprendiendo dicho resto alifático o cicloalifático ramificado o lineal opcionalmente por lo menos un grupo seleccionado de grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido de ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos amida de ácido carboxílico y/o grupos ácido sulfónico, y/o en la que dichos restos orgánicos R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> de fórmula (3), independientemente entre sí, se derivan de olefinas que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, ácidos (met)acrílicos, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, (met)acrilamidas, ácido etilenosulfónico y/o ácido acrilamidopropilenosulfónico (AMPS).

10. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

en la que el poli(alcohol vinílico) comprende de 15% en peso a 35% en peso y la poliamida alifática de 65% en peso a 85% en peso.

35 11. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

en la que el poli(alcohol vinílico) comprende de 15% en peso a 25% en peso y la poliamida alifática de 75% en peso a 85% en peso.

12. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11,

40 en la que la poliamida alifática se selecciona del grupo que consiste en nailon 6, nailon 66, nailon 6,12, copolímero de nailon 6/12 y copolímero de nailon 6/6,6.

13. Una película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12,

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.