

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 905 121**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)

B29D 7/01 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2019** **E 19195029 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.11.2021** **EP 3623154**

54 Título: **Película de poliéster termosellable para la fabricación de bandejas para alimentos, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

11.09.2018 DE 102018215422

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

07.04.2022

73 Titular/es:

mitsubishi polyester film GmbH (100.0%)
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

PEIFFER, HERBERT;
JESBERGER, MARTIN;
KUHMAN, BODO;
FISCHER, VIKTOR y
RENTZSCH, TOBIAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 905 121 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster termosellable para la fabricación de bandejas para alimentos, procedimiento para su fabricación y su uso

Familia de patentes

La invención se refiere a una película de poliéster coextruida y no estirada, transparente y termoformable, con una capa termosellable para la fabricación de bandejas para alimentos. La lámina de poliéster termoformable y termosellable, una vez termoformada en una bandeja para alimentos, se usa para contener alimentos, por ejemplo, carne fresca, pescado o aves de corral. La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de la película y a su uso.

Antecedentes

Las bandejas transparentes de tereftalato de polietileno amorfo termoformable (a-PET) se fabrican en la industria alimentaria, por ejemplo, mediante procesos de vacío. Tras el llenado con los alimentos, para protegerlos de las influencias externas se sella una película de cierre en el borde de la bandeja para alimentos, cerrando así el envase de forma hermética. Estos envases se usan para la carne precocinada, la carne fresca, el pescado, las aves de corral y los productos secos de conveniencia, tales como los emparedados, las hamburguesas o los wraps. La preparación de productos en este tipo de envases se considera limpia e higiénica, por lo que goza de gran popularidad.

Un procedimiento económico para producir envases higiénicos para el procesamiento de carne, pescado o aves de corral es usar los llamados procesos al vacío. En este caso, el envase terminado se fabrica generalmente de la siguiente manera: La película para la fabricación de las bandejas para alimentos (también llamada película de fondo) se sujeta en la máquina en forma de un rollo. A través de cámaras de vacío, la película se termoforma a la profundidad deseada aplicando temperatura y vacío para formar una bandeja para alimentos. El producto alimenticio se coloca en la bandeja, manualmente o, en el caso de grandes cantidades, esencialmente a máquina. La película de cubierta (también denominada película superior) se introduce en la bandeja para alimentos a través de otro rollo y se sella herméticamente en su borde por medio de temperatura y presión. Las bandejas para alimentos termoformadas, firmemente selladas con la película de cubierta, se separan en envases individuales, por ejemplo, mediante troquelado, y llegan al mercado tras otras operaciones tales como la impresión o el etiquetado.

Los residuos de material que quedan de la fabricación de las bandejas para alimentos representan hasta el 50 % de la película usada para fabricar las bandejas para alimentos. Para reducir este desperdicio, es deseable que el material residual pueda ser llevado directamente a un proceso de extrusión para la fabricación de una nueva película termoformable, por ejemplo, como regranulado.

En el desarrollo de envases con propiedades nuevas y mejoradas, se requiere un sellado térmico permanente, al menos firme, de la bandeja llena con los alimentos y de la película de cubierta desde el punto de vista de la tecnología de aplicación.

Se consigue un sellado térmico hermético desde el lado de la aplicación cuando la fuerza de sellado está en el intervalo de unos 3 a 10 N por cada 15 mm de ancho de tira de la película. Los valores inferiores se denominan sellado térmico ligero y los superiores, sellado térmico fuerte y resistente.

Un sellado térmico hermético es particularmente deseado en la fabricación de paquetes de carne fresca, donde el llenado de la bandeja para alimentos se realiza generalmente a máquina. Al llenar los alimentos en la bandeja para alimentos, puede ocurrir que el borde de sellado de la bandeja para alimentos se contamine con pequeñas cantidades de sustancias alimenticias, por ejemplo, jugo de carne. En este caso, el sellado térmico de ambas películas debe realizarse completamente a través de la zona contaminada con jugo de carne.

La solución técnica habitual a este problema es el uso de láminas de plástico multicapa, tanto para la lámina inferior termoformable como para la lámina superior o tapa sellable.

Si se usa poliéster para ambas láminas, por ejemplo, a-PET termoformable para la lámina inferior y PET orientado biaxialmente para la lámina superior, la respectiva capa de sellado de las mencionadas láminas de plástico multicapa se construye con un tipo de plástico diferente al a-PET.

Este otro tipo de plástico se selecciona para ser más fundible que el a-PET a la baja temperatura de sellado deseada y significativamente más dúctil que el a-PET en estado fundido. Los materiales típicos para ello son el polipropileno (PP), pero sobre todo el polietileno (PE), que tiene el punto de fusión más bajo y es muy dúctil

en estado fundido. Ambos materiales, PP y PE, pueden aplicarse a la capa base de poliéster mediante laminación, recubrimiento por extrusión o coextrusión.

Los envases en los que la capa base de la bandeja para alimentos y la capa base de la película cubierta son de poliéster y las capas de sellado de PE se conocen en el mercado como soluciones PET-PE.

Un problema conocido se produce cuando la carne fresca se envasa en bandejas para alimentos de a-PET con tapas de poliéster. Al usar esta combinación de materiales, a menudo se observa en el envase terminado que el sello ya no está completo. Se comprueba que el envase está poco cerrado, se abre durante el transporte o deja de ser hermético. En los envases con atmósfera modificada (MAP), la superficie sellada no puede contener la atmósfera modificada dentro del envase durante la vida útil indicada, lo que provoca un deterioro acelerado de los alimentos almacenados en el envase.

El sellado térmico de la bandeja para alimentos hecha de poliéster termoformable con la película cubierta, también de poliéster, tiene lugar a temperaturas de sellado de entre 120 °C y 220 °C, con una "solución de poliéster puro" normalmente a entre 160 °C y 220 °C. El proceso es económico si el tiempo de sellado puede limitarse a 3 segundos o menos.

Se puede afirmar que en la actualidad existen en el mercado dos conceptos de película diferentes para la estructura del envase, que se usan conjuntamente

- Ambas películas están fabricadas íntegramente con polímeros de poliéster, con una estructura de una o varias capas
- Las películas están compuestas por polímeros de poliéster en las "capas centrales o de base", mientras que las capas de sellado son de polipropileno, pero especialmente de polietileno.

La presente invención se refiere a la solución para una película inferior polimérica de poliéster termoformable adecuada para el sellado térmico a través de superficies contaminadas con jugo de carne o similares.

Una lámina inferior termoformable hecha de un solo material, en este caso el poliéster, tiene una serie de ventajas técnicas

- Los residuos generados durante la fabricación de las películas y de las bandejas para alimentos, incluidos los "residuos de material", pueden reprocesarse fácilmente
- El reganulado (reciclado) producido adecuadamente puede volver a usarse en la fabricación de nuevas bandejas para alimentos sin ninguna pérdida de calidad
- El envase es más atractivo visualmente que el envase con la conocida solución APET-PE
- El "reciclaje postconsumo" (PCR) es más fácil de realizar que el caso de una solución APET-PE.

Estado de la técnica

Se conocen películas de poliéster termoformables para la fabricación de bandejas para alimentos.

En el documento EP 2 643 238 B1 se describe una bandeja para alimentos que está formada por una hoja de material de una o varias capas, en donde el material de cada una de las capas contiene al menos un 85 % de tereftalato de polietileno amorfo. La bandeja para alimentos comprende una porción de base, paredes laterales y un labio de sellado periférico, teniendo el labio de sellado una superficie de sellado sustancialmente plana orientada hacia arriba. Además del material de la carcasa, la superficie de sellado tiene en toda la circunferencia de la carcasa una capa de un adhesivo según la invención. La carcasa se forma mediante el termoformado de la lámina de material, por lo que el adhesivo puede aplicarse a la superficie de sellado mediante el recubrimiento con rodillo directamente después del proceso de formación de la carcasa. El adhesivo comprende copolímeros y terpolímeros de etileno o mezclas de los mismos, y una cera. El recipiente es especialmente adecuado para sellar cuando la superficie de sellado de la bandeja para alimentos está contaminada con pequeñas cantidades de sustancias alimenticias, por ejemplo, con jugo de carne. La solución según la invención necesita ser mejorada en varios aspectos: La aplicación de una capa adhesiva adicional, esencialmente de polietileno, a la superficie de sellado encarece el producto; los residuos producidos durante el proceso no pueden devolverse al proceso de extrusión de películas para la fabricación de bandejas para alimentos sin pérdida de calidad y el llamado "reciclaje postconsumo" es significativamente más difícil.

En el documento EP 3 296 227 A1 se describe una bandeja para alimentos que está formada por una hoja de material de una o varias capas, estando el material de cada una de las capas compuesto por al menos un 85 % de tereftalato de polietileno amorfo. La carcasa comprende una porción de base, paredes laterales y un labio de sellado circunferencial, teniendo el labio de sellado una superficie de sellado sustancialmente plana orientada hacia arriba. Al menos la capa de la bandeja para alimentos que forma la capa de sellado

(correspondiente a la superficie de sellado) está modificada de tal manera que tiene una mayor blandura a las temperaturas de sellado pertinentes, normalmente de entre 120 °C y 180 °C. Además, esta capa (o capas) se modifica para que su energía superficial se reduzca. La mejora de la blandura de al menos la capa de sellado se obtiene modificando el tereftalato de polietileno contenido en la capa mediante comonomeros, tales como el ácido isoftálico (IPA), el ciclohexanodimetanol (CHDM) o el dietilenglicol (DEG), por ejemplo mediante coextrusión. La energía superficial de la capa de sellado se reduce añadiendo un aditivo de deslizamiento interno y/o externo, por ejemplo, una cera. Internamente, el aditivo puede introducirse en la capa superficial, por ejemplo, mediante coextrusión, y externamente, por ejemplo, recubriendo la capa superficial.

La bandeja es adecuada para la aplicación mencionada al principio - sellado por contaminación - pero necesita mejorar las propiedades de sellado y las propiedades ópticas. La aplicación menciona varios materiales/aditivos que pueden usarse para modificar la capa superficial de la bandeja para alimentos. Sin embargo, la solicitud no contiene ninguna información explícita sobre las recetas o los procedimientos para producir las películas, y tampoco hay información sobre el grosor de la capa superficial de la bandeja para alimentos según la invención. Por lo tanto, la solicitud de patente no divulga la invención de forma tan clara y completa que un experto en la materia pueda llevarla a cabo o reelaborarla.

El documento DE 103 18 102 A1 describe una película de poliéster coextruida, transparente y orientada biaxialmente, que comprende una capa base (B) y una capa exterior termosellable y pelable de APET (A), estando la capa exterior termosellable y pelable (A) compuesta por a) 50-95 % en peso de poliéster y b) 5-40 % en peso de un polímero incompatible con el poliéster (= polímero anti-PET), basado en la masa de la capa exterior (A), c) el poliéster está compuesto por 20-95 % en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico aromático y 5-80 % en moles de unidades derivadas de al menos un ácido dicarboxílico alifático, siendo la suma de los % en moles derivados del ácido dicarboxílico de 100, y d) el espesor de la capa superior (A)_{es} de 1,3 a 3,0 µm.

El documento DE 697 06 201 T2 describe películas de poliéster bicapa no estiradas con un grosor total de 20 a 3000 µm, con una capa de sellado que es del 1 al 30 % del grosor de la capa base y que tiene una turbidez inferior al 10 %.

Objetivos

El objetivo de la presente invención era proporcionar una película de poliéster coextruida y termoformable, esencialmente amorfa y no estirada, para la aplicación mencionada al principio, que se caracteriza por sus excelentes propiedades de sellado. En el caso de que la capa de sellado de la película esté contaminada con pequeñas cantidades de sustancias alimentarias, por ejemplo, con jugo de carne, las películas de sellado a la cubiertad disponibles en el mercado deberían ser lo suficientemente buenas para lograr un sellado hermético. Además, se dice que la película tiene un aspecto especialmente brillante. Debe dejar de tener las desventajas de las películas según el estado de la técnica y debe caracterizarse en particular por los siguientes puntos/propiedades

- La película termoformable, apto para la fabricación de bandejas para alimentos por termoformado, es multicapa y está compuesto esencialmente por materias primas de poliéster
- La película termoformable se caracteriza por un firme sellado térmico. Tras el sellado -también por superficies contaminadas, por ejemplo, por el jugo de la carne- debe haber un sello permanentemente firme entre la bandeja del menú y las láminas de la tapa disponibles en el mercado. Se consigue un sellado térmico hermético cuando la fuerza de sellado está en el intervalo de aproximadamente 3 a 10 N por cada tira de 15 mm de ancho de la película.
- La película termoformable se caracteriza por su aspecto brillante. Esto se refiere a la opacidad, pero sobre todo a la claridad de la película. Se desea que su turbidez sea inferior al 10 %, su claridad sea superior al 80 % y su brillo sea superior al 100 (todos los valores ópticos se miden directamente después de la fabricación de la película).
- La película termoformable debe ser económica de producir. Esto significa, por ejemplo, que los procesos comúnmente usados en la industria, por ejemplo, los procesos de coextrusión, pueden ser usados para producir la película.
- Además, es deseable que los residuos producidos durante la fabricación de la lámina termoformable y la bandeja para alimentos (por ejemplo, los "residuos de material") puedan volver a usarse como material regenerado sin pérdida de calidad
- También se desea que el regenerado pueda ser usado hasta en un 50 % para la fabricación de películas para bandejas para alimentos del tipo descrito al principio.

Solución para el objetivo

El objetivo se consigue proporcionando una película de poliéster coextruida y no estirada, transparente y termoformable para la fabricación de bandejas para alimentos, que comprende al menos una capa base (B)

de a-PET y una capa superior termosellable (A), en donde la capa superior termosellable (A) comprende al menos un 80 % en peso de poliéster, en donde

a) el poliéster de la capa exterior (A) se compone del 25 % al 95 % en moles de unidades a base de al menos un ácido dicarboxílico aromático y del 5 % a 75 % en moles de unidades a base de al menos un ácido dicarboxílico alifático y en dioles alifáticos, sumando siempre los % en moles el 100 %.

b) la capa superior (A) contiene hasta un 0,4 % en peso de partículas inorgánicas u orgánicas con un diámetro medio d_{50} de 2,0 a 8,0 μm

c) la capa superior (A) tiene un espesor de 10 a 100 μm

(d) la película tiene una turbidez inferior al 10 % y una claridad de al menos el 80 %

e) la película tiene una resistencia de la costura de sellado a sí misma (= sellado FIN) que está en el intervalo de 3 a 10 N/15 mm y

f) la película tiene un espesor del orden de 100 a 1500 μm .

Tanto en lo anterior como a partir de ahora, a menos que se indique lo contrario, el % en peso se refiere siempre a la masa de la capa respectiva o del sistema respectivo en el contexto en que se da la indicación.

La película termoformable según la presente invención está formada esencialmente por una película de poliéster coextruida, no estirada, transparente y termosellable (AB) o (ABC). Tiene al menos dos capas. Se compone entonces de la capa base (B) y de la capa superior termosellable (A) aplicada sobre ella por coextrusión. La capa superior (A) está compuesta predominantemente, es decir, al menos en un 80 % en peso, por poliésteres.

Capa superior termosellable (A)

Polímeros para la capa superior (A)

Según la invención, la capa superior termosellable (A) comprende al menos un poliéster y opcionalmente un agente antibloqueo. El poliéster se construye a partir de unidades derivadas de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Las unidades derivadas de los ácidos dicarboxílicos aromáticos están presentes en el poliéster en una cantidad del 25 % al 95 % en moles, preferentemente del 40 % al 90 % en moles, de manera particular preferentemente del 50 % al 88 % en moles. Las unidades derivadas de los ácidos dicarboxílicos alifáticos están presentes en el poliéster en una cantidad del 5 % al 75 % en moles, preferentemente del 10 % al 60 % en moles, de manera particular preferentemente del 12 % al 50 % en moles, las cifras de % en moles siempre suman el 100 %. Las unidades de diol correspondientes también suman siempre el 100 % molar.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden usarse según la invención son el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido ftálico y el ácido 2,6-naftalendicarboxílico.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos son el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido succínico, el ácido azelaico y el ácido sebácico. El ácido adípico y el ácido sebácico se pueden usar preferentemente según la invención, mientras que el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido succínico y el ácido azelaico son menos preferibles.

Entre los ejemplos de dioles alifáticos que pueden usarse según la invención se encuentran el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,3-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,4-ciclohexanodimetanol y el neopentilglicol.

En la forma de realización preferente, el poliéster incluye los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, respectivamente, basados en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileo

- Del 25 % al 95 % en moles, preferentemente del 30 % al 90 % en moles y de manera particular preferentemente del 40 % al 70 % en moles de tereftalato,
- Del 0 % al 25 % en moles, preferentemente del 5 % al 20 % en moles y particularmente del 10 % al 20 % en moles de isoftalato,
- Del 5 % al 75 % en moles, preferentemente del 8 % al 70 % en moles y de manera particular preferentemente del 11 % al 65 % en moles, sebacato
- Del 0 % al 50 % en moles, preferentemente del 0 % al 40 % en moles y de manera particular preferentemente del 0 % al 30 % en moles de adipato
- Más del 30 % en moles, preferentemente más del 40 % en moles y de manera particular preferentemente más del 50 % en moles de etileno o butileno.

Opcionalmente, el material de recubrimiento contiene hasta un 10 % en peso de un polímero incompatible con el poliéster (= polímero anti-PET). En una forma de realización preferente, la cantidad de polímero anti-PET es del 1 % al 10 % en peso y de manera particular preferentemente del 2 % al 9 % en peso.

Hasta el 5 % en peso del material de la capa superior (A) consiste en partículas, aditivos, auxiliares y/u otros aditivos comúnmente usados en la tecnología de las películas de poliéster.

- 5 El poliéster para la capa superior (A) se fabrica preferentemente a partir de dos poliésteres físicamente miscibles I y II, y de manera particular preferentemente a partir de tres poliésteres físicamente miscibles I, II y III, que se alimentan como una mezcla a la extrusora para esta capa (A).

Poliéster I para la capa superior (A)

10

La proporción de poliéster I en la capa superior (A), que consiste en uno o más dicarboxilatos aromáticos y uno o más alquilenos alifáticos, es del 10 % al 60 % en peso. En la forma de realización preferente, la cantidad de poliéster I es del 15 % al 55 % en peso y en la forma de realización particularmente preferente es del 20 % al 50 % en peso.

15

En la forma de realización preferente, el poliéster I de la capa superior (A) según la invención se basa en los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, en cada caso basados en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileo, respectivamente

20

- Del 60 % al 100 % en moles, preferentemente del 62 % al 95 % en moles y de manera particular preferentemente del 66 % al 93 % en moles de tereftalato
- Del 0 % al 40 % en moles, preferentemente del 5 % al 38 % en moles y particularmente del 7 % al 34 % en moles de isoftalato, las cifras de % en moles de los ácidos dicarboxílicos enumerados siempre suman el 100 %.

25

- Más del 50 % en moles, preferentemente más del 65 % en moles y de manera particular preferentemente más del 80 % en moles de unidades de etileno.

30

Son particularmente preferentes los copoliésteres en los que la proporción de unidades de tereftalato es del 60 % al 80 % en moles, la proporción correspondiente de unidades de isoftalato es del 20 % al 40 % en moles y la proporción de unidades de etileno es del 100 % en moles. Es decir, es un copolímero de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno.

35

Cualquier porcentaje residual que estuviera presente eventualmente, se deriva de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y de otros dioles alifáticos tales como los enumerados para la capa base (B) como dicarboxílicos aromáticos principales y adecuados y otros ácidos.

40

Se encontró que para el caso en el que la proporción de poliéster I en la capa superior (A) es inferior al 10 % en peso, la capacidad de ser fabricada la película por tecnología de coextrusión es significativamente más difícil, o ya no está garantizada. La tendencia de la película a pegarse a ciertas partes de la máquina, especialmente a los rodillos metálicos, es entonces particularmente alta. Si, por el contrario, la proporción de poliéster I en la capa superior (A) es superior al 60 % en peso, el comportamiento de sellado de la película para la presente aplicación se ve gravemente perjudicado. Como resultado del aumento asociado del punto de fusión, la capa de sellado (A) ya no tiene la blandura deseada requerida para el sellado por contaminación a las temperaturas de sellado normalmente aplicadas.

45

Según la invención, el valor SV de la materia prima es superior a 600, preferentemente superior a 650 y de manera particular preferentemente superior a 700. Si el valor SV de la materia prima es inferior a 600, la extrusibilidad de la materia prima empeora, lo cual no resulta deseable.

50

Poliéster II para la capa superior (A)

55

Según la forma de realización preferente de la presente invención, la proporción de poliéster II en la capa superior (A) es del 20 % al 70 % en peso. En la forma de realización preferente, la cantidad de poliéster II es del 25 % a 65 % en peso y en la forma de realización particularmente preferente, es del 30 % a 60 % en peso.

60

Preferentemente, el poliéster II comprende un copolímero de componentes de ácido alifáticos y aromáticos, en donde los componentes de ácido alifático son del 20 % al 90 % en moles, preferentemente del 30 % al 70 % en moles y particularmente preferentemente del 35 % al 60 % en moles, basado en la cantidad total de ácido en el poliéster II. La porción de dicarboxilato que falta en un 100 % en moles se deriva de ácidos aromáticos, ácido tereftálico y ácido isoftálico, preferentemente ácido tereftálico y menos preferentemente ácido isoftálico, y en el lado glicólico de dioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos tal como se describe con respecto a la capa base (B).

65

El poliéster II de la capa superior (A) según la invención se basa en al menos los siguientes dicarboxilatos y

alquilenos, en cada caso basados en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileno, respectivamente

- 5
 - Del 20 % al 70 % en moles, preferentemente del 30 % al 65 % en moles y de manera particular preferentemente del 35 % al 60 % en moles de sebacato
 - Del 0 % al 50 % en moles, preferentemente del 0 % al 45 % en moles y de manera particular preferentemente del 0 % al 40 % en moles de adipato
 - Del 10 % al 80 % en moles, preferentemente del 20 % al 70 % en moles y de manera particular preferentemente del 30 % al 60 % en moles de tereftalato
- 10
 - Del 0 % al 30 % en moles, preferentemente del 3 % a 25 % en moles y de manera particular preferentemente del 5 % al 20 % en moles de isoftalato, las cifras de % en moles de los ácidos dicarboxílicos enumerados siempre suman el 100 %.
 - Más del 30 % en moles, preferentemente más del 40 % en moles y de manera particular preferentemente más del 50 % en moles de etileno o butileno.

15 En la forma de realización preferente, el poliéster II de la capa superior (A) según la invención se basa en al menos los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, en cada caso basados en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileno, respectivamente

- 20
 - Del 20 al 70 % en moles, preferentemente del 30 % al 65 % en moles y de manera particular preferentemente del 35 % al 60 % en moles de sebacato
 - Del 10 % al 80 % en moles, preferentemente del 20 % al 70 % en moles y de manera particular preferentemente del 30 % al 60 % en moles de tereftalato
 - Del 0 al 20 % en moles, preferentemente del 3 % al 15 % en moles y de manera particular preferentemente del 3 % al 10 % en moles de isoftalato
- 25
 - Más del 30 % en moles, preferentemente más del 40 % en moles y de manera particular preferentemente más del 50 % en moles de etileno o butileno.

30 Los posibles porcentajes residuales son de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y otros dioles alifáticos, tal como se indica para la capa base (B).

La presencia de al menos un 10 % en moles de ácido dicarboxílico aromático asegura que el polímero II pueda ser procesado sin pegarse, por ejemplo en un coextrusor.

35 Si la proporción de poliéster II en la capa superior (A) es inferior al 20 % en peso, el comportamiento de sellado de la película se ve gravemente afectado. Entonces, la capa de sellado, tal como ya se ha descrito anteriormente, ya no tiene la blandura deseada a las temperaturas de sellado habituales, que es necesaria para un buen sellado debido a la contaminación. Si, por el contrario, la proporción de poliéster II en la capa superior (A) es superior al 70 % en peso, la capacidad de fabricación de la película mediante la tecnología de coextrusión se hace más difícil o deja de estar garantizada. En este caso, la tendencia de la película a pegarse a ciertas partes de la máquina, especialmente a los rodillos metálicos, es especialmente alta.

40 Según la invención, el valor SV de la materia prima es superior a 900, preferentemente superior a 950 y de manera particular preferentemente superior a 1000. Si el valor SV de la materia prima es inferior a 900, la opacidad de la película será mayor, lo que no es deseable.

Poliéster III opcional para la capa superior (A)

50 La proporción de poliéster III consistente en uno o más dicarboxilatos aromáticos y uno o más alquilenos alifáticos en la capa superior (A) es del 0 % a 15 % en peso y es opcional. En la forma de realización preferente, la proporción de poliéster III en la capa superior (A) es del 3 % al 12 % en peso y en la forma de realización particularmente preferente es del 4 % al 10 % en peso.

55 En general, el poliéster III de la capa superior (A) según la invención se basa en los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, cada uno de ellos basado en la cantidad total de dicarboxilato y en la cantidad total de alquileno, respectivamente

- 60
 - Del 80 % al 98 % en moles, preferentemente del 82 % al 96 % en moles y de manera particular preferentemente del 74 % al 95 % en moles de tereftalato
 - del 2 % al 20 % en moles, preferentemente del 4 % al 18 % en moles y de manera particular preferentemente del 5 % al 17 % en moles de isoftalato
 - Más del 50 % en moles, preferentemente más del 65 % en moles y de manera particular preferentemente más del 80 % en moles de unidades de etileno.

Cualquier porción polimérica residual eventualmente presente se deriva de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y de otros dioles alifáticos como los enumerados para la capa base (B) como otros ácidos dicarboxílicos aromáticos principales y adecuados.

Al mezclar los poliésteres I, II y III, hay que procurar que las proporciones en % en peso sumen 100.

Se prefieren de manera particularmente preferente aquellos copoliésteres en los que la proporción de unidades de tereftalato es del 84 % al 94 % en moles, la proporción correspondiente de unidades de isoftalato es del 6 % al 16 % en moles (las proporciones de dicarboxilato suman a su vez el 100 % en moles) y la proporción de unidades de etileno es del 100 % en moles. Es decir, se trata de nuevo de un tereftalato/isoftalato de polietileno.

En una realización particularmente preferente, el poliéster III contiene un agente antibloqueo adecuado (véase más adelante) en una proporción del 5 % al 25 % en peso. En esta forma de realización particularmente preferente, el poliéster III es un lote maestro que se produce preferentemente mediante tecnología de extrusión. En este caso, el agente antibloqueo se añade a la materia prima de poliéster durante la extrusión (preferentemente en la extrusora de doble husillo) en una concentración significativamente mayor que la que posteriormente está presente en la película. Según la invención, el valor SV del lote maestro es superior a 400, preferentemente superior a 425 y de manera particular preferentemente superior a 450.

Preferentemente, la capa superior (A) comprende una mezcla de poliésteres I, II y III. En comparación con el uso de un solo poliéster con componentes comparables y proporciones comparables de los componentes, dicha mezcla tiene las siguientes ventajas

- La mezcla de poliésteres I, II y III es más fácil de extruir a partir de las respectivas temperaturas de transición vítrea (Tg) que una sola materia prima con una concentración comparable de los respectivos componentes poliméricos. Los estudios han demostrado que una mezcla de polímeros con alta Tg (poliéster I y III) y un polímero con baja Tg (poliéster II) es menos propensa a pegarse en el coextrusor que un solo polímero con una Tg media correspondiente.
- Con la mezcla, las propiedades de sellado deseadas pueden establecerse de forma más individualizada que con el uso de un solo poliéster
- Otra ventaja es que es más fácil ajustar la Tg (con respecto a toda la capa superior)
- Especialmente la adición de partículas es más fácil con el poliéster III que con los poliésteres I o II.

Convenientemente, la temperatura de transición vítrea de los poliésteres I y III es superior a 50 °C. Preferentemente, la temperatura de transición vítrea de los poliésteres I y III es superior a 55 °C y, de manera particularmente preferente, superior a 60 °C. Si la temperatura de transición vítrea de los poliésteres I y III es inferior a 50 °C, la película no puede fabricarse de forma fiable. La tendencia de la capa superior (A) a pegarse, por ejemplo, a los rodillos, es tan grande que cabe esperar que se produzcan frecuentes desgarros de la película.

Convenientemente, la temperatura de transición vítrea del poliéster II es inferior a 10 °C. Preferentemente, la temperatura de transición vítrea es inferior a 8 °C y, particularmente, inferior a 6 °C. Si la temperatura de transición vítrea del poliéster II es superior a 10 °C, la capa de sellado ya no tiene la blandura deseada a las temperaturas de sellado habituales, tal como se requiere para el sellado por contaminación.

Con respecto a los polímeros para la capa superior (A), es favorable según la invención que la Tg de toda la capa superior (A) estén en un rango que es inferior a 60 °C, preferentemente inferior a 55 °C y de manera particular preferentemente inferior a 50 °C. La blandura de la capa superior (A) es entonces particularmente alta.

Polímero anti PET en la capa superior (A)

Opcionalmente, la capa superior termosellable (A) contiene un polímero incompatible con el poliéster (polímero anti-PET) en una determinada concentración. La proporción del polímero anti-PET es del 0 % al 10 % en peso, basado en la masa de la capa superior (A). En una forma de realización preferente, la proporción del polímero anti-PET es del 3 % al 10 % en peso y en la forma de realización particularmente preferente es del 5 % al 10 % en peso, también basado en la masa de la capa superior (A).

Ejemplos de polímeros anti-PET adecuados (polímero anti-PET) son polímeros basados en etileno (LLDPE, HDPE), propileno (PP), cicloolefinas (CO), amidas (PA) o estireno (PS). En una forma de realización preferente, el polímero anti-PET usado es un copolímero. Algunos ejemplos son los copolímeros a base de etileno (copolímeros C2/C3, C2/C3/C4), de propileno (copolímeros C2/C3, C2/C3/C4) o a base de cicloolefinas (copolímeros norborneno/etileno, tetraciclododeceno/etileno). En una de las formas de

realización particularmente preferentes, el polímero incompatible con el poliéster es un copolímero de cicloolefina (COC). Los copolímeros de cicloolefina de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1 068 949 o en el documento JP 05-009319 a los que se hace referencia expresa aquí.

Entre los copolímeros de cicloolefina (COC), se prefieren especialmente los que contienen unidades polimerizadas de olefinas policíclicas con una estructura de base de norborneno, de manera particular preferentemente norborneno o tetraciclododeceno. Los copolímeros de cicloolefina que contienen unidades polimerizadas de olefinas acíclicas, especialmente etileno, son particularmente preferentes. Los copolímeros de norbona/etileno y tetraciclododeceno/etileno que contienen del 5 % al 80 % en peso de unidades de etileno, preferentemente del 10 % al 60 % en peso de unidades de etileno (basado en la masa del copolímero) son muy particularmente preferentes.

Los COC generalmente presentan temperaturas de transición vítrea entre -20 °C y 400 °C. Los COC adecuados para la invención son aquellos que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 120 °C, preferentemente inferior a 100 °C y de manera particular preferentemente inferior a 80 °C. Preferentemente, la temperatura de transición vítrea debe ser superior a 50 °C, preferentemente superior a 55 °C, en particular superior a 60 °C. El número de viscosidad (decalina, 135°C, DIN 53 728) está situado entre 0,1 y 200 ml/g, preferentemente entre 50 y 150 ml/g.

Las películas que contienen un COC con una temperatura de transición vítrea inferior a 80°C se caracterizan por una menor turbidez y una mejor capacidad de sellado en comparación con las que contienen un COC con una temperatura de transición vítrea superior a 80°C.

Los documentos EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 y EP-A-0 503 422 describen la preparación de COC con catalizadores a base de complejos de metaloceno solubles. Los copolímeros de cicloolefina preparados con catalizadores a base de complejos de metaloceno solubles son particularmente preferentes. Estos COC están disponibles para su compra; por ejemplo, Topas® (Ticona, Frankfurt).

La adición del polímero anti-PET favorece el sellado y el comportamiento de procesamiento, aquí en particular el bobinado de la película según la invención. Si la proporción de COC en la realización preferente es inferior al 3 % en peso, el polímero deja de tener una influencia positiva en el comportamiento de sellado y procesamiento de la bandeja para alimentos. La bandeja para alimentos tiende a bloquearse. Por otro lado, la proporción de polímero incompatible con el poliéster no debe superar el 10 % en peso, ya que, de lo contrario, la turbidez de la película será demasiado elevada.

Agente antibloqueo en la capa superior (A)

Para mejorar aún más la procesabilidad de la película, se ha demostrado que es beneficioso modificar aún más la capa superior termosellable (A). La mejor manera de hacerlo es con la ayuda de agentes antibloqueo adecuados añadidos a la capa de sellado en forma de materia prima de poliéster III (sinónimo de lote maestro antibloqueo), en cantidades que impidan el bloqueo de la película y optimicen el comportamiento de procesamiento de la misma.

Para una buena procesabilidad de la película, se ha encontrado que es particularmente ventajoso usar partículas con un diámetro medio de partícula d_{50} de 2,0 a 8,0 μm , preferentemente de 2,5 a 7,5 μm , y más preferentemente de 3,0 a 7,0 μm . Cuando se usan partículas con un diámetro inferior a 2,0 μm , ya no se da una influencia positiva de las partículas en el comportamiento de procesamiento de la película. La película tiende a bloquearse, lo que no es deseable. Las partículas con un diámetro superior a 8,0 μm suelen causar una turbidez excesiva, así como problemas de filtrado.

Además, se ha demostrado que es ventajoso que la capa superior termosellable (A) contenga partículas en una concentración de hasta el 0,5 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,4 % en peso y de manera particular preferentemente del 0,01 % al 0,35 % en peso. Si la capa superior (A) contiene partículas en una concentración superior al 0,5 % en peso, la turbidez de la película se vuelve demasiado alta.

Las partículas preferentes según la invención son partículas de SiO_2 amorfas producidas sintéticamente en forma coloidal, que se incorporan de forma excelente a la matriz polimérica. Para la fabricación de las partículas de SiO_2 , se hace referencia a la técnica anterior; el proceso se describe de manera extensa, por ejemplo, en el documento EP 1 475 228 B1.

Otras partículas típicas que pueden usarse en la capa superior (A) son partículas inorgánicas y/u orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio, talco, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario, fosfato de litio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, óxido de aluminio, LiF, sales de calcio, bario, zinc o manganeso de los ácidos dicarboxílicos usados, dióxido de titanio o caolín.

Espesor de la capa superior (A)

Según la invención, la capa superior termosellable (A) tiene un espesor de 10 a 100 μm . Si el espesor de la capa superior (A) es inferior a 10 μm , el sellado de la película no es suficiente. Si el espesor de la capa superior es superior a 100 μm , la película tiende a bloquearse, lo que no es deseable.

La capa superior (A) muestra muy buenas propiedades de sellado contra sí misma (sellado FIN, capa superior (A) sellada contra la capa superior (A)). Tras el sellado térmico a 150 °C (460 N, 2 s), la resistencia de la costura de sellado de la capa de cubierta (A) contra sí misma (sellado FIN) es superior a 3 N/15 mm y es como máximo de 10 N/15 mm.

Sorprendentemente, si se sigue la formulación de la capa superior de la invención, se obtiene un sellado permanentemente fuerte en todos los casos, incluso en el caso de que la película esté contaminada con jugo de carne o similares.

Capa base (B)**Polímeros usados para la capa base (B)**

La capa base (B) de la película está formada por al menos el 90 % en peso de un poliéster termoplástico que se compone de unidades de ácido dicarboxílico y derivadas de diol, o dicarboxilatos y alquilenos, y generalmente contiene los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, en cada caso basado en la cantidad total de dicarboxilato o la cantidad total de alquileno (= ácidos carboxílicos principales)

- más del 90 % en moles, preferentemente más del 92 % en moles de tereftalato
- menos del 10 % en moles, preferentemente menos del 8 % en moles de isoftalato o 2,6-naftalato
- más del 90 % en moles, preferentemente más del 95 % en moles de etileno.

Otros dioles alifáticos adecuados para formar el poliéster son, por ejemplo, el dietilenglicol, el trietilenglicol, los glicoles alifáticos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, donde n representa un número entero de 3 a 6 (en particular el propano-1,3-diol, el butano-1,4-diol, el pentano-1,5-diol y el hexano-1,6-diol) o los glicoles alifáticos ramificados que tienen hasta 6 átomos de carbono. Otros dioles aromáticos adecuados corresponden, por ejemplo, a la fórmula $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, donde X es $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ o $-\text{SO}_2-$.

Otros ácidos dicarboxílicos aromáticos son preferentemente los ácidos bencenodicarboxílicos, los ácidos naftalenodicarboxílicos, por ejemplo el ácido naftaleno-1,4- o 1,6-dicarboxílico, el bifenil- x,x' -dicarboxílicos, en particular el ácido bifenilo-4,4'-dicarboxílico, los ácidos difenilacetileno- x,x' -dicarboxílicos, en particular el ácido difenilacetileno-4,4'-dicarboxílico, o los ácidos estilbeno- x,x' -dicarboxílicos. De los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, cabe destacar los ácidos ciclohexanodicarboxílicos, especialmente el ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. De los ácidos dicarboxílicos alifáticos, los ácidos (C_3 a C_{19}) alcanodicoicos son particularmente adecuados, por lo que la fracción de alcano puede ser de cadena recta o ramificada.

Es particularmente ventajoso si se usa un copoliéster basado en tereftalato y pequeñas cantidades (< 5 % en moles) de isoftalato o basado en tereftalato y pequeñas cantidades (< 5 % en moles) de 2,6-naftalato en la capa base (B). En este caso, la fabricabilidad y las propiedades ópticas de la película son especialmente buenas. La capa base (B) contiene entonces esencialmente un copolímero de poliéster compuesto predominantemente por unidades de ácido tereftálico y ácido isoftálico y por unidades de etilenglicol. Los copoliésteres particularmente preferentes que proporcionan las propiedades deseadas de la película son los compuestos de unidades de tereftalato e isoftalato y de unidades de etilenglicol.

La fabricación de los poliésteres para la capa base (B) puede llevarse a cabo, por ejemplo, según el procedimiento de transesterificación. El punto de partida son los ésteres de ácidos dicarboxílicos y los dioles, que se hacen reaccionar con los catalizadores de transesterificación habituales, tales como las sales de zinc, calcio, litio, magnesio y manganeso. A continuación, los productos intermedios se policondensan en presencia de catalizadores de policondensación comúnmente usados, como el trióxido de antimonio o las sales de titanio, aluminio o germanio. La fabricación puede realizarse igualmente por el proceso de esterificación directa en presencia de catalizadores de policondensación. Se basa directamente en los ácidos dicarboxílicos y los dioles.

Se ha demostrado que es especialmente ventajoso que los productos intermedios se policondensen en presencia de compuestos de dióxido de titanio o de germanio, o, respectivamente, que los procesos de esterificación directa se lleven a cabo en presencia de catalizadores de policondensación tales como el dióxido de titanio o los compuestos de germanio. Así, la película de poliéster no contiene antimonio. En el caso particularmente preferente, el objetivo es producir una película de poliéster que no contenga antimonio y

que, por lo tanto, pueda usarse en aplicaciones de envasado en las que la película esté en contacto directo con productos alimenticios.

Para mejorar aún más el comportamiento de procesamiento de la película según la presente invención, es ventajoso incorporar también partículas en la capa base (B) en el caso de una estructura de película de dos capas (AB), o en la capa superior no sellable (C) en el caso de una estructura de película de tres capas (ABC), para lo cual deben cumplirse las siguientes condiciones

- Las partículas deben tener un diámetro medio d_{50} de 2 a 8 μm . Se ha demostrado que es especialmente útil usar partículas con un diámetro medio de partícula d_{50} de 2,5 a 7,5 μm y de manera particular preferentemente de 3 a 7 μm .
- Las partículas deben estar presentes en una concentración de hasta el 0,5 % en peso. Preferentemente, la concentración de las partículas es del 0,01 % al 0,4 % en peso y más preferentemente del 0,1 % al 0,35 % en peso.

Para lograr las propiedades mencionadas, en particular las propiedades ópticas de la película, se ha demostrado que es conveniente, especialmente en el caso de una película de tres capas con estructura ABC, establecer la cantidad de partículas en la capa base (B) más baja que en la capa superior (C). En el caso de la película tricapa del tipo mencionado, la cantidad de partículas en la capa de base (B) debería estar convenientemente entre el 0 % y el 0,2 % en peso, preferentemente entre el 0 % y el 0,15 % en peso, en particular entre el 0 % y el 0,1 % en peso. Se ha demostrado que es especialmente conveniente incorporar a la capa base solo las partículas que entran en la película a través del regenerado propio de la especie (reciclado). En este caso se pueden conseguir perfectamente las propiedades ópticas deseadas de la película, especialmente la opacidad de la misma.

El grosor de la otra capa superior no sellable (C), puede ser igual o diferente al de la capa superior (A); su grosor está generalmente entre 10 y 50 μm .

La capa base (B) puede contener, además, aditivos habituales tales como estabilizadores (UV, hidrólisis, térmicos) o más cargas (por ejemplo, pigmentos de color) en las concentraciones recomendadas por el fabricante. Estos aditivos se añaden oportunamente al polímero o a la mezcla de polímeros antes de la fusión.

La capa base (B) contiene adicionalmente producto regenerado (residuos de película, como rebordoso material de arranque, "residuos de material"), que se añade a la extrusión en una cantidad de hasta el 60 % en peso durante la fabricación de la película, sin afectar negativamente a las propiedades físicas, pero en particular a las ópticas de la película.

Estructura de la lámina

La película termosellable según la invención puede tener una estructura de dos o tres capas. Para lograr las propiedades mencionadas, en particular las propiedades ópticas requeridas, se ha demostrado que es favorable una estructura de tres capas de la película con las capas (ABC). La película según la invención comprende entonces la capa base (B), la capa superior termosellable (A) en un lado de la capa base (B) y la capa superior (C) en el otro lado de la capa base (B).

Espesor de la película

El espesor total de la película de poliéster según la invención puede variar dentro de ciertos límites. Es de 100 a 1500 μm , preferentemente de 110 a 1300 μm y de manera particular preferentemente de 120 a 1100 μm , siendo el espesor de la capa base de al menos el 65 %. Si el espesor de la película es inferior a 100 μm , las propiedades mecánicas y de barrera de la película son insuficientes. Si el grosor de la película es superior a 1500 μm , el tiempo de sellado de la película se deteriora y también la fabricación de la película se vuelve antieconómica, ambas cosas indeseables.

Procedimiento para la fabricación de la película

La invención también se refiere a un procedimiento para producir la película de poliéster termoformable según la invención mediante el conocido proceso de coextrusión. En este procedimiento, los fundidos correspondientes a las capas individuales (AB) y, si están presentes, (C) de la película se coextruyen a través de una matriz plana, la película así obtenida se desenrolla en uno o más rodillos para su solidificación y por último se enrolla. Según la invención, la película se enfría de tal manera que la película es esencialmente amorfa.

Propiedades según la invención

La película de poliéster termosellable y termoformable según la invención, fabricada de acuerdo con el procedimiento según la invención, tiene una serie de propiedades, las más importantes de las cuales se enumeran a continuación.

- 5 La turbidez de la película de poliéster termosellable es inferior al 10 %. Preferentemente, la turbidez de la película de poliéster es inferior al 9 % y más preferentemente inferior al 8 %.
- 10 La claridad de la película de poliéster termosellable es superior al 80 %. Preferentemente, la claridad de la película de poliéster es superior al 82 % y, particularmente, más del 84 %.
- El brillo de la película de poliéster termosellable es superior a 100, en la forma de realización preferente superior a 110 y en la forma de realización particularmente preferente superior a 120.
- 15 La transparencia de la película de poliéster termosellable es superior a 89. Preferentemente, la transparencia es superior a 90 y, especialmente, más de 90,5.
- La lámina de poliéster según la invención muestra muy buenas propiedades de sellado. Después del sellado a 150 °C (460 N, 2 s), la resistencia de la costura de sellado de la capa de cubierta (A) contra sí misma (sellado FIN) es superior a 3 N/15 mm y es como máximo 10 N/15 mm.
- 20 En todos los casos, se consigue un cierre hermético permanente contra la película de cubierta, incluso si la capa superior (A) está contaminada con jugo de carne, por ejemplo.
- 25 La película de poliéster es ideal para el envasado de alimentos y productos alimenticios, en particular para el envasado de alimentos y productos alimenticios en bandejas para alimentos en las que se usan películas de poliéster termosellables para sellar el envase. La película de poliéster también se caracteriza por sus buenas propiedades de enrollado.
- 30 El uso de la película es especialmente adecuado para la fabricación de envases en los que la fuerza de sellado entre la capa superior (A) y una película de cubierta adecuada está en el intervalo de 3 a 10 N/15mm.
- La tabla 1 resume, entre otras cosas, las propiedades más importantes de la película según la invención.

35

Tabla 1

| Grosor de capa (A) | Zona según la invención | Preferente | En especial preferente | Unidad | Procedimiento de medición |
|---|-------------------------|------------|------------------------|------------|---------------------------|
| Porcentaje de unidades en el poliéster, formado por ácidos dicarboxílicos aromáticos | 35 a 95 | 40 a 90 | 50 a 88 | % en moles | |
| Porcentaje de unidades en el poliéster, formado por ácidos dicarboxílicos alifáticos | 5 a 75 | 10 a 60 | 12 a 50 | % en moles | |
| Poliéster I (aromático) | 10 a 60 | 15 a 55 | 20 a 50 | % en peso | |
| Poliéster II (alifático-aromático) | 20 a 70 | 25 a 65 | 30 a 60 | % en peso | |
| Poliéster II (aromático) | 0 a 15 | 3 a 12 | 4 a 10 | % en peso | |
| Anti-PET-polímero | 0 a 10 | 3 a 10 | 5 a 10 | % en peso | |
| Diámetro de partícula d_{50} | 2 a 8 | 2,5 a 7,5 | 3,0 a 7 | µm | interno |
| Concentración de carga | Hasta 0,5 | 0,01 a 0,4 | 0,01 a 0,35 | % en peso | interno |
| Grosor de la capa de cubierta (A) | 10 a 100 | | | µm | interno |
| Propiedades de la lámina | | | | | |
| Grosor de la lámina | 100 a 1500 | 110 a 1300 | 120 a 1100 | µm | interno |
| Sellado FIN (150 °C, 460 N, 2 s) | 3 a 10 | 3,2 a 10 | 3,5 a 10 | N/15 mm | interno |
| Turbidez de la lámina | <10 | <9 | <8 | % | ASTM D 1003-52 |
| Claridad de la lámina | >= 80 | >= 82 | >= 84 | % | ASTM D 1003-51 |
| Brillo de la lámina | < 100 | >110 | >120 | | DIN 67530 |

Definiciones y acuerdos

- 40 Por termosellable se entiende generalmente la propiedad de una película de poliéster multicapa que contiene al menos una capa base (B) y que comprende al menos una capa superior termosellable (A). La capa superior termosellable (A) se adhiere a un sustrato de material termoplástico, por ejemplo, bandejas para alimentos hechas de a-PET, aplicando calor por medio de mordazas de sellado (por ejemplo, de 110 °C a 220 °C) y presión/fuerza de compresión (de 1 a 6 bares, o de 200 a 1000 N) en un tiempo determinado (de 0,1 a 4 s), sin que la capa base (B) se convierta en plástico. Para conseguirlo, el polímero de la capa superior (A) suele tener un punto de fusión o de ablandamiento significativamente menor que el polímero de la capa base. Si, por ejemplo, se usa tereftalato de polietileno con un punto de fusión de 254 °C (c-PET) como
- 45

polímero para la capa base, el punto de fusión de la capa superior termosellable (A) suele ser bastante inferior a 200 °C.

Para caracterizar las materias primas y las películas en el ámbito de la presente invención se han usado los siguientes procedimientos de medición.

Procedimientos de medición

Turbidez, claridad y transparencia

La medición en las películas de poliéster se realiza en el Hazegard Hazemeter XL-211 de BYK Gardner. La turbidez Hölz se determinó según la norma ASTM-D 1003-61, procedimiento A. La claridad se mide según la norma ASTM-D 1003 usando Hazeguard, pero ahora en el "puerto de claridad" del dispositivo de medición. La transparencia se mide según la norma ASTM-D 1033-61, procedimiento A. Todas las mediciones se realizan en la película directamente después de la fabricación.

Brillo 20°

El brillo se determina según la norma DIN 67530. El valor del reflector se mide como un parámetro óptico para la superficie de una película. Basándose en las normas ASTM-D 523-78 e ISO 2813, se establece un ángulo de incidencia de 20°. Un haz de luz incide en la superficie de prueba plana con el ángulo de incidencia establecido y es reflejado o dispersado por ella. Los rayos de luz que inciden en el receptor fotoelectrónico se muestran como una cantidad eléctrica proporcional. El valor medido es adimensional y debe especificarse con el ángulo de incidencia.

Viscosidad estándar SV

La viscosidad estándar en la solución diluida SV se midió en un viscosímetro Ubbelohde a $(25 \pm 0,05)$ °C, siguiendo la norma DIN 53 728 parte 3. Se usó ácido dicloroacético (DCE) como disolvente. La concentración del polímero disuelto fue de 1 g de polímero / 100 mL de disolvente puro. El polímero se disolvió a 60 °C durante 1 hora. Si las muestras no se disolvían completamente después de este tiempo, se realizaban dos experimentos más de disolución, cada uno a 80 °C durante 40 minutos, y a continuación se centrifugaban las soluciones a una velocidad de 4100 min^{-1} durante 1 hora.

A partir de la viscosidad relativa ($\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_s$) se determina el valor adimensional SV de la siguiente manera:

$$SV = (\eta_{\text{rel}} - 1) \times 1000$$

La proporción de partículas en la película o materia prima polimérica se determinó mediante la determinación de cenizas y se corrigió mediante el correspondiente pesaje adicional, es decir

$$\text{Peso inicial} = \frac{(\text{Peso inicial correspondiente al 100 \% de polímero})}{[(100 - \text{contenido de partículas en \% en peso}) \cdot 0,01]}$$

Diámetro medio de las partículas d_{50}

La determinación del diámetro medio d_{50} se realiza con el Malvern Master Sizer 2000 sobre la partícula que se va a usar. Las muestras se disponen en una cubeta con agua y luego se colocan en el dispositivo de medición. La dispersión se analiza con láser y la distribución del tamaño de las partículas se determina a partir de la señal por comparación con una curva de calibración. La distribución del tamaño de las partículas se caracteriza por dos parámetros, el valor mediano d_{50} (= medida de posición para el valor medio) y la medida de dispersión, el llamado SPAN98 (= medida de dispersión del diámetro de las partículas). El proceso de medición es automático e incluye también la determinación matemática del valor d_{50} . Por definición, el valor d_{50} se determina a partir de la curva de suma de la distribución del tamaño de las partículas: La intersección del valor de la ordenada del 50 % con la curva acumulativa proporciona el valor d_{50} deseado en el eje de las abscisas.

Las mediciones de la película producida con estas partículas muestran un valor d_{50} del 15 % al 25 % inferior al de las partículas usadas.

Resistencia de la costura de sellado (DIN 55529)

Por razones de mensurabilidad y viabilidad, la resistencia de la costura de sellado FIN no se midió directamente en la película de la invención con la capa de sellado (A), sino en tiras de película de 15 mm de

ancho cortadas de las paredes laterales de una bandeja termoformada. La película de poliéster termoformable se sujetó en una máquina Multivac (R 245/SN:166619) y se embutió en las condiciones de moldeo (temperatura del molde 150 °C, tiempo de calentamiento: 2 - 3 s, deformación por explosión/acumulador de aire comprimido 2 bares, presión del molde 2 bares ensayado, moldeo: 2 s). En la figura 1 se pueden ver los formatos de las bandejas que se van a fabricar. El calado era de 70 mm.

La resistencia de la costura de sellado FIN se midió de acuerdo con la norma DIN 55529 (2005-09). Para ello, se recortaron dos tiras de lámina de 15 mm de ancho de las paredes laterales de una bandeja termoformada (fabricación véase más arriba), se colocaron las capas de sellado (A) una sobre otra y se sellaron a 150 °C, con un tiempo de 2 s y a una "presión de sellado" de 460 N (dispositivo: Brugger tipo NDS, mandíbula de sellado calentada por un lado). Para evitar que se pegue a la mordaza de sellado, se colocó una película de poliéster cristalina de 12 µm de espesor entre la película según la invención y la mordaza de sellado. La resistencia de la costura de sellado (fuerza máxima) se determinó bajo un ángulo de pelado de 90° (procedimiento de pelado de 90°) a una velocidad de 200 mm/min.

Ejemplo 1

I Fabricación de la película de poliéster termoformable

Para la fabricación de la película de poliéster termoformable y termosellable, se usaron los siguientes materiales de partida para las respectivas capas coextruidas (ABC)

Capa superior (A), mezcla de

60,0 % en peso Poliéster I (copolímero de 78 % en moles de tereftalato de etileno, 22 % en moles de isoftalato de etileno) con un valor SV de 850. La T_g del poliéster I es de aproximadamente 75°C.

40 % en peso Poliéster II (= copolímero que contiene 40 % en moles de sebacato de etileno, 60 % en moles de tereftalato de etileno) con un valor SV de 1100. La T_g del poliéster II es de aproximadamente -2 °C.

Capa base (B)

100 % en peso Copoliéster compuesto por 95 % en moles de unidades de tereftalato y 5 % en moles de unidades de isoftalato y por 100 % en moles de unidades de etilenglicol, con un valor SV de 800

Capa superior (C)

95 % en peso Copoliéster compuesto por 95 % en moles de unidades de tereftalato y 5 % en moles de unidades de isoftalato y por 100 % en moles de unidades de etilenglicol, con un valor SV de 800

5 % en peso 98,5 % de politereftalato de etileno y 1,5 % de Sylobloc 46

Espesor de la película 300 µm

Espesor de la cubierta (A) 50 µm

Las materias primas mencionadas anteriormente se fundieron en una extrusora por capa y se extruyeron a través de una matriz de ranura ancha de tres capas con estructura ABC sobre un rodillo de despegue enfriado. La película amorfa resultante fue doblada y luego enrollada.

Las condiciones de fabricación en cada uno de los pasos del proceso fueron

| | | | |
|-----------|--|-----|----|
| Extrusión | Temperaturas de los fundidos (ABC) | 270 | °C |
| | Temperatura del rodillo de despegue | 20 | °C |
| | Tiempo de permanencia de la película en el rodillo de despegue | 15 | s |

En la tabla 2 se muestra la composición de la película, así como información adicional sobre la película según la invención, en particular sobre las propiedades de la película según la invención.

II Película de cubierta termosellable

Para la fabricación de la película de cubierta termosellable, se ha repetido el Ejemplo 3 del documento EP 1 138 480 B1

III Fabricación del envase

- 5 La película de poliéster termoformable y la película de cubierta termosellable se sujetaron por separado en una máquina Multivac (R 245/SN:166619). La película de poliéster termoformable se sometió a embutido en las condiciones de moldeo (temperaturas del molde 150 °C, tiempo de calentamiento: 2 - 3 s, deformación por explosión / acumulador de aire comprimido 2 bares, presión del molde 2 bares ensayada, moldes: 2 s). En la figura 1 se pueden ver los formatos de las bandejas que se van a fabricar. El calado era de 70 mm.
- 10 Se enfrió el molde y se expulsó del molde la película termoformada. Se colocaron porciones de carne de cerdo (unos 1.000 g) en la cavidad y se llevó la lámina de cierre a la parte superior de la bandeja para alimentos. La película de cubierta se colocó en la bandeja del menú de manera que la superficie termosellable (A') de la película superior estuviera en contacto con la porción de carne y la superficie de sellado de la bandeja del menú. El sellado térmico se realizó en la misma máquina a una temperatura de 160 °C, 2 s a una presión de 2 bar. El sello era firme y duradero.

Ejemplo 2

- 20 En comparación con el ejemplo 1, solo se cambió la formulación de la capa superior (A) para la fabricación de la película de poliéster termoformable y sellable, todo lo demás se mantuvo igual.

Capa superior (A), mezcla de

- | | |
|----------------|--|
| 40,0 % en peso | Poliéster I (copolímero del 78 % en moles de tereftalato de etileno, el 22 % en moles de isoftalato de etileno) con un valor SV de 850. La T_g del poliéster I es de aproximadamente 75°C. |
| 60 % en peso | Poliéster II (= copolímero que contiene el 40 % en moles de sebacato de etileno, el 60 % en moles de tereftalato de etileno) con un valor SV de 1000. La T_g del poliéster II es de aproximadamente -2 °C. |

Ejemplo 3

- 25 En comparación con el ejemplo 1, solo se cambió la formulación de la capa superior (A) para la fabricación de la película de poliéster termoformable y sellable, todo lo demás se mantuvo igual.

Capa superior (A), mezcla de

- | | |
|---------------|--|
| 46 % en peso | Poliéster I (copolímero del 67 % en moles de tereftalato de etileno, el 33 % en moles de isoftalato de etileno) con un valor SV de 850. La T_g del poliéster I es de aproximadamente 75°C. |
| 49 % en peso | Poliéster II (= copolímero que contiene el 40 % en moles de sebacato de etileno, el 60 % en moles de tereftalato de etileno) con un valor SV de 1000. La T_g del poliéster II es de aproximadamente -2 °C. |
| 5,0 % en peso | Poliéster III (copolímeros del 89 % en moles de tereftalato de etileno, el 11 % en moles de isoftalato de etileno) con un valor SV de 850 y el 15 % en peso de Sylobloc 43 con un d_{50} de 3,9 µm. La T_g del poliéster III es de aproximadamente 75°C. |

Ejemplo comparativo 1

- 35 En comparación con el ejemplo 1, se eligió un poliéster estándar para la fabricación de la película de poliéster termoformable (= a-PET), que está dotado de un agente antibloqueo. Todos los demás puntos (por ejemplo, el proceso, la fabricación de envases) no difieren del ejemplo 1.

Estructura de la película

- | | |
|-------------------------------|--|
| 95 % en peso | Tereftalato de polietileno |
| 5 % en peso | 85 % de tereftalato de polietileno y 15 % de Sylobloc 43 |
| Espesor de la película | 300 µm |

40 El envase no es apto para el sellado por contaminación.

45

Tabla 2 – Lámina termodeformable

| | Composic. Poliéster I | Composic Poliéster II | Composic Poliéster III | Anti- PET- Polí- mero | Relación PI/PII/PII AntiPET- Polímero | Temp. Transic. vitrea PI/PII/PII | Estruc- tura de lámina | Gro- sor lámi-na | Grosor lámina de cu- bierta (A) (C) | Agente antibloqueo Diám. Conc. | Adhes. Sello- FIN 150 °C | Turbi- dez | Brillo |
|-----------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--|---|------------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|---------------|--------|
| | TS IS EG % en moles | SeS TS IS EG | TS IS EG % en moles | COC | % en peso | AntiPET- Polímero °C | | µm | µm | µm % | | % | |
| Ejemplo 1 | 78 22 100 | 40 60 100 | | 100 | 60/40/0/0 | 75/-2/- | ABC | 300 | 50 20 | | 7 | 6 | 127 |
| | 78 22 100 | 40 60 100 | | 100 | 40/60/0/0 | 75/-2/- | ABC | 300 | 50 20 | | 6 | 7 | 121 |
| | 67 33 100 | 40 60 100 | 89 11 100 | 100 | 46/49/5/0 | 75/-2/75/ | ABC | 300 | 50 20 | 3,9 0,075 | 5,5 | 9 | 118 |
| V-B | 100 100 | | | 100 | 100/0/0/0 | 75/-/- | ABC | 300 | | 3,9 0,075 | 2,5 | 11 | 95 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Película de poliéster coextruida, no estirada, transparente y termoformable que comprende al menos una capa base (B) de a-PET y una capa superior termosellable (A), en la que la capa superior termosellable (A) comprende al menos el 80 % en peso de poliéster, en donde
 - 10 a) el poliéster de la capa exterior (A) se compone del 25 % al 95 % en moles de unidades a base de al menos un ácido dicarboxílico aromático y del 5 % al 75 % en moles de unidades a base de al menos un ácido dicarboxílico alifático, y dedioles alifáticos, sumando siempre las cifras de % en molesel 100 %,
 - 15 b) la capa superior (A) contiene hasta un 0,4 % en peso de partículas inorgánicas u orgánicas con un diámetro medio d_{50} de 2,0 a 8,0 μm , determinándose el valor d_{50} como se indica en la descripción,
 - c) la capa superior (A) presentaun espesor de capa de 10 a 100 μm , y
 - d) la película presentaun grosor del orden de 100 a 1500 μm ; y
 - (e) tiene una turbidez inferior al 10 % y una claridad de al menos el 80 %, determinándose la turbidez y la claridad como se indica en la descripción; y
 - 20 f) tiene una resistencia de la costura de sellado a sí misma (= sellado FIN), medida como se indica en la descripción, en el intervalode 3 a 10 N/15 mm.
- 25 2. Película de poliéster de la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático se selecciona de uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico y ácido 2,6 naftalendicarboxílico.
- 30 3. Película de poliéster de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el ácido dicarboxílico alifático se selecciona de uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido suberínico, ácido azelaico y ácido sebácico, preferentemente ácido adípico y ácido sebácico.
- 35 4. Película de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el diol alifático se selecciona de uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol.
- 40 5. Película de poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poliéster incluye los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, cada uno de ellos basado en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileno:
 - del 25 % al 95 % en moles, preferentemente del 30 % al 90 % en moles y de manera particular preferentementedel 40 % al 70 % en moles de tereftalato,
 - del 0 % al 25 % en moles, preferentemente del 5 % al 20 % en moles y particularmente del 10 % al 20 % en moles de isoftalato,
 - del 5 % al 75 % en moles, preferentementedel 8 % al 70 % en moles y de manera particular preferentemente del 11 % al 65 % en moles de sebacato
 - 45 - del 0 % al 50 % en moles, preferentemente del 0 % al 40 % en moles y de manera particular preferentemente del 0 % al 30 % en moles de adipato
 - más del 30 % en moles, preferentemente más del 40 % en moles y de manera particular preferentemente más del 50 % en moles de etileno o butileno.
- 50 6. Película de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la materia prima de la capa superior (A) contiene hasta un 10 % en peso de un polímero incompatible con el poliéster (= polímero anti-PET).
- 55 7. Película de poliéster de la reivindicación 6, en la que el polímero anti-PET comprende uno o más polímeros a base de etileno (LLDPE, HDPE), propileno (PP), cicloolefinas (CO), amidas (PA) o estireno (PS).
- 60 8. Película de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la película está formada por tres capas y comprende una capa base (B), una capa superior termosellable (A) en un lado de la capa base (B) y una capa superior (C) en el otro lado de la capa base (B).
- 65 9. Procedimiento para la fabricación de una película de poliéster según la reivindicación 1, en el que los polímeros para las capas individuales A y B o A, B y C de la película se funden en extrusoras separadas y lascorrespondientes masas fundidasse coextruyen a través de un troquel plano, la película así obtenida se extrae en uno o más rodillos para su solidificación y se enrolla.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el poliéster para la capa superior (A) es una mezcla de dos poliésteres I y II, preferentemente de tres poliésteres I, II y III, que se alimenta a la extrusora para la capa (A).

5 11. Procedimiento de la reivindicación 10, en el que el poliéster I se basa en los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, cada uno de ellos basado en la cantidad total de dicarboxilatos y la cantidad total de alquilenos, respectivamente:

- 10 - del 60 % al 100 % en moles, preferentemente del 62 % al 95 % en moles y de manera particular preferentemente del 66 % al 93 % en moles de tereftalato
 - del 0 % al 40 % en moles, preferentemente del 5 % al 38 % en moles y de manera particular preferentemente del 7 % al 34 % en moles de isoftalato,
 - más del 50 % en moles, preferentemente más del 65 % en moles y de manera particular preferentemente más del 80 % en moles de unidades de etileno;

15 y en el que el poliéster II se basa en los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, basados cada uno de ellos en la cantidad total de dicarboxilatos y la cantidad total de alquilenos, respectivamente:

- 20 - del 20 % al 70 % en moles, preferentemente del 30 % al 65 % en moles y de manera particular preferentemente del 35 % al 60 % en moles de sebacato
 - del 0 % al 50 % en moles, preferentemente del 0 % al 45 % en moles y de manera particular preferentemente del 0 % al 40 % en moles de adipato
 - del 10 % al 80 % en moles, preferentemente del 20 % al 70 % en moles y de manera particular preferentemente del 30 % al 60 % en moles de tereftalato
 25 - del 0 % al 30 % en moles, preferentemente del 3 % al 25 % en moles y particularmente del 5 % al 20 % en moles de isoftalato,
 - más del 30 % en moles, preferentemente más del 40 % en moles y de manera particular preferentemente más del 50 % en moles de etileno o butileno;

30 y el poliéster III se basa en los siguientes dicarboxilatos y alquilenos, basados cada uno de ellos en la cantidad total de dicarboxilato y la cantidad total de alquileno, respectivamente:

- 35 - del 80 % al 98 % en moles, preferentemente del 82 % al 96 % en moles y de manera particular preferentemente del 74 % al 95 % en moles de tereftalato
 - del 2 % al 20 % en moles, preferentemente del 4 % al 18 % en moles y de manera particular preferentemente del 5 % al 17 % en moles de isoftalato
 - más del 50 % en moles, preferentemente más del 65 % en moles y de manera particular preferentemente más del 80 % en moles de unidades de etileno.

40 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que la proporción de poliéster I en la capa superior (A) es del 10 % al 60 % en peso y la proporción de poliéster II es del 20 % al 70 % en peso y la proporción de poliéster III es del 0 % al 15 % en peso.

45 13. Uso de una película de poliéster según la reivindicación 1 para el envasado de alimentos y productos alimenticios, en particular para el envasado de alimentos y productos alimenticios en bandejas para alimentos.

Figura 1

