

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 827 219**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2014 PCT/JP2014/061886**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14178379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2014 E 14791264 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 2993041**

54 Título: **Película multicapa termocontráctil**

30 Prioridad:

02.05.2013 JP 2013096984

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

20.05.2021

73 Titular/es:

**KUREHA CORPORATION (100.0%)
3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku
Tokyo 103-8552, JP**

72 Inventor/es:

**ITOH, TADAYOSHI;
SEKIYA, YUTA y
TOBITA, HISANORI**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 827 219 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 multicapa termocontráctil

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una película multicapa termocontráctil que comprende una capa de superficie exterior que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia que comprende una resina con base de poliamida; y una capa de superficie interna que comprende un copolímero con base de etileno y que tiene un equilibrio excelente de capacidad de autosoldabilidad y fácil despegado para proporcionar un aspecto excelente a una parte sobrante de envoltura de un envase envuelto en plástico.

Técnica anterior

15 Como técnicas de procesamiento de envases para alimentos tales como carne fresca, jamón, salchichas, queso y otros productos, se han usado convencionalmente técnicas en las que se conforma una película multicapa termocontráctil en un saco o bolsa mediante una máquina formadora de bolsas y, después, se llena de contenido, o el contenido se somete a envasado automático, ya sea directamente o cargado en una bandeja, durante el procesamiento de formación de bolsas. Por lo tanto, las características requeridas de dicha película para el envasado son diversas, y se requiere un excelente equilibrio de diversas características, tales como capacidad termocontráctil, resistencia, resistencia térmica, resistencia a la deformación por fluencia a alta temperatura, moldeabilidad, idoneidad para diversos tipos de envasado, capacidad de barrera de gases, capacidad aislante de humedad y similares. Como películas adecuadas para aplicaciones de material de envasado que requieren resistencia por encima de todas, se han propuesto películas multicapa termocontráctiles que contienen una capa de resina con base de poliamida como una capa de resina primaria.

25 Además, cuando un producto cárnico de forma indeterminada, como el pescado fresco, la carne fresca o la carne procesada tal como cerdo asado, ternera o pollo, se envasa colocándolo en un material de envasado como un saco o bolsa que comprende una película multicapa, se envasa mediante envasado al vacío del producto cárnico y posterior contracción del material de envasado utilizando agua caliente que tiene una temperatura relativamente baja de aproximadamente 75 a 95 °C, por ejemplo. Por lo tanto, se prefiere que el material de envasado presente buena capacidad termocontráctil y que proporcione un buen aspecto evitando el escape y la retención excesiva de líquido en la parte sobrante (normalmente denominado "borde") entre el contenido y parte precintada utilizada para formar un saco o bolsa después del envasado. Para ello, se prefiere que la película multicapa sea adecuada para fundir conjuntamente las capas de resina de la superficie interna del borde del saco o bolsa lleno con el contenido (denominado "autosoldabilidad" a continuación en la memoria) mediante calentamiento durante la termocontracción. En otras palabras, se prefiere que la capa superficial interior de la película multicapa presente "autosoldabilidad". Por otra parte, al retirar el contenido, se prefiere que el borde se pueda abrir fácilmente con la mano una vez que la parte precintada se ha separado, o en otras palabras, que el envase tenga una fácil despegado. En el pasado no se ha obtenido una película de envasado termocontráctil que satisfaga los requisitos de capacidad de autosoldabilidad y fácil despegado, que son propiedades contradictorias. No hay que decir que, al igual que en las películas de envasado de alimentos convencionales, dichas películas para envasado de productos cárnicos también requieren un excelente balance de diversas características, tales como capacidad termocontráctil, resistencia, resistencia térmica, moldeabilidad, idoneidad para diversos tipos de envasado, capacidad de barrera de gases y capacidad de barrera contra la humedad, así como su idoneidad de rápido sellado para permitir una conformación y llenado rápido de la bolsa. Además, las películas de envasado para productos cárnicos tales como carne fresca o procesada también requieren transparencia para permitir la visibilidad del contenido, brillo para proporcionar un buen aspecto e idoneidad para la impresión o adhesión de etiquetas para mostrar información administrativa, tal como la ubicación de producción, productor, fecha de procesamiento y procesador.

50 Sin embargo, la situación real es que un material de película multicapa que satisface en alto grado la diversidad de características necesarias para las películas de envasado de productos cárnicos, tales como carne fresca y procesada, no se ha obtenido aún. Por ejemplo, los documentos de patente 1 a 3 describen películas multicapa termocontráctiles que tienen autosoldabilidad, pero estas películas no tienen una despegado sencillo, y su resistencia, brillo superficial e idoneidad para la impresión, adhesión de etiqueta y sellado rápido también son insuficientes. Otras películas multicapa termocontráctiles y precintables para envases de alimentos se describen en los Documentos de patente 4 y 5, aunque también estas películas carecen de un buen equilibrio entre capacidad de autosolubilidad y despegado.

Listado de citas

Bibliografía de patentes

- 60 Documento de patente 1: Patente japonesa n.º 4255215B
- Documento de patente 2: Documento de publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H10-34800A
- 65 Documento de patente 3: Patente japonesa n.º 4848020B

Documento de patente 4: Solicitud de patente europea EP0756931A2

Documento de patente 5: Solicitud de patente europea EP2116371A1

5 Resumen de la invención

Problema técnico

10 A la luz de los hechos anteriores, un objeto principal de la presente invención es proporcionar una película multicapa con base de poliamida que tenga características óptimas para aplicaciones que requieran resistencia, que consiga un buen equilibrio entre capacidad de autosoldabilidad y fácil despegado exigido en las películas de envasado para productos cárnicos, tales como carnes frescas y procesadas.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una película multicapa termocontráctil con base de poliamida provista del brillo superficial y la idoneidad para la impresión o adhesión de etiquetas deseadas en aplicaciones de envasado para productos cárnicos, tales como carnes frescas y procesadas.

20 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una película multicapa termocontráctil con base de poliamida que tenga la capacidad de termocontractibilidad, resistencia, resistencia térmica, idoneidad para diversos tipos de envasado, capacidad de barrera de gases, capacidad de barrera contra la humedad e idoneidad para un sellado rápido deseados en general en películas para envasado de alimentos.

Solución al problema

25 Mediante las investigaciones realizadas por los inventores de la presente invención se ha descubierto que, para lograr los objetos anteriores, es muy deseable usar una resina con base de poliamida como resina constituyente de la capa intermedia, y una resina termoplástica resistente al calor como resina constituyente de la capa de la superficie exterior, y usar un copolímero con base de etileno que tiene un cierto punto de fusión como resina constituyente de la capa de la superficie interna para producir una resistencia de adhesión mutua controlada en las superficies interiores durante el tratamiento con agua caliente. La película multicapa termocontráctil de la presente invención se basa en los hallazgos anteriores, y más específicamente, es una película multicapa termocontráctil a llenar con contenido, que comprende una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida, y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero basado en etileno, una fuerza de adhesión entre las capas de superficie interna después del tratamiento con agua caliente a 80 °C de 0,1 a 3,5 N/15 mm, caracterizada porque la capa de superficie exterior (A) comprende una resina con base de poliéster, siendo la resina con base de poliéster un copolímero de poliéster que comprende un policondensado de ácido isoftálico y ácido tereftálico con etilenglicol, y la capa de superficie interna (D) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo de 6 a 12 % en masa y un punto de fusión medido en un calorímetro de barrido diferencial según la norma JIS K7121 de 90 a 100 °C.

40 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama explicativo de un sistema de equipos ventajoso para producir la película multicapa termocontráctil de la presente invención.

45 La Fig. 2 es una vista en planta de un material de envasado en forma de bolsa como ejemplo de un material de envasado conformado a partir de la película multicapa termocontráctil de la presente invención.

50 La Fig. 3 es una vista en perspectiva esquemática que ilustra un estado después de que un bloque de carne fresca se ha envasado al vacío y se ha almacenado usando el material de envasado en forma de bolsa de la Fig. 2.

55 La Fig. 4 es una vista en perspectiva esquemática correspondiente a la Fig. 3, que ilustra un estado después de que un bloque de carne fresca se ha envasado al vacío y se ha almacenado usando un material de envasado en forma de bolsa que comprende una película multicapa termocontráctil convencional que no es autosoldable.

Descripción de las realizaciones

60 La película multicapa termocontráctil de la presente invención comprende al menos las tres capas de una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno.

65 La capa de superficie exterior (A) comprende una resina termoplástica resistente al calor para proporcionar excelente brillo superficial e idoneidad para la impresión o adhesión de la etiqueta entre las características requeridas de la película multicapa termocontráctil de la presente invención, y para proporcionar idoneidad para un sellado rápido por tener un punto de fusión mayor que el del copolímero con base de etileno que constituye la capa de superficie interna (D).

Específicamente, la capa de superficie exterior (A) comprende una resina con base de poliéster, siendo la resina con base de poliéster un copolímero de poliéster que comprende un policondensado de ácido isoftálico y ácido tereftálico con etilenglicol.

5 Como información antecedente general, aunque no se reivindica, las resinas con base de poliéster alifático, resinas con base de poliéster aromático, resinas con base de poliamida alifática, resinas con base de poliamida aromática y similares son útiles como la resina termoplástica resistente al calor que constituye la capa de superficie exterior (A).

10 De forma general, las resinas con base de poliéster alifático y/o las resinas con base de poliéster aromático pueden usarse como la resina con base de poliéster que constituye la capa de superficie exterior (A). El componente de ácido dicarboxílico usado en la resina con base de poliéster puede ser uno mediante el cual el poliéster se obtiene por un método de producción común y además del ácido tereftálico y ácido isoftálico, los ejemplos adicionales incluyen ácidos diméricos que comprenden un dímero de un ácido graso insaturado, ácido adípico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido azaleico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido 5-t-butilisofthálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido difeniléter dicarboxílico, ácido ciclohexano dicarboxílico y similares. También pueden utilizarse dos o más tipos de los mismos. El componente de diol utilizado en la resina con base de poliéster puede ser uno mediante el cual el poliéster se obtiene por un método de producción común, y los ejemplos son además etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol, neopentilglicol, hexametilenglicol, dietilenglicol, polialquilenglicol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 2-alquil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, y similares. También pueden utilizarse dos o más tipos de los mismos.

25 Entre estos se prefiere una resina con base de poliéster aromático que contiene un componente de ácido dicarboxílico aromático, y es especialmente preferido un poliéster que contiene ácido tereftálico como el componente de ácido dicarboxílico y un diol que no tiene más de 10 átomos de carbono, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y similares. También se puede utilizar preferiblemente un copolímero de resina de poliéster en el que no menos de 5 % en moles, preferiblemente no más de 30 % en moles, y más preferiblemente no más de 15 % en moles, del ácido tereftálico se sustituye por otro ácido dicarboxílico tal como ácido isoftálico o un copolímero de resina de poliéster en el que parte de los componentes de diol tales como etilenglicol se sustituyen por otro diol tal como 1,4-ciclohexanodiol. También se puede usar una mezcla de dos o más tipos diferentes de resina con base de poliéster. Sobre todo, un copolímero de poliéster en el que parte, preferiblemente no más de 30 % en moles, y más preferiblemente no más de 15 % en moles, del ácido tereftálico que constituye el tereftalato de polietileno se ha sustituido por ácido isoftálico es especialmente preferida desde el punto de vista de la procesabilidad en fundido de la (co)extrusión.

35 La resina con base de poliéster utilizada preferiblemente tiene una viscosidad de aproximadamente 0,6 a 1,2. La capa de superficie exterior (A) también puede contener hasta 20 % en masa de una resina termoplástica que no sea una resina con base de poliéster, tal como un elastómero termoplástico tipificado por un poliuretano termoplástico, o una resina con base de poliolefina modificada con un ácido tal como ácido maleico o anhídrido del mismo.

40 Sobre todo, una capa de superficie exterior (A) en la que la resina termoplástica resistente al calor comprende una resina con base de poliéster tiene un brillo superficial particularmente excelente e idoneidad para la impresión y adhesión de etiquetas.

45 Cuando la capa de superficie exterior (A) que comprende un resina termoplástica resistente al calor es un resina con base de poliéster, esta es preferiblemente más fina que la capa intermedia (B) y, en particular, se prefiere no menos de 6 % y menos de 50 % del espesor de la capa intermedia (B) ya que se mantienen la excelente capacidad de estiramiento y las características mecánicas de la capa intermedia (B) que comprende resina con base de poliamida que se va describir más adelante.

50 La resina con base de poliamida que constituye la capa intermedia (B) comprende preferiblemente de 60 a 100 % en masa de poliamida alifática y de 0 a 40 % en masa de poliamida aromática amorfa. En particular, para proporcionar la película multicapa con una combinación equilibrada de capacidad de estiramiento y rigidez, es preferida una mezcla de 60 a 95 % en masa de poliamida alifática y de 5 a 40 % en masa de poliamida aromática amorfa, y es más preferida una mezcla de 80 a 90 % en masa de poliamida alifática y de 10 a 20 % en masa de poliamida aromática amorfa.

55 La poliamida alifática utilizada tiene preferiblemente un punto de fusión no inferior a 180 °C ni superior a 270 °C. Sobre todo, se prefieren el polímero de poliamida 6 (nylon 6) (punto de fusión: aproximadamente 225 °C), copolímero de poliamida 6-66 (nylon 6-66) (punto de fusión: aproximadamente 180 a 200 °C), copolímero de poliamida 6-12 (nylon 6-12) (punto de fusión: aproximadamente 180 a 200 °C), y copolímero de poliamida -66-6-12 (nylon 6-66-12) (punto de fusión: aproximadamente 180 a 190 °C) son los preferidos porque su procesamiento mediante extrusión es sencillo.

60 Como la poliamida aromática amorfa, se usa un policondensado con una diamina alifática que tiene ácido isoftálico y ácido tereftálico como componentes de ácido principales. Como el componente ácido, se prefiere una mezcla que contiene de 40 a 98 % en moles de componente de ácido isoftálico y de 2 a 60 % en moles de ácido tereftálico. Desde el punto de vista de versatilidad, es especialmente preferido un copolímero de nailon amorfo comúnmente conocido como nailon 6I- 6T (Ny6I-6T), en el que la diamina alifática comprende solamente hexametileno.

65

La resina con base de poliamida que constituye la capa intermedia (B) contiene preferiblemente de 5 a 40 % en masa de poliamida aromática amorfa. Si el contenido de poliamida aromática amorfa es menos de 5 % en masa, la capacidad de producción de película estirada tiende a ser deficiente. Por otra parte, si es mayor de 40 % en masa, la rigidez de la película multicapa será demasiado alta.

5 El espesor de capa de la capa intermedia (B) que comprende resina con base de poliamida representa preferiblemente más de 15 % y no más de 50 %, más preferiblemente de 20 a 45 %, y aún más preferiblemente de 30 a 40 %, del espesor total de la película multicapa de la presente invención. Si no es mayor de 15 %, la película tiende a ser difícil de estirar. Si la proporción del espesor de la capa intermedia (B) es demasiado grande, la película puede resultar difícil de estirar y la flexibilidad puede quedar impedida. Si es necesario, hasta 20 % en masa de una resina termoplástica que no sea una resina con base de poliamida, tal como una resina de olefina modificada con un ácido tal como ácido maleico o anhídrido del mismo, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, resina de ionómero o copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado puede estar contenido en la capa intermedia (B).

15 Para evitar la degradación, especialmente la degradación por oxígeno que permea, del producto cárnico tal como carne fresca o procesada contenido en el envase, la película multicapa termocontráctil de la presente invención puede contener una capa de barrera para gases (C) que comprende una resina como barrera para gases. Las resinas de barrera para gases conocidas incluyen copolímeros etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados (habitualmente denominados copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH)), poliamidas aromáticas que contienen una diamina aromática tal como polimetaxileno adipamida (“nailon MXD6”), y similares, pero los ejemplos preferidos de las resinas de barrera para gases que constituye la capa de barrera para gases (C) son copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados que tienen un contenido de acetato de vinilo de 20 a 50 % en moles y un grado de saponificación no inferior a 95 %. La capa de barrera para gases (C) representa de 2 a 20 %, preferiblemente de 3 a 18 %, y más preferiblemente de 3,5 a 15 %, del espesor total de la película multicapa de la presente invención, y su espesor es de 2 a 20 μm y preferiblemente de 2 a 10 μm .

En la película multicapa termocontráctil de la presente invención, como la capa de superficie interna (D) está diseñada para proporcionar un equilibrio de características de autosoldabilidad y fácil despegado, proporciona una contribución importante, y comprende un copolímero con base de etileno que tiene un punto de fusión medido en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) según la norma JIS 7121 de 90 a 100 °. El tipo y composición del copolímero con base de etileno debe seleccionarse de modo que la resistencia de adhesión entre las capas de superficie interna (es decir, resistencia autosoldadura) cuando se trata con agua caliente a 80 °C después de que las capas de superficie interna de la película multicapa conformadas en forma de bolsa de envasado se adhieran entre sí en condiciones de envasado al vacío es de 0,1 a 3,5 N/15 mm.

35 Como copolímero con base de etileno que tiene tales características, se usa el copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA). La resistencia de autosoldadura tiende a aumentar a medida que aumenta la cantidad de componentes minoritarios (generalmente menos de 30 % en masa) que se polimerizan con el etileno del copolímero con base de etileno.

40 Para controlar la resistencia de autosoldadura de la película multicapa de la presente invención, se prefiere que la relación entre las entalpías de fusión del cristal a 80 °C y menores (proporción de área no superior que la entalpía a 80 °C respecto a la totalidad del área del pico de la entalpía de fusión del cristal) medida por DSC según la norma JIS K7121, es de 20 a 55 % en el copolímero con base de etileno que constituye la capa de superficie interna (D). Cuanto mayor sea la relación entre las entalpías de fusión del cristal, mayor será la resistencia de autosoldadura y más difícil el despegado.

45 El tipo y composición del copolímero con base de etileno que constituye la capa de superficie interna (D) se selecciona de forma que proporcione la resistencia de autosoldadura prescrita mediante el control del punto de fusión y la relación entre las entalpías de fusión del cristal anteriormente descrita, pero sobre todo, para proporcionar un buen equilibrio entre la resistencia de autosoldadura y un despegado fácil, se utiliza un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) que tiene un contenido en acetato de vinilo de 6 a menos de 12 % en masa y un punto de fusión de 90 a 100 °C. Si el contenido de acetato de vinilo es inferior a 6 % en masa, la autosoldabilidad es insuficiente, y si es superior a 15 % en masa, el despegado fácil tiende a ser insatisfactorio.

55 La película multicapa termocontráctil de la presente invención comprende la capa de superficie exterior (A) descrita anteriormente que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno como capas constituyentes obligatorias, pero si es necesario, puede proporcionarse una capa de barrera para gases (C) como capa intermedia. Las resinas de barrera para gases conocidas incluyen copolímeros etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados (habitualmente denominados copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH)), poliamidas aromáticas que contienen una diamina tales como polimetaxileno adipamida (“nailon MXD6”), y similares, pero los ejemplos preferidos de las resinas de barrera para gases son copolímeros de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificados que tienen un contenido de acetato de vinilo de 20 a 50 % en moles y un grado de saponificación no inferior a 95 %.

65 La película multicapa termocontráctil de la presente invención contiene la capa de superficie exterior (A) descrita anteriormente que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende

una resina con base de poliamida y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno como capas constituyentes obligatorias, y también puede contener una capa de barrera para gases (C) dependiendo del caso, pero la capa de resina adhesiva descrita anteriormente también se puede proporcionar como capa intermedia si es necesario, tal como cuando la resistencia de adhesión entre las capas anteriores no es suficiente. Como resina adhesiva, se pueden usar EVA, EEA, EAA, poliolefinas modificadas con ácido (productos de reacción de una olefina, copolímero de la misma o similares con un ácido carboxílico insaturado tal como ácido maleico o ácido fumárico, un anhídrido de ácido, éster o sal metálica del mismo, p. ej., VLDPE modificado con ácido, LLDPE modificado con ácido, EVA modificado con ácido), y similares. Un ejemplo ventajoso es una resina de olefina modificada con un ácido tal como ácido maleico o anhídrido del mismo, o similares.

Además, la película multicapa termocontráctil de la presente invención comprende una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno como capas constituyentes obligatorias, pero si es necesario, se puede proporcionar una capa interna (F) para mejorar la capacidad aislante de humedad como capa adyacente a y en el interior de la capa de superficie interna (D). Como la capa interior (F), se puede usar uno o una mezcla de componentes seleccionados de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), copolímero de etileno-propileno (PP-Et), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno-ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno-ácido metacrílico (EMMA), copolímero de etileno-acrilato de metilo (EMA), copolímero de etileno-acrilato de etilo (EEA) y copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA).

En la configuración de capas anterior, pueden añadirse lubricantes orgánicos, lubricantes inorgánicos (agentes antibloqueantes) y/o agentes antiestáticos a cualquier capa. Los lubricantes orgánicos y/u inorgánicos están preferiblemente contenidos en, sobre todo, la capa de superficie interna (D) o en la capa de superficie exterior (A) para mejorar el deslizamiento de la película cuando se produce la película, la capacidad de formación de la bolsa durante el procesamiento secundario y la idoneidad para máquinas de envasado durante el llenado del contenido. De forma adicional, las superficies interiores y exteriores de la película se pueden empolverar con almidón de maíz o similares si es necesario.

Los ejemplos de lubricantes orgánicos que pueden usarse incluyen lubricantes con base de hidrocarburos, lubricantes con base de ácido graso, lubricantes con base de amida de ácido graso, lubricantes con base de éster, jabones de metal y similares. Los lubricantes orgánicos pueden estar en forma líquida o sólida. Entre estos lubricantes, los lubricantes con base de amida de ácido graso y los jabones de metal son preferidos por su miscibilidad con la resina de poliolefina. Un lubricante orgánico se usa preferiblemente en la proporción de 0,1 a 2 % en masa en las capas deseadas.

Los ejemplos de lubricantes inorgánicos (agentes antibloqueantes) que pueden usarse incluyen cargas inorgánicas conocidas agregadas a la resina para inhibir la adhesión de la película a sí misma, por ejemplo, talco, tierra de diatomeas, sílice, zeolita, carbonato de calcio, aluminosilicato, y similares. Por ejemplo, se prefieren sílice, aluminosilicato, zeolita, y similares de los puntos de vista del índice de refracción y la dispersabilidad. La mediana del tamaño de partículas promedio en volumen D50 del lubricante inorgánico medido por en un contador Coulter es preferiblemente de 0,5 a 10 μm , y más preferiblemente de 1 a 7 μm . Para un lubricante inorgánico que tiene este tamaño de partícula promedio, es aún más preferiblemente cortar la parte de partículas mayores de 10 μm . Un lubricante inorgánico se usa preferiblemente en la proporción de 0,05 a 2 % en masa y especialmente preferiblemente de 0,1 a 1 % en masa en las capas deseadas.

El lubricante orgánico o inorgánico se añade preferiblemente a la fase de resina deseada de las resinas que constituyen la capa deseada o una resina miscible con la misma, como mezcla maestra que contiene el lubricante en una concentración de, por ejemplo, de 1 a 10 % en masa.

Como agente antiestático, se utiliza preferiblemente un tensioactivo. Como tensioactivos, se puede utilizar un tensioactivo aniónico, tensioactivo catiónico, tensioactivo no iónico, tensioactivo anfótero, o una mezcla de los mismos. Un agente antiestático puede añadirse según necesidad en una proporción de 0,05 a 2 % en masa con respecto a la resina de la capa a la que se añade.

En la película multicapa termocontráctil de la presente invención, las capas anteriores se estratifican, y el espesor final conseguido mediante estiramiento y relajación es de 10 a 200 μm , preferiblemente de 15 a 150 μm , y más preferiblemente de 20 a 150 μm .

Más específicamente, la capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor tiene preferiblemente de 0,5 a 25 μm , especialmente 1 a 15 μm ; la capa intermedia (B) que comprende resina con base de poliamida tiene de 3 a 50 μm , preferiblemente de 4 a 45 μm , en un intervalo tal que la proporción relativa al espesor total anterior se mantiene; la capa de barrera para gases (C) tiene, por ejemplo, de 1 a 30 μm , preferiblemente de 2 a 15 μm ; la capa de superficie interna (D) que comprende copolímero con base de etileno está en el intervalo de 1 a 150 μm , preferiblemente de 10 a 150 μm ; y, cuando una capa interior (F) se proporciona adyacente a la capa de superficie interna (D), su espesor es de 5 a 100 μm (de 10 a 150 μm como total que incluye la capa de superficie interna (D)). Cuando el espesor de la capa de superficie interna (D) es menor de 10 μm , la resistencia de sellado tiende a no ser satisfactoria, e incluso si se proporciona una capa interior (F), cuando el espesor de la capa de superficie

interna (D) es menor de 1 μm , se puede fundir y fluir cuando se realiza el termosellado, y es posible que se pierda la capacidad de sellado. Por otro lado, cuando el espesor de la capa de superficie interna (D) (o el espesor total que incluye la capa interna (F)) es mayor de 150 μm , la capacidad de estiramiento puede ser deficiente.

5 Se puede proporcionar una pluralidad de capas de resina adhesiva, pero el espesor de cada una es preferiblemente de 0,5 a 5 μm .

La película multicapa termocontráctil de la presente invención se puede producir por el método de dilatación, pero más preferiblemente se produce de la siguiente forma por el método de inflado.

10 Una película multicapa tubular se forma por coextrusión de al menos tres tipos de resina termoplástica fundida en forma tubular desde diversos extrusores que se corresponden con el número de tipos de resina estratificada (al menos tres) que constituyen la película multicapa, para formar un cuerpo tubular que tiene una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida, una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno y, dependiendo del caso, que contiene además una capa de barrera para gases (C) y/o una capa interna (F); enfriar con agua el cuerpo tubular pero no más que el punto de fusión de la resina primaria contenida en cada una de las capas; recalentar el cuerpo tubular utilizando agua caliente de 75 a 90 $^{\circ}\text{C}$; estirar el cuerpo tubular de 250 % a 400 % en dirección vertical y en dirección perimetral mientras se estira en dirección vertical a la vez que se introduce fluido dentro del cuerpo tubular, para formar una película tubular estirada biaxialmente; realizar el tratamiento térmico de relajación usando vapor o agua caliente de 60 a 98 $^{\circ}\text{C}$ desde la cara más próxima a la capa de superficie exterior (A) de un cuerpo tubular que se reformó por plegado de la película tubular estirada biaxialmente e inserción de fluido en su interior de forma que las respectivas relaciones de relajación en dirección vertical y en dirección perimetral son de 2 a 25 %; y después enfriar. La película multicapa termocontráctil tubular formada de esta manera se corresponde a la película multicapa termocontráctil de la presente invención y puede usarse sin alterar como un material para el envasado automatizado de productos cárnicos, pero puede prepararse como material de envasado en forma de una película plana larga para envasado automatizado al cortarlo con anticipación a lo largo de la dirección de la máquina, o por cortado, se puede preparar como materiales de envasado en forma de saco o de bolsa cilíndricos de los cuales un extremo se ha contraído y presellado.

30 Más específicamente, en la Fig. 1, la película multicapa termocontráctil tubular descrita anteriormente se produce mediante, por ejemplo, el siguiente método usando el método de inflado.

35 Un tubo (parisón) 3 que contiene una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina con base de poliéster, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida, y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno se coextruye a través de una boquilla anular 2 desde un número de extrusores (solo se ilustra un extrusor) correspondiente al número de tipos de resinas estratificadas que constituyen la película multicapa, y se captura mediante rodillos tensores 5 mientras se enfría en un baño de agua 4 a una temperatura no superior al punto de fusión de la resina primaria contenida en cada una de las capas, y preferiblemente a un valor no superior a 40 $^{\circ}\text{C}$. A continuación, la película tubular 3 capturada se introduce en un baño de agua caliente 6 que tiene una temperatura de, por ejemplo, de 75 a 90 $^{\circ}\text{C}$, mientras que un agente antiaglomerante tipificado por el aceite de soja o similar se incluye en caso necesario. La película 3b tubular caliente después se arrastra hacia arriba, y se conforma un tubo 3c en forma de burbuja mediante aire fluido introducido entre un par de rodillos tensores 7 y 8.

45 Mientras se enfría con un anillo de aire 9 a una temperatura de 10 a 20 $^{\circ}\text{C}$, se estira simultáneamente en forma biaxial en la dirección vertical (MD) y la dirección perimetral (TD) en una relación de estiramiento de 250 a 400 %, preferiblemente de 280 a 400 %.

50 A continuación, la película tubular 3d tras el estiramiento se arrastra hacia abajo, y se vuelve a formar un tubo 3e en forma de burbuja mediante aire fluido introducido entre un par de rodillos tensores 10 y 11, y a continuación se mantiene dentro de un tubo 12 de tratamiento térmico. A continuación, se sopla vapor (o se pulveriza agua caliente) desde las boquillas 13 del tubo 12 de tratamiento térmico, y la película tubular 3e tras el estiramiento biaxial se trata térmicamente durante de 1 a 20 segundos, preferiblemente de 1,5 a 10 segundos, de 60 a 98 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 60 a 80 $^{\circ}\text{C}$, para relajar (contraer) la película tubular 3e en 2 al 25 % en cada una de la dirección vertical (MD) y dirección transversal (TD), y preferiblemente en 5 a 15 % en cada dirección. La película tubular 3f después del tratamiento térmico corresponde a la película multicapa termocontráctil de la presente invención, y se enrolla sobre un rodillo 14 de devanado.

60 La película se puede irradiar por un método conocido antes o después del estiramiento en el método de producción de la película multicapa termocontráctil descrito anteriormente.

La película multicapa termocontráctil de la presente invención producida de la manera anterior se caracteriza porque la resistencia de adhesión entre capas de superficie interna después de tratamiento con agua caliente a 80 $^{\circ}\text{C}$ es de 0,1 a 3,5 N/15 mm. Cuando la resistencia de la autosoldadura es menos de 0,1 N/15 mm, la resistencia de adhesión es insatisfactoria, y se despegará fácilmente con un ligero impacto en el envase, y el líquido del contenido se separa, lo que da como resultado un aspecto deficiente. Por otra parte, cuando supera 3,5 N/15 mm, la resistencia a la adhesión es alta y el fácil despegado es deficiente.

La resistencia de autosoldadura es preferiblemente de 0,5 a 3 N/15 mm, y más preferiblemente de 1 a 3 N/15 mm. Adicionalmente, las características preferidas de la película multicapa termocontráctil de la presente invención es una relación de acortamiento en agua caliente a 80 °C no inferior a 20 % y más preferiblemente no inferior a 25 % en cada una de MD y TD, e incluso más preferiblemente no menos de 25 % en la MD y no menos de 30 % en la TD, empañamiento no superior a 10 %, brillo no inferior a 100 %, permeabilidad al oxígeno (23 °C, 80 % HR) no mayor de 100 cm³/m²/24 h-atm, y permeabilidad a la humedad (40 °C, 90 % HR) no mayor de 40 g/m²/24 h.

La película multicapa termocontráctil obtenida de la presente invención, como se ilustra en la Fig. 2 (vista en planta) como ejemplo, tiene la forma de una bolsa 20 de envasado cilíndrica hueca en la que una parte precintada 15 está formada en un extremo 20a, y el otro extremo 20b está abierto. Como se ilustra en la Fig. 3, un producto cárnico 16 tal como carne fresca se introduce en la bolsa 20 de envasado desde el lado del extremo abierto 20b, y una parte precintada 17 se forma en el lado del extremo 20b mientras se extrae el aire, para envasar al vacío el producto cárnico 16. A continuación, con un tratamiento térmico de sumergir en o ducha con, por ejemplo, agua caliente a 80 °C (generalmente de 75 a 85 °C) durante aproximadamente 3 segundos (generalmente de 1 a 20 segundos), durante aproximadamente 3 segundos (generalmente de 1 a 20 segundos), la película que forma la bolsa 20 de envasado se contrae térmicamente y, simultáneamente, las capas de la superficie interna de la película que rodean el producto cárnico, incluida la región intermedia A entre la parte precintada 17 y el producto cárnico 16, se funden (autoadhieren) entre sí, dando como resultado un producto 30 cárnico envasado. En el producto 30 cárnico envasado así conformado, como se ilustra en el esbozo de la Fig. 3, no se filtra líquido alrededor de la periferia incluso después de que el envase al vacío que contiene 1,5 kg de redondo de ternera en un material en forma de bolsa que mide, por ejemplo, aproximadamente 25 cm x 35 cm se refrigera durante aproximadamente un mes a una temperatura baja de 0 °C. Por el contrario, con un producto 30A cárnico envasado formado análogamente mediante envasado al vacío y termocontracción pero que utiliza una bolsa de envasado que comprende una película multicapa termocontráctil que carece de autosoldabilidad de las capas interiores, como se ilustra en el esbozo de la Fig. 4, se filtra líquido alrededor del producto cárnico 16 y forma charcos de líquido 18 cuando se refrigera de forma similar durante aproximadamente un mes a 0 °C.

Un consumidor que ha adquirido el producto 30 cárnico obtenido de la manera anterior puede extraer el producto 16 cárnico de la bolsa de envasado cortando una muesca C con un cuchillo o similar en cualquier posición en la región intermedia A entre el producto 16 cárnico y la parte precintada 17, como se ilustra en la Fig. 3 y después separar el lado de la parte precintada 17, despegando fácilmente la parte autosoldada de la región intermedia A del extremo abierto restante con dos dedos.

Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle a continuación en la memoria basándose en ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Nótese que los métodos para medir las propiedades físicas enumeradas en la memoria descriptiva de la presente solicitud son los siguientes.

Medición del punto de fusión y de la relación entre las entalpías de fusión del cristal

El punto de fusión (T_m) se midió por DSC (calorímetro de barrido diferencial) según la norma JIS K7121. Para determinar la relación entre las entalpías de fusión del cristal, se determinó una curva DSC para la resina de muestra por calentamiento a 200 °C según la norma JIS K7121. A continuación, se determinó la totalidad de la entalpía de fusión del cristal basándose en el área del pico en el intervalo de temperatura desde el inicio hasta el final de la fusión. La entalpía de fusión del cristal a una temperatura especificada (80 °C) y menor se determinó por cálculo a partir del área de dicha parte basándose en los resultados de calcular la totalidad de la entalpía de fusión del cristal. A continuación, la relación entre las entalpías de fusión del cristal se determinó mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Relación entre las entalpías de fusión del cristal (\%)} = (\text{valor de la entalpía de fusión del cristal a la temperatura especificada (80 °C) e inferior}) / (\text{valor total de la entalpía de fusión del cristal}) \times 100$$

Relación de contracción en agua caliente

La relación de contracción en agua caliente de la película multicapa termocontráctil se midió con el siguiente método según la norma ASTM D 2732. Específicamente, una muestra con marcas impresas separadas 10 cm entre sí en la MD (dirección vertical) y en la TD (dirección transversal) de la película multicapa termocontráctil se sumergió durante 10 segundos en agua caliente a 80 °C y después se retiró. Se enfrió inmediatamente con agua a temperatura ambiente y, después, se midió la distancia entre las marcas. El valor medido se restó de 10 cm, y la relación entre el valor obtenido dividido por 10 cm se tomó como la relación de contracción en agua caliente (unidades: %) mostrada en porcentaje para la TD y para la MD (valor promedio de n = 5 muestras). Desde el punto de vista del aspecto, la transparencia, y la capacidad de almacenamiento del producto cárnico envasado al vacío, la relación de contracción en agua caliente es preferiblemente no inferior a 20 % y más preferiblemente no inferior a 25 % en la MD y la TD, y especialmente preferiblemente, no es inferior a 25 % en la MD y no inferior a 30 % en la TD.

Densidad y punto de fusión

La densidad de los materiales de resina se midió según la norma ASTM D1505, y el punto de fusión se midió según la norma JIS K7121.

5

MFR

La MFR de los materiales de resina se midió a 190 °C con una carga de 21,18 N usando un indexador de masa fundida fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., según la norma ASTM D1238.

10

Empañamiento

La transparencia de la película multicapa termocontráctil se midió como empañamiento (unidades: %) usando un nefelómetro NDH-2000 fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., según la norma JIS K7105 (valor promedio de n = 5 muestras). Para mejorar la transparencia del producto cárnico envasado, se prefiere que el empañamiento no sea mayor de 10 %.

15

Brillo

Para el brillo (unidades: %) de la porción de superficie del rodillo de la película multicapa termocontráctil, el brillo sobre una superficie del rodillo se midió para la TD y para la MD usando un medidor de brillo VG 2000 fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., con el ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión de la luz fijados en 60°, según la norma JIS k8741 (valor promedio de n=5 muestras). Para mejorar el aspecto del producto cárnico envasado, se prefiere que el brillo no sea menor de 100 %.

20

Resistencia de sellado

Para medir la resistencia de sellado de la película multicapa termocontráctil, se creó una muestra mediante sellado por impulso en las siguientes condiciones utilizando una envasadora al vacío (Multivac AGW). Tiempo de sellado: 2 segundos; presión de sellado: 1 kg/cm²; anchura de la barra de sellado: 1 mm; temperatura de sellado: 160 ± 2 °C

30

A continuación, después de dejar reposar la muestra (humidificada) durante 1 día en una atmósfera a 23 °C y 50 % HR, la parte precintada por impulso de la muestra se midió por el método descrito a continuación. El valor medido se expresó como el valor promedio de n = 5 muestras. Para mejorar la resistencia global del producto envasado al vacío, la resistencia de sellado es preferiblemente no inferior a 15 N/15 mm, y esta resistencia de sellado se garantiza preferiblemente incluso en un sellado rápido.

35

- Dispositivo de medición: Modulómetro Tensilon RTM-100 fabricado por Orientec Co., Ltd.
- Distancia entre pinzas: 20 mm
- Velocidad de las pinzas: 300 mm/min
- Anchura de la muestra: 15 mm
- Temperatura: 23 °C
- Humedad: HR 50 %

40

Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno de la película multicapa termocontráctil se midió a 23 °C y humedad relativa (RH) 80 % usando el OX-TRAN modelo 2/20 fabricado por Modern Controls, Inc., según la norma ASTM D3985. Las unidades son cm³/24 h/atm. Desde el punto de vista de prevención de la degradación del contenido, la permeabilidad al oxígeno es preferiblemente no mayor de 100 cm³/24 h/atm.

50

Permeabilidad a la humedad

La permeabilidad a la humedad de la película multicapa termocontráctil se midió a 40 °C y humedad relativa 90 % usando el PERMATRAN modelo W3/31 fabricado por Modern Controls, Inc., según la norma ASTM F1249. Las unidades son g/m²/24 h. Desde el punto de vista de prevenir la merma del contenido, la permeabilidad a la humedad es preferiblemente no mayor de 40 g/m²/24 h.

55

Capacidad de estiramiento

La capacidad de estiramiento se evaluó según los siguientes criterios basados en la estabilidad de una burbuja estirada formada por el método de inflado.

60

A: La película se puede producir por inflado, y la burbuja estirada casi no fluctúa.

B: La película puede producirse por inflado, pero la burbuja estirada fluctúa y carece de estabilidad, y hay arrugas en la película.

65

C: La película no se puede producir por inflado.

Procesabilidad de la conformación en bolsa

5 La procesabilidad de la conformación en bolsa de la película multicapa termocontráctil (anchura plegada 350 mm) se evaluó según los siguientes criterios mediante la formación de una bolsa (anchura 350 mm, longitud 500 mm) de la película multicapa termocontráctil utilizando un formador de bolsas modelo BM37 fabricado por Kureha Corp.

Criterios de evaluación de la procesabilidad de la conformación en bolsa

- 10 A: En la operación continua durante 8 horas, la bolsa producida se alimentó correctamente a la etapa posterior y no se generaron arrugas en la bolsa durante la producción.
B: Se observó la generación de arrugas en la bolsa durante la producción, pero la bolsa producida se alimentó a la etapa posterior.
15 C: La bolsa producida quedó atrapada cerca de la parte de sellado del formador de bolsas, y la operación continua fue difícil.

Capacidad de apertura de la bolsa

20 La capacidad de apertura de la bolsa de película multicapa termocontráctil se evaluó según los siguientes criterios mediante la producción de una bolsa sellada por un extremo y abierta por el otro extremo de la película multicapa termocontráctil usando un formador de bolsas modelo BM37 fabricado por Kureha Corp.

Criterios de evaluación de la capacidad de abertura de la bolsa

- 25 A: Cuando la bolsa se colocó sobre una superficie horizontal y el lado superior de la abertura de la bolsa se levantó, se abrió todo el lado interior de la bolsa.
B: Cuando la bolsa se colocó sobre una superficie horizontal y el lado superior de la abertura de la bolsa se levantó, una parte del lado interior de la bolsa quedó adherido.
30 C: Cuando la bolsa se colocó sobre una superficie horizontal y el lado superior de la abertura de la bolsa se levantó, la práctica totalidad del lado interior de la bolsa quedó adherido.

Autosoldabilidad

35 1. Medición de la resistencia de adhesión del lado interior (autosoldabilidad)

Como muestra, se produjo una bolsa que medía 200 mm de anchura x 250 mm de longitud sellada por tres lados con sellado por impulso, y como artículo a envasar, se introdujo en la bolsa carne fresca (aproximadamente 600 g) que medía aproximadamente 80 mm de anchura, 80 mm de espesor, y 100 mm de longitud, y se obtuvo un envase al vacío utilizando una envasadora al vacío (Multivac AGW). El envase obtenido se sumergió durante 40 aproximadamente 3 segundos en agua caliente a 80 °C para termocontraerlo y a continuación se enfrió inmediatamente con agua fría, y se obtuvo una muestra para medición de la resistencia de adhesión.

Después, la muestra obtenida se dejó reposar (humidificada) durante 1 día en una atmósfera a 23 °C y 50 % HR, se midió la resistencia de adhesión entre los lados interiores de los bordes de la muestra (resistencia de autosoldadura) según el método descrito a continuación. El valor medido se expresó como el valor promedio de n = 5 muestras.

- Dispositivo de medición: Modulómetro Tensilon RTM-100 fabricado por Orientec Co., Ltd.
- Distancia entre pinzas: 20 mm
- Velocidad de las pinzas: 300 mm/min
- Anchura de la muestra: 15 mm
- 50 • Temperatura: 23 °C
- Humedad: HR 50 %

Despegado fácil

55 En el punto 1 anterior, el borde (parte autosoldada) del envase se cortó con un cuchillo después de refrigeración a 5° de uso, la porción cortada se abrió a mano y se determinó si el contenido se retiraba fácilmente según el siguiente criterio.

- A: La parte de adhesión entre las capas de superficie interna del borde del envase se podían despegar fácilmente con la mano y se retiraba el contenido.
60 C: La parte de adhesión entre las capas de superficie interna del borde del envase no se podían despegar fácilmente con la mano.
D: No se formó una parte de adhesión entre capas de superficie interna del borde del envase, se produjo despegado (deslaminación), y el líquido fluyó, lo que da como resultado una apariencia deficiente.

65 Productibilidad de la película

La productibilidad de la película se evaluó según los siguientes criterios basados en la estabilidad de una burbuja estirada formada por el método de inflado.

A: La película se puede producir por inflado, y la burbuja estirada casi no fluctúa.

5 B: La película puede producirse por inflado, pero la burbuja estirada fluctúa y carece de estabilidad, y hay arrugas en la película.

C: La película no se puede producir por inflado.

10 Los nombres, sumarios, nombres de producto, características y similares de los materiales de resina utilizados en los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos que se proporcionan a continuación son los siguientes.

- Ny-A: Copolímero de nailon 6-66; "Amilan CM6241F" fabricado por Toray Industries, Inc. Densidad: 1,13 g/cm³, punto de fusión: 190 °C
- Ny-B: Copolímero de nailon amorfo 6I-6T; "Grivory G21" fabricado por EMS-Chemie Japan, Ltd. Densidad: 15 1,18 g/cm³, temperatura de transición vítrea: 125 °C
- Ny-C: Polímero de nailon 6; "UBE Nylon n.º 1030B" fabricado por Ube Industries, Ltd. Punto de fusión: 220 °C
- NY-1: Mezcla de 80 % en masa de Ny-A + 20 % en masa de Ny-B
- NY-2: Mezcla de 70 % en masa de Ny-A + 30 % en masa de Ny-B
- NY-3: Mezcla de 65 % en masa de Ny-C + 35 % en masa de Ny-B
- 20 • co-PET: Copolímero de tereftalato-isoftalato de etileno (ácido tereftálico: 88 % mol, ácido isoftálico: 12 % en moles); "Bellpet IFG-8L" fabricado por Bell Polyester Products, Inc. Densidad: 1,395 g/cm³, punto de fusión: 228 °C, viscosidad: 0,8
- EVOH: Copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado (contenido de acetato de vinilo: 48 %); "EVAL G156B" fabricado por Kuraray Co., Ltd. Punto de fusión: 160 °C, MRF: 6,4 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N)
- 25 • PVDC: Copolímero de cloruro de vinilideno-cloruro de vinilo; "Krehalon FB-9" fabricado por Kureha Corp.
- EVA-A: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 12 % en masa); "Escorene Ultra, FL 00212" fabricado por ExxonMobil Chemical Company. Densidad: 0,934 g/cm³, MFR: 2,5 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 93 °C
- EVA-B: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 10 % en masa); "Ultracene 540" fabricado por Tosoh Corp. Densidad: 0,929 g/cm³, MFR: 3,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 96 °C
- 30 • EVA-C: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 7,5 % en masa); "NUC-8430" fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd. Densidad: 0,93 g/cm³, MFR: 2,3 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 100 °C
- EVA-D: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 15 % en masa); "Ultracene 626" fabricado por Tosoh Corp. Densidad: 0,936 g/cm³, MFR: 3,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 90 °C
- 35 • EVA-E: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 18 % en masa); "Escorene Ultra, FL 00218" fabricado por Exxon Mobil Chemical Company. Densidad: 0,940 g/cm³, MFR: 1,7 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 86 °C
- EVA-F: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo: 25 % en masa); "Ultracene 640" fabricado por Tosoh Corp. Densidad: 0,948 g/cm³, MFR: 2,8 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 78 °C
- 40 • EEA-1: Copolímero de etileno-acrilato de etilo (contenido de EA: 20 % en peso); "Rexpearl EEA A4200" fabricado por Japan Polyethylene Corp. MFR: 5,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 96 °C
- EEA-2: Copolímero de etileno-acrilato de etilo; "DPDJ-6182" fabricado por Nippon Unicar Co., Ltd.
- 45 • EMA: Copolímero de etileno-metacrilato (contenido de MA: 18 % en peso); "Elvaloy AC 1218" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. Densidad: 0,940 g/cm³, MFR: 2,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 94 °C
- EAA: Copolímero de etileno-ácido acrílico (contenido AA: 9,7 % en peso); "Primacor 1410" fabricado por The Dow Chemical Company. Densidad: 0,938 g/cm³, MFR: 1,5 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 97,8 °C
- 50 • EMAA: Copolímero de etileno-ácido metacrílico (contenido de MAA: 12 % en peso); "Nucrel N1207C" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. Densidad: 0,940 g/cm³, MFR: 7 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 96 °C
- VL-1: Polietileno de muy baja densidad (copolímero de etileno- α -olefina); "Moretec V-0398CN" fabricado por Prime Polymer Co., Ltd. Densidad: 0,907 g/cm³, punto de fusión: 117 °C, MRF: 3,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N)
- 55 • VL-2: Polietileno de muy baja densidad; densidad: 0,908 g/cm³, punto de fusión: 119 °C, MRF: 3,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N)
- SSC-VLDPE: Polietileno de muy baja densidad (copolímero de etileno- α -olefina); densidad: 0,902 g/cm³, punto de fusión: 100 °C, MRF: 3,0 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N)
- IO-1: Ionómero; "Himilan 1650" fabricado por DuPont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. Densidad: 0,950 g/cm³, MFR: 1,5 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), punto de fusión: 96 °C; Zn ionizado
- 60 • IO-2: Ionómero; Densidad: 0,94 g/cm³, punto de fusión: 90 °C, MFR: 3,1 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N), grado de ionización Na: 8 %
- M-PO: Polietileno de muy baja densidad modificado con ácido carboxílico insaturado; "Admer SF730" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc. Densidad: 0,902 g/cm³, punto de fusión: 119 °C, MFR: 2,7 g/10 min (190 °F), carga: 21,18 N)
- 65 Además, los nombres y sumarios de los lubricantes usados en las capas interior y exterior de la película estratificada de los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos que se proporcionan a continuación son los siguientes.

- LUB-1: Mezcla maestra de lubricante inorgánico: base co-PET base, que contiene 2,5 % en masa de SiO₂
- LUB-2: Mezcla maestra de lubricante inorgánico y lubricante orgánico: base de polietileno (VLDPE), que contiene 4 % en masa de SiO₂ y 2 % en masa de erucamida

5 (Ejemplo de trabajo 1)

Preparación de la película multicapa termocontráctil

10 Se preparó una película multicapa termocontráctil que tenía una configuración de seis capas usando los siguientes cinco tipos de material de resina (1) a (5).

- (1) Capa de superficie exterior (A): Mezcla de 92 % en masa del co-PET anterior, 8 % en masa de LUB-1
 (2) Capa intermedia (B): El anterior Ny-1
 (3) Capa de barrera para gases (C): El anterior EVOH
 (4) Capa de superficie interna (D): Mezcla de 90 % en masa del EVA anterior, 10 % en masa de LUB-2
 15 (5) Capa de adhesión (E): El anterior M-PO

20 Una película multicapa termocontráctil de seis capas que tenía la configuración de capas (A)/(E)/(B)/(C)/(E)/(D) (relación de espesor: 2/1,5/12/4/1,5/19) se produjo por el siguiente método de coextrusión usando los anteriores cinco tipos de material de resina ((A) a (E)) de (1) a (5) anterior. Específicamente, los cinco tipos de material de resina (1) a (5) se suministraron individualmente a cinco extrusores respectivos, y después de amasado con fusión de cada uno a una temperatura de resina de 180 a 240 °C, los materiales de resina fundidos se suministraron simultáneamente a una boquilla anular de coextrusión para dar como resultado las seis capas anteriores en el orden desde la cara exterior en la relación de espesor prescrita, y se coextruyó un tubo con las seis capas dentro de la boquilla. El tubo se inactivó en un baño de agua de 10 a 18 °C, y se obtuvo un tubo plano que tenía una anchura plana de 136 mm y un espesor de 325 µm. A continuación, el tubo plano se hizo pasar a través de un baño de agua caliente a 88 °C, y a continuación se inyectó aire en el tubo con forma de tubo, y simultáneamente se estiró biaxialmente con una relación de estiramiento de 290 % en la dirección vertical (MD) y 310 % en la dirección transversal (TD) por el método de inflado mientras se enfriaba con un anillo de aire de 15 a 20 °C a una temperatura de 15 a 20 °C. Después, la película estirada biaxialmente se introdujo en una conducción de tratamiento térmico de 2 m de longitud y se calentó a 70 °C en forma de tubo con vapor soplado desde boquillas de vapor, y mediante tratamiento térmico durante 2 segundos con relajación del tubo un 5 % en dirección vertical y un 5 % en dirección transversal, se obtuvo una película multicapa termocontráctil que tiene una anchura plegada de 400 mm y un espesor de 40 µm. La configuración de la capa (composición y espesor de la capa) de la película multicapa termocontráctil obtenida se resume en la Tabla 1 junto el resto de ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos descritos a continuación.

35 Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados de la medición de la relación entre las entalpías de fusión del cristal para la resina de la capa de superficie interna, así como los resultados de medición y evaluación de empañamiento, brillo, relación de contracción en agua caliente, permeabilidad al oxígeno, permeabilidad a la humedad, productibilidad de la película, procesabilidad de la conformación en bolsa, apertura de la bolsa, idoneidad del envasado de tipo almohadilla y capacidad de autosoldabilidad de la película multicapa termocontráctil, junto con las de otros ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos descritos más adelante.

40 (Ejemplo de trabajo 2)

45 Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A (contenido de acetato de vinilo: 12 %) de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EVA-B (contenido de acetato de vinilo: 10 %, punto de fusión: 96 °C).

(Ejemplo de trabajo 3)

50 Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EVA-C (contenido de acetato de vinilo: 7,5 %, punto de fusión: 100 °C), y la Ny-1 de la capa intermedia (B) se cambió a Ny-2.

55 (Ejemplo comparativo 4)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por IO-1 (punto de fusión: 96 °C).

(Ejemplo comparativo 5)

60 Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EEA-1 (punto de fusión: 96 °C).

(Ejemplo comparativo 6)

65

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EMA (punto de fusión: 94 °C).

(Ejemplo de trabajo 7)

5 Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que la configuración de espesor de la resina del Ejemplo de trabajo 1 se cambió como se muestra en la Tabla 2 y el espesor total fue de 50 µm.

10 (Ejemplo de trabajo 8)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que la configuración de espesor de la resina del Ejemplo de trabajo 1 se cambió como se muestra en la Tabla 1, el espesor total fue de 70 µm. y el Ny-1 de la capa intermedia (B) se sustituyó por Ny-3.

15 (Ejemplo de trabajo 9)

VL-1 como capa interior (F) se insertó entre la capa de adhesión (E) y la capa de superficie interna (D) en la configuración de capas del Ejemplo de trabajo 1, y se obtuvo una película multicapa termocontráctil que tenía una configuración de siete capas y que tenía la relación de espesor mostrada en la Tabla 1.

20 (Ejemplo comparativo 10)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EAA (punto de fusión: 97,8 °C).

25 (Ejemplo comparativo 11)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EMAA (punto de fusión: 96 °C).

30 (Ejemplo comparativo 1)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 3 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por VL-1 (punto de fusión: 117 °C).

35 (Ejemplo comparativo 2)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EVA-D (contenido de acetato de vinilo: 15 %, punto de fusión: 90 °C).

40 (Ejemplo comparativo 3)

Se obtuvo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EVA-E (contenido de acetato de vinilo: 18 %, punto de fusión: 86 °C).

45 (Ejemplo comparativo 4)

Se intentó producir una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que el EVA-A de la capa de superficie interna (D) se sustituyó por EVA-F (contenido de acetato de vinilo: 25 %, punto de fusión: 78 °C), pero cuando el parison plano se calentó con agua caliente a 88 °C, las superficies interiores del parison se fusionaron entre sí sin ninguna abertura, y no se envió a la etapa de estiramiento.

50 (Ejemplo comparativo 5)

55 Según el Ejemplo de trabajo 1 del documento de patente 1, se produjo una configuración de siete capas de SSC-VLDPE/EVA-A/EEA-2/PVDC/EEA-2/EVA-B/IO-2 desde el lado de la capa exterior de la película como se muestra en la Tabla 2 (en donde el EVA-A contenía 0,2 % en masa de erucamida y 0,2 % de éster de ácido bórico de monoglicérido y diglicérido de ácido esteárico, y el IO-2 contenía 2 % en masa de sílice y 0,38 % en masa de erucamida), en la que los espesores de las capas en la configuración de capas anterior fueron 3/22/1,5/7/1,5/15/10 µm (espesor total 60 µm) por el siguiente método de coextrusión. Específicamente, los seis tipos de material de resina mostrados en la Tabla 2 se suministraron individualmente a seis extrusores respectivos, y después de amasado con fusión de cada uno a una temperatura de resina de 180 a 200 °C, los materiales de resina fundidos se suministraron simultáneamente a una boquilla anular de coextrusión para dar como resultado las siete capas anteriores en el orden desde la cara exterior en la relación de espesor prescrita, y se coextruyó un tubo con las siete capas dentro de la boquilla. El tubo se inactivó en un baño de agua de 10 a

65

18 °C, y se obtuvo un tubo plano. A continuación, el tubo plano se sometió a irradiación con haz de electrones desde el exterior del tubo en un dispositivo de irradiación de haz de electrones con una tensión de aceleración de 300 KeV para dar como resultado una dosis de radiación de 80 kGy. A continuación, se hizo pasar a través de un baño de agua caliente a 82 °C, y a continuación se inyectó aire en el tubo con forma de tubo, y simultáneamente se estiró biaxialmente con una relación de estiramiento de 310 % en la dirección vertical (MD) y 300 % en la dirección transversal (TD) por el método de inflado mientras se enfriaba con un anillo de aire a una temperatura de 15 a 20 °C.

(Ejemplo comparativo 6)

Se produjo una película multicapa termocontráctil mediante coextrusión según el Ejemplo de trabajo 4 del Documento de patente 1. Específicamente, se produjo una película multicapa termocontráctil del mismo modo que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que los materiales de resina y la configuración de espesor se cambiaron como se muestra en la Tabla 2, en donde VL-2 se usó en la capa de superficie interna (D), se usó NY-A en la capa intermedia (B), y la configuración de capas de resina se cambió a (A)/(E)/(B)/(C)/(E)/(D) (relación de espesor: 2/1,5/7/5/1,5/21) (espesor total: 38 µm). Las condiciones de producción fueron las mismas que en el Ejemplo de trabajo 1 excepto que la temperatura del baño de agua caliente antes del estiramiento fue de 90 °C, la relación de estiramiento fue de 300 % en dirección vertical y 310 % en la dirección transversal, y en la etapa de tratamiento térmico posterior, se relajó 10 % en la dirección vertical y 10 % en la dirección transversal.

Se muestra un resumen de las configuraciones de las capas de las películas multicapa termocontráctiles según los ejemplos de trabajo y ejemplos comparativos en la Tabla 1, y se muestra un resumen de los resultados de la evaluación en las Tablas 2 y 3. Las composiciones de los Ejemplos de trabajo 4-6, 10 y 11 de las Tablas 1 y 2 son Ejemplos comparativos.

[Tabla 1-1]

	Configuración de capas de la película multicapa termocontráctil				
		Capa de superficie exterior (A)	Relación de masa	Capa de adhesión (E)	Capa intermedia (B)
Ejemplo de trabajo 1	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 2	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 3	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-2
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 4	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 5	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 6	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 7	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	15
Ejemplo de trabajo 8	Composición	co-PET LUB-1	92 8	M-PO	Ny-3
	Espesor (µm)				

ES 2 827 219 T3

	Espesor (µm)	3		2	20
Ejemplo de trabajo 9	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 10	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo de trabajo 11	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo comparativo 1	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo comparativo 2	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo comparativo 3	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo comparativo 4	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-1
	Espesor (µm)	2		1,5	12
Ejemplo comparativo 5	Composición	SSC- VLDPE	100	EVA-E	EEA-2
	Espesor (µm)	3		22	1,5
Ejemplo comparativo 6	Composición	co-PET LUB-1	98 2	M-PO	Ny-A
	Espesor (µm)	2		1,5	7

[Tabla I-II]

	Configuración de capas de la película multicapa termocontráctil						Espesor Total (µm)
		Capa de barrera para gases (C)	Capa de adhesión (E)	Capa interior (F)	Capa de superficie interna (D)	Relación de masa	
Ejemplo de trabajo 1	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-A LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 2	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-B LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 3	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-C LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		

ES 2 827 219 T3

Ejemplo de trabajo 4	Composición	EVOH	M-PO	-	IO-1 LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 5	Composición	EVOH	M-PO	-	EEA-1 LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 6	Composición	EVOH	M-PO	-	EMA LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 7	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-A LUB-2	90 10,0	50
	Espesor (µm)	8	1,5		22		
Ejemplo de trabajo 8	Composición	EVOH	M-PO		EVA-A LUB-2	90 10,0	70
	Espesor (µm)	4	2		39		
Ejemplo de trabajo 9	Composición	EVOH	M-PO	VL-1	EVA-A LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5	15	4		
Ejemplo de trabajo 10	Composición	EVOH	M-PO	-	EAA LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo de trabajo 11	Composición	EVOH	M-PO	-	EMAA LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo comparativo 1	Composición	EVOH	M-PO	-	VL-1 LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo comparativo 2	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-D LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo comparativo 3	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-E LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo comparativo 4	Composición	EVOH	M-PO	-	EVA-F LUB-2	90 10,0	40
	Espesor (µm)	4	1,5		19		
Ejemplo comparativo 5	Composición	PVDC	EEA-2	EVA-D	IO-2	100	60
	Espesor (µm)	7	1,5	15	10		
Ejemplo comparativo 6	Composición	EVOH	M-PO	-	VL-2 LUB-2	97 3,0	38
	Espesor (µm)	5	1,5		21		

ES 2 827 219 T3

[Tabla 2-I]

	Unidad	Ejemplo de trabajo 1	Ejemplo de trabajo 2	Ejemplo de trabajo 3	Ejemplo de trabajo 4	Ejemplo de trabajo 5	Ejemplo de trabajo 6
Espesor Total	µm	40	40	40	40	40	40
Resina de la capa de superficie interna (D)		EVA-A VAc 12 %	EVA-B VAc 10 %	EVA-C VAc 7,5 %	IO-1	EEA EA 20 %	EMA MA 18 %
Relación entre las entalpías de fusión del cristal de la resina de capa de superficie interna	%	41,1	38,2	28,2	35,0	48,7	53,8
Empañamiento	%	8	8	7	7	8	8
Brillo MD/TD	%	126/115	125/118	126/116	124/120	123/120	112/113
Relación de contracción en agua caliente (80 °C) MD/TD	%	29/32	28/31	25/27	28/32	29/33	29/33
Permeabilidad al oxígeno (23 °C, 80 % HR)	*1	23	23	22	23	23	23
Permeabilidad al oxígeno (40 °C, 90 % HR)	*2	33	32	32	31	34	34
Resistencia de sellado	N/15 mm	28	29	31	25	28	27
Productibilidad de la película		A	A	A	A	A	A
Procesabilidad de la conformación en bolsa		A	A	A	A	A	A
Capacidad de apertura de la bolsa		A	A	A	A	A	A
Capacidad de autosoldabilidad							
Fuerza de adhesión de la superficie interna	N/15 mm	1,8	1,5	1,1	1,5	2,5	3,3
Despegado fácil							
Determinación de despegado fácil		A	A	A	A	A	A

[Tabla 2-II]

	Unidad	Ejemplo de trabajo 7	Ejemplo de trabajo 8	Ejemplo de trabajo 9	Ejemplo de trabajo 10	Ejemplo de trabajo 11
Espesor Total	µm	50	70	40	40	40
Resina de la capa de superficie interna (D)		EVA-A VAc 12 %	EVA-A VAc 12 %	EVA-A VAc 12 %	EAA AA 9,7 %	EMAA MAA 12 %
Relación entre las entalpías de fusión del cristal de la resina de capa de superficie interna	%	41,1	41,1	41,1	27,2	35,1
Empañamiento	%	9	11	7	8	8
Brillo MD/TD	%	127/126	119/117	126/118	121/120	124/123
Relación de contracción en agua caliente (80 °C) MD/TD	%	29/32	25/28	29/33	29/32	28/32
Permeabilidad al oxígeno (23 °C, 80 % HR)	*1	12	17	23	22	23
Permeabilidad al oxígeno (40 °C, 90 % HR)	*2	30	23	33	32	31
Resistencia de sellado	N/15 mm	30	41	31	27	31
Productibilidad de la película		A	A	A	A	A
Procesabilidad de la conformación en bolsa		A	A	A	A	A
Capacidad de apertura de la bolsa		A	A	A	A	A

ES 2 827 219 T3

Capacidad de autosoldabilidad Fuerza de adhesión de la superficie interna	N/15 mm	1,8	2,0	1,7	0,9	1,6
Despegado fácil Determinación de despegado fácil		A	A	A	A	A

* 1 Unidades de la permeabilidad al oxígeno: cm³/m²/24 h/atm

* 2 Unidades de la permeabilidad a la humedad: g/m²/24 h

[Tabla 3-I]

	Unidad	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Espesor Total	µm	40	40	40
Resina de la capa de superficie interna (D)		VL-1	EVA-D VAc 15 %	EVA-E VAc 18 %
Relación entre las entalpías de fusión del cristal de la resina de capa de superficie interna	%	18,6	56,6	61,4
Empañamiento	%	8	7	8
Brillo MD/TD	%	122/121	110/109	105/106
Relación de contracción en agua caliente (80 °C) MD/TD	%	28/32	28/32	29/34
Permeabilidad al oxígeno (23 °C, 80 % HR)	*1	21	23	23
Permeabilidad al oxígeno (40 °C, 90 % HR)	*2	20	28	30
Resistencia de sellado	N/15 mm	30	29	27
Productibilidad de la película		A	A	A
Procesabilidad de la conformación en bolsa		A	A	A
Capacidad de apertura de la bolsa		A	A	A
Capacidad de autosoldabilidad Fuerza de adhesión de la superficie interna	N/15 mm	0	14	28
Despegado fácil Determinación de despegado fácil		D	C	C

[Tabla 3-II]

	Unidad	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Espesor Total	µm	40	60	38
Resina de la capa de superficie interna (D)		EVA-F VAc 25 %	IO-2	VL-2
Relación entre las entalpías de fusión del cristal de la resina de capa de superficie interna	%	86,7	39,0	18,5
Empañamiento	%	-	9	8
Brillo MD/TD	%	-	103/104	128/127
Relación de contracción en agua caliente (80 °C) MD/TD	%	-	49/50	17/19
Permeabilidad al oxígeno (23 °C, 80 % HR)	*1	-	25	21
Permeabilidad al oxígeno (40 °C, 90 % HR)	*2	-	10	18
Resistencia de sellado	N/15 mm	-	25	29
Productibilidad de la película		C	A	A

ES 2 827 219 T3

Procesabilidad de la conformación en bolsa	-	A	A
Capacidad de apertura de la bolsa	-	A	A
Capacidad de autosoldabilidad Fuerza de adhesión de la superficie interna N/15 mm	-	11	0
Despegado fácil Determinación de despegado fácil	-	C	D

* 1 Unidades de la permeabilidad al oxígeno: $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ h/atm}$

* 2 Unidades de la permeabilidad a la humedad: $\text{g}/\text{m}^2/24 \text{ h}$

Aplicabilidad Industrial

- 5 Como se desprende de la evaluación de los resultados mostrados en las Tablas 3 y 4, la presente invención proporciona una película multicapa termocontráctil con base de poliamida que tiene características óptimas para aplicaciones que principalmente requieren resistencia, lo que consigue un buen equilibrio entre autosoldabilidad y despegado fácil exigida en películas para el envasado de productos cárnicos, tales como carnes frescas y procesadas.
- 10 Además, la película multicapa termocontráctil anterior permite mejoras comprensivas, tales como proporcionar el brillo superficial y la idoneidad para la impresión o adhesión de etiquetas deseadas en aplicaciones de envasado de productos cárnicos, tales como carne fresca o carne procesada. La película multicapa termocontráctil puede permitir, además, mejoras tales como la capacidad termocontráctil, resistencia, resistencia térmica, moldeabilidad, idoneidad para diversos tipos de envasado, capacidad de barrera para gases, capacidad de barrera contra la humedad e
- 15 idoneidad de sellado rápido generalmente deseadas en películas para envasado de alimentos.

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa termocontráctil para su llenado con contenido, comprendiendo la película:
 - 5 una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor; una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida; y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno; una resistencia de adhesión entre las capas de superficie interna después del tratamiento con de agua caliente a 80 °C que es de 0,1 a 3,5 N/15 mm, cuando se mide en un modulómetro con 10 20 mm de distancia entre las pinzas, 300 mm/min de velocidad de las pinzas y 15 mm de anchura de la muestra a una temperatura de 23 °C y una humedad de 50 % HR; **caracterizada por que** la capa de superficie exterior (A) comprende una resina con base de poliéster, siendo la resina con base de poliéster un copolímero de poliéster que comprende un policondensado de ácido isoftálico y ácido tereftálico con etilenglicol, 15 y la capa de superficie interna (D) es un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido de acetato de vinilo de 6 a 12 % en masa y un punto de fusión medido en un calorímetro de barrido diferencial según la norma JIS K7121 de 90 a 100 °C.
- 20 2. La película multicapa termocontráctil según la reivindicación 1, en donde una capa de barrera de gas (C) que comprende una resina y que tiene capacidad de barrera de gases se inserta entre la capa de superficie exterior (A) y la capa de superficie interna (D).
- 25 3. La película multicapa termocontráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la capa intermedia (B) comprende una composición de resina de 60 a 95 % en masa de polímero de poliamida 6 o copolímero de poliamida 6-66, copolímero de poliamida 6-12 o copolímero de poliamida 6-66-12, y de 5 a 40 % en masa de copolímero de poliamida 6I-6T.
- 30 4. La película multicapa termocontráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la capa de barrera de gas (C) comprende un copolímero de etileno-alcohol vinílico.
- 35 5. La película multicapa termocontráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero con base de etileno que constituye la capa de superficie interna (D) tiene una relación de entalpía de fusión del cristal a una temperatura especificada de 80 °C medida en un calorímetro de barrido diferencial según la norma JIS K7121 y determinada por la fórmula (1) de 20 a 55 %; siendo la fórmula (1):

$$\text{relación entre las entalpías de fusión del cristal (\%)} = (\text{valor de la entalpía de fusión del cristal a la temperatura especificada (80 °C) e inferior}) / (\text{valor total de la entalpía de fusión del cristal}) \times 100.$$
- 40 6. La película multicapa termocontráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa de superficie interna (D) es una capa de sellado.
- 45 7. La película multicapa termocontráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la película multicapa termocontráctil es una película tubular, y la capa de superficie interna (D) es una capa más interna de la película tubular.
- 50 8. Un método para producir una película multicapa termocontráctil descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el método las etapas de: coextruir al menos tres tipos de resina termoplástica fundida en forma tubular a partir de un número de extrusores que se corresponde con el número de tipos de resina estratificada (al menos tres) que constituyen la película multicapa, para formar un cuerpo tubular que tiene una capa de superficie exterior (A) que comprende una resina termoplástica resistente al calor, una capa intermedia (B) que comprende una resina con base de poliamida, una capa intermedia barrera para gases (C) que comprende una resina barrera para gases, y una capa de superficie interna (D) que comprende un copolímero con base de etileno; 55 enfriar con agua el cuerpo tubular pero no más que el punto de fusión de una resina primaria contenida en cada una de las capas; recalentar el cuerpo tubular utilizando agua caliente de 75 a 90 °C; estirar el cuerpo tubular de 250 % a 400 % en una dirección vertical y una dirección perimetral mientras el cuerpo tubular se estira en dirección vertical a la vez que se introduce fluido dentro del cuerpo tubular, para formar una película tubular estirada biaxialmente; y 60 realizar el tratamiento de relajación térmica usando vapor de 60 a 98 °C o agua caliente desde la cara más próxima a la capa de superficie exterior (A) del cuerpo tubular estirado biaxialmente que se ha reformado introduciendo fluido dentro de la película plegada de forma que las respectivas relaciones de relajación en la dirección vertical y en la dirección perimetral sean de 2 a 25 %.

65
9. Un método para producir un producto cárnico fresco envasado, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 colocar un producto cárnico en una bolsa de envasado cilíndrica hueca que tiene una parte precintada en un extremo y un borde abierto en el otro extremo; comprendiendo la bolsa de envasado la película multicapa termocontráctil descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 mientras que se deja una región en exceso cerca del extremo abierto;
- 10 conformar una parte precintada en el borde abierto mientras se extrae el aire del interior de la bolsa, para realizar el envasado al vacío; y hacer que el agua caliente actúe sobre el envase al vacío para termocontraer la bolsa de envasado y adherir térmicamente (autosoldadura) las capas interiores de la película que conforman la región de exceso entre sí.
10. Un producto cárnico envasado formado por el método descrito en la reivindicación 9.
11. Un método para extraer un producto cárnico de un producto cárnico envasado, comprendiendo el método las etapas de:
- 15 después de haber almacenado congelado el producto cárnico envasado descrito en la reivindicación 10, formar una muesca en una región sobrante entre la región llena de producto cárnico y la parte precintada del extremo abierto;
- 20 despegar la parte sobrante autosoldada adyacente al producto cárnico; y extraer el producto cárnico.
12. Una bolsa de envasado, que comprende:
- 25 una película multicapa termocontráctil descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo la capa de superficie interna (D) una capa de sellado, y siendo la bolsa de envasado una bolsa de envasado cilíndrica hueca.

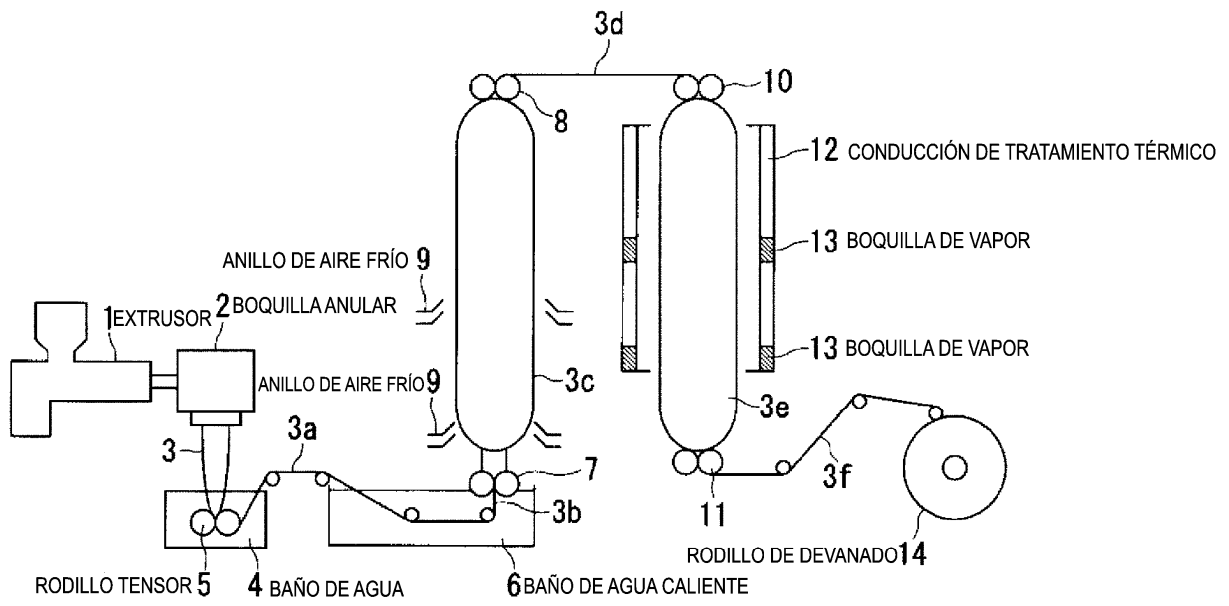


FIG. 1

20

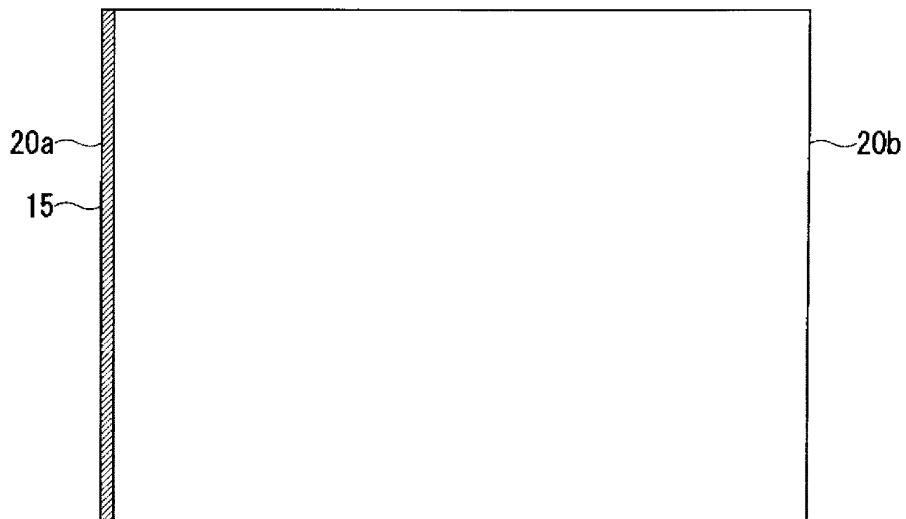


FIG. 2

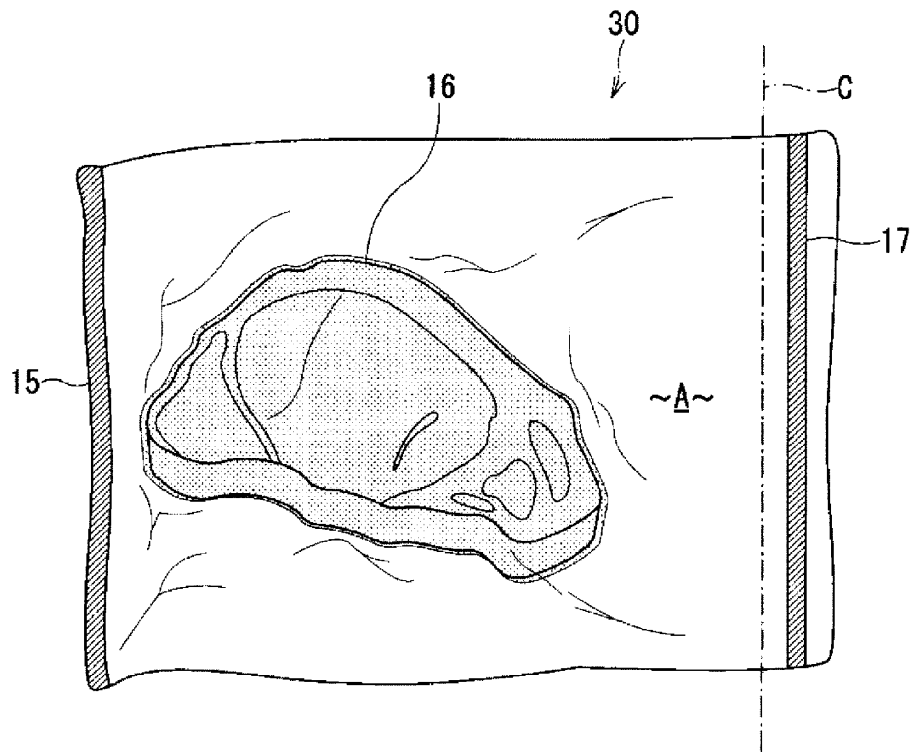


FIG. 3

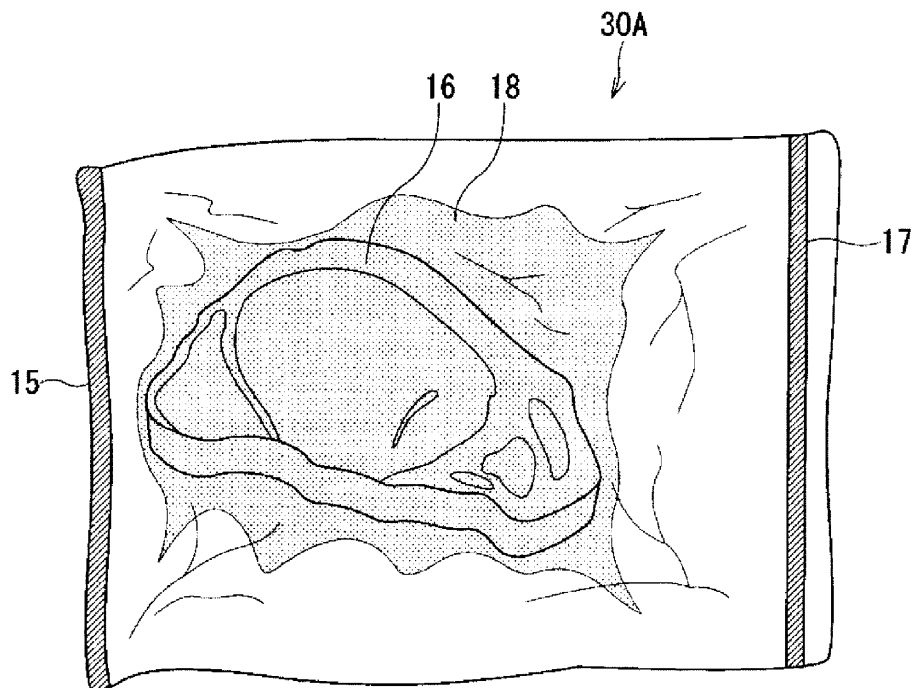


FIG. 4