

Película retráctil para termoformado y procedimiento para su fabricación

Esta invención se refiere a una película retráctil para el termoformado, basada en una película multicapa coextruida que ofrece buenas propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua y es idónea para el envasado de aves de corral y carne fresca o embutidos.

La mayor parte de los envases basados en polímeros utilizados hoy día para productos de consumo final pertenecen a los dos grupos de envases de termoformado y envasados al vacío con tratamiento retráctil. La ventaja del primer grupo consiste en una adaptación perfecta del envase al producto y su presentación atractiva mientras que la del segundo grupo se caracteriza por una mejor protección del producto por ejemplo gracias a la ausencia de aire en el envase y al hecho de que previene la salida de líquido del producto a cavidades dentro del envase. Desde hace algún tiempo, también se aplican películas o películas que presentan ambas propiedades, o sea que son termoformables a la vez que retráctiles.

Este tipo de envase se realiza a partir de una película de fondo termoformado para obtener una bandeja adaptada a la forma del producto en cuestión. Una vez llenada la bandeja con el producto, la bandeja se cubre con una película de tapa y se sella al vacío. Después de separar los salientes de la lámina, se sumerge el envasado en un baño caliente para que se adapte, en un proceso retráctil, precisamente a la forma del producto, sin arrugas ni cavidades. El envasado obtenido envuelve al producto como una segunda piel y dispone de costuras de soldadura muy resistentes. Gracias a este procedimiento, se puede garantizar un envasado automático seguro, absolutamente higiénico y de larga duración. Su alta transparencia y óptima posición de las soldaduras permiten apreciar el producto tal y como es.

Sin embargo, para obtener este resultado, las películas tienen que presentar propiedades contrarias. Para el proceso de termoformado hay que estirarlos para que obtengan una forma estable mientras que el siguiente proceso retráctil requiere que se retraiga de manera controlada y uniforme para que quede ajustado a la forma del producto.

En el estado de la técnica se conoce, por ejemplo, una película multicapa retráctil a base de poliamida, descrita en la patente WO 2011/083707 A1, que también es adecuada para termoformado. La característica estructural esencial de esta propuesta película de tres capas es el núcleo formado por una mezcla de una poliamida alifática con un punto de fusión mínimo de 180 °C y una poliamida aromática amorfa, la capa central presentando un espesor de 25% hasta el 50% del espesor total de la película. Opcionalmente, la estructura puede ser complementada con una capa de barrera a base de EVOH, que se aplica mediante una capa de agente adhesivo sobre uno de los lados de la capa de poliamida.

Tanto el deseado punto de fusión mayor como el alto contenido de capas de poliamida en la película pretenden elevar la capacidad de termoformado de la película. Además, el elevado punto de fusión se describe como esencial para el procedimiento de fabricación ya que no se pueden fabricar películas por debajo de 180 °C. Por último, un parámetro para buenas propiedades de termoformado de una película consiste en que la tensión de tracción esté entre 3 y 22 N, a una temperatura de 100 °C y un estiramiento del 100%.

Por debajo del límite inferior del 25% para la proporción de la capa de poliamida relativa al espesor total de la película, según la reivindicación, la solicitud describe variaciones considerables del espesor al estirar la película en el procedimiento de fabricación y dificultades en obtener una buena aptitud para el termoformado.

Sin embargo, problemas similares ocurren en el proceso de termoformado de las películas. Las películas reveladas demuestran que, aunque sean más aptos para el termoformado, los espesores del material estirado varían y que sobre todo los rincones y bordes tienden a ser más delgados, sobre todo en el termoformado en formas relativamente profundas.

Además, las películas reveladas demuestran un mayor estirado en la dirección de máquina, con lo cual son más adecuados para el envase retráctil de productos alargados envasados en la dirección transversal. No obstante, sobre todo en el caso de salchichas largas o piezas de carne alargadas suele resultar más oportuno

envolverlas en la dirección de máquina por ofrecer más variedad en la longitud del envase.

La tarea de la presente invención fue facilitar, a partir del estado de la técnica, una película termoformable y termorretráctil, que se distingue por una capacidad mejorada de termoformado a la vez que presentar, por lo menos, un alto nivel de barrera al oxígeno y vapor de agua y de resistencia a la perforación. Se aspiraba a mejorar la capacidad de termoformado sobre todo en cuanto a un estirado más uniforme de la película durante el proceso de termoformado y a un mayor espesor las áreas delgadas. Otro aspecto de la invención se refiere a la aplicación de la película para el envasado de productos alargados en dirección de máquina.

Esta tarea se soluciona con una película multicapa termoformable y termorretráctil de un mínimo de nueve capas, cuya composición comprende, desde la capa exterior a la interior, la siguiente composición:

- (1) 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA)
- (2) 100% vol de agente adhesivo
- (3) 100% vol de copolímero etileno / ácido (met)acrílico parcialmente neutralizado (ionómero)
- (4) 100% vol de agente adhesivo
- (5) 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA)
- (6) 100% vol de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH)
- (7) 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA)
- (8) 100% vol de agente adhesivo
- (9) 70-40% vol de polietileno de baja densidad (LDPE), 30-60% vol de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

El espesor de la capa de ionómero (3) es mayor que la suma de los espesores de las capas de PA/aPA (5) y (7) mientras que el espesor de cada una de las capas de adhesivo (4) y (8) representa al menos un 5% del espesor total de la película.

Para lograr esta mejorada capacidad de termoformado resulta esencial que la capa de ionómero sea más gruesa que la suma de las dos capas PA/aPA que envuelven a la capa EVOH. Es sólo con este alto porcentaje de ionómeros que se realiza un estiramiento uniforme en el termoformado a pesar de la buena elasticidad de la película. De otro modo, la película tendería a formar partes delgadas en los rincones y bordes después del termoformado más profundo, que luego podrían provocar fugas en el producto terminado. Incluso resulta preferible que la capa de ionómero sea mayor a la suma de estas tres capas.

Al mismo tiempo es esencial para las propiedades de termoformado y barrera de la película terminada y para su comportamiento durante la fabricación que ninguna de las capas de la película se componga exclusivamente de poliamida semi-cristalina sino siempre de una mezcla de una poliamida semi-cristalina y una poliamida amorfa. Si la capa exterior se compusiera exclusivamente de una poliamida alifática, la película según la invención presentaría estrías después del termoformado mientras que la mezcla de PA/aPA según la invención no provoca ni estrías ni “arañas vasculares” en las capas exteriores de poliéster en las partes más estiradas durante el termoformado.

La proporción de mezcla entre el LDPE y el LLDPE en la capa de sellado (9) será dentro del rango descrito en la invención, dependiendo de las propiedades de sellado deseadas. Sin embargo, prevalecen los requisitos exigidos por las condiciones de proceso dentro de la máquina termoformadora ya que hay que asegurarse de que la capa de sellado no empiece a fundirse bajo esas condiciones.

Los espesores preferidos de las capas (1) a (9) relativos al espesor total de la película tienen los siguientes valores:

Capa	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Espesor [%]	2-5	4-6	19-27	5-7	5-10	8-10	5-10	5-7	30-40

El espesor preferido de las capas adhesivas (4) y (8), que envuelven al bloque de barrera PA/EVOH/PA, representa el 5 al 7%, el espesor especialmente preferido

siendo del 6 al 7%, del espesor total para asegurar que el espesor sea suficiente aún en la película termoformada para prevenir estrías y el delaminado.

Preferiblemente, la película multicapa según la invención se estira biaxialmente y se termofija de manera que su contracción S sea de $10\% \leq S \leq 20\%$ tanto en la dirección de máquina (MD) como en la dirección transversal (TD) sumergido durante un tiempo de 5 s en un baño de agua a 90 °C.

El agente adhesivo preferido es un LLDPE injertado con anhídrido maleico.

Como poliamida amorfa se utiliza preferiblemente una poliamida 6I/6T (copolímero de hexametenodiamina/ácido isoftálico y hexametenodiamina/ácido tereftálico).

Además, una variación ventajosa de la invención consiste en utilizar una PA 6, PA 66 o PA 6/66 como poliamida en las capas interiores (5) y (7) y el empleo de una PA 6/66 en la capa exterior (1).

La fabricación de la película multicapa termoformable y termorretráctil según la invención se realiza mediante un proceso de coextrusión-soplado con un estirado biaxial y termofijado en tres burbujas y comprende los siguientes pasos:

- a. Coextrusión de una película con la estructura según la invención y la composición según la invención mediante una primera burbuja para obtener un tubo;
- b. enfriamiento y aplanamiento del tubo para lograr una temperatura de menos de 30 °C mediante agua de una temperatura de entre 10 y 20 °C;
- c. recalentamiento del tubo aplanado en un baño de agua de una temperatura de entre 85 y 98 °C;
- d. soplado y estiramiento del tubo recalentado para obtener una segunda burbuja con una relación de soplado de 2,1 a 2,7 y una relación de estiramiento longitudinal de 2,1 a 2,6;
- e. soplado de la película tubular para obtener una tercera burbuja para el termofijado durante el recalentamiento de la película a una temperatura

superficial de 70 a 85 °C y una relajación de la película del 15 al 30% en la dirección transversal y del 10 al 20% en la dirección longitudinal.

La temperatura más preferida del baño de agua en el paso c. es de entre 90 y 95 °C.

La relación de soplado más preferida se sitúa en el margen de 2,2 a 2,6 y la relación de estiramiento longitudinal de 2,2 a 2,5.

La relajación de la película más preferida es del 20 al 25% en la dirección transversal y del 13 al 15% en la dirección longitudinal.

Ejemplos

Las siguientes materias primas se han utilizado para la fabricación de las películas:

Agente adhesivo: El agente adhesivo utilizado es Admer® NF911, un LLDPE injertado con anhídrido maleico fabricado por la empresa Mitsui, con un MFI de 2,5 g / 10 min (190 °C / 2,16 kg) y una densidad de 0,9 g / cm³.

Ionómero: El ionómero utilizado es el producto Surlyn® 1601 fabricado por la empresa DuPont® de Nemours, con una densidad de 0,94 g/cm³ y un índice de fluidez (MFI) de 1,3 g / 10 min (190 °C / 2,16 kg).

PA 6: El componente PA de las capas interiores utilizado es una poliamida 6 con una densidad de 1,15 g/cm³ (medida según ISO 1183) y una viscosidad relativa de 3,89 - 4,17 (1% en ácido sulfúrico al 96%, medida según ISO 307, calculada según el método de Huggins), distribuida bajo la denominación Ultramid® B4OL por la empresa BASF SE, cuyo punto de fusión asciende a 220 °C (medido según ISO 3146).

PA 6/66: El componente PA de la capa exterior utilizado es una poliamida 6/66 distribuida por la empresa BASF SE bajo la denominación Ultramid® C40L, con una densidad de 1,12 g/cm³ (medida según ISO 1183), una viscosidad relativa de 3,89 - 4,17 (1% en ácido sulfúrico al 96%, medida

según ISO 307, calculada según el método de Huggins) y un punto de fusión de 193 °C (medido según ISO 3146).

- aPA: La poliamida amorfa utilizada es una poliamida 6I/6T (copolímero de hexametilenodiamina / ácido isoftálico y hexametilenodiamina / ácido tereftálico) del tipo Grivory® 21 fabricado por EMS-Chemie AG, con una densidad de 1,18 g/cm³ y un índice de fluidez en volumen (MVR) de 21,1 ml / 10 min (275 °C / 5 kg).
- EVOH: El etileno-vinil-alcohol copolímero Soarnol™ AT4403 fabricado por Nippon Gohsei Europe GmbH tiene un contenido en etileno de 44% y un MFI de 3,5 g / 10 min (190°C / 2,16 kg) además de una densidad de 1,14 g / cm³.
- LDPE: El componente LDPE utilizado es el polietileno de alta presión Lupolen® 2420 H fabricado por LyondellBasell Industries, con una densidad de 0,924 g / cm³ y un MFI 1,9 g / 10 min (190 °C / 2,16 kg)
- LLDPE: El LLDPE utilizado es el plastómero de poliolefina catalizado por metalloceno (POP) Affinity™ PL1880G fabricado por la empresa Dow Chemicals, con una densidad de 0,902 g / cm³ y un MFI de 1,0 g / 10 min (190 °C / 2,16 kg).

La producción de las películas se realizó en un proceso de coextrusión de película soplado en tres burbujas. En este proceso, se enfrió el tubo primario con agua de 14 °C a una temperatura de 25 °C. Después se recalentó el tubo en un baño de agua de 95 °C antes de llegar a la segunda burbuja. La relación de soplado en la segunda burbuja era de 2,4 con un estirado longitudinal de 2,3. En la fase del termofijado en la tercera burbuja se logró una relajación de la película de un 14% en la dirección longitudinal y de un 25% en la dirección transversal, con una temperatura de termofijado de aproximadamente 77 °C en la superficie de la película.

Las películas se fabricaron en una línea de 11 capas. Por consiguiente, cada una de las capas (funcionales) (3) y (9) se componen de dos capas idénticas a y b, que se demuestran en las tablas siguientes.

Ejemplo 1

El espesor total de la película es de 60 μm .

Capa	Espesor		Composición
	[μm]	[%]	
(1)	1,8	3	60% vol de PA 6/66 + 40% vol de aPA
(2)	3,0	5	Agente adhesivo
(3) a+b	10,8 + 3,0	18+ 5	Ionómero
(4)	3,6	6	Agente adhesivo
(5)	3,0	5	60% vol de PA 6 + 40% vol de aPA
(6)	6,0	10	EVOH
(7)	3,0	5	60 Vol.%- PA 6 + 40% vol de aPA
(8)	3,6	6	Agente adhesivo
(9) a+b	6,0 + 16,2	10 + 27	70% vol de LDPE + 30% vol de LLDPE (mPE)
total	60	100	

Ejemplo 2

El espesor total dla película fabricado es de 90 μm .

Capa	Espesor		Composición
	[μm]	[%]	
(1)	2,7	3	60% vol de PA 6/66 + 40% vol de aPA
(2)	4,5	5	Agente adhesivo
(3) a+b	18,0 + 4,5	20 + 5	Ionómero
(4)	5,4	6	Agente adhesivo
(5)	4,5	5	60% vol de PA 6 + 40% vol de aPA
(6)	7,2	8	EVOH
(7)	4,5	5	60% vol de PA 6 + 40% vol de aPA
(8)	5,4	6	Agente adhesivo
(9) a+b	9,0 + 24,3	10 + 27	70% vol de LDPE + 30% vol de LLDPE (mPE)
total	90	100	

Como ejemplo comparativo del estado de la técnica sirvió una película retráctil para termoformado del tipo Krehalon FS90-M No. 9 fabricada por Krehalon Industrie B. V., que presenta un espesor de 90 µm y propiedades de alta barrera.

Métodos de medición

El grado de contracción en la dirección de máquina (MD) y transversal (TD) se determinó mediante la inmersión de una prueba de la película de 100 mm por 100 mm durante 5 s en un baño de agua a una temperatura de 90 °C inspirado por DIN EN ISO 11501.

Las mediciones de esfuerzo – deformación se realizaron de acuerdo con DIN EN ISO 527-3 en un clima estándar de 23 °C y 50% de humedad relativa.

La resistencia a la perforación se determinó de acuerdo con DIN 53373 en un clima estándar de 23 °C y 50% de humedad relativa.

La permeabilidad al oxígeno se determinó de acuerdo con DIN 53380-3 en un clima estándar de 23 °C y 0% de humedad relativa.

La permeabilidad al vapor de agua se determinó de acuerdo con DIN 15106-2 en un clima estándar de 23 °C y 85% de humedad relativa.

La tabla siguiente compara las propiedades de las películas según la invención con las de la película comparativa.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo
Resistencia a la tracción MD	51,5	49,0	41,6
[N/mm ²] TD	33,3	37,0	45,1
Alargamiento a la rotura	135	122	180
[%] TD	148	185	121
Contracción MD	14	16	10
[%] TD	12	12	19

Resistencia a la perforación [N]	9,2	16,3	12,0
Permeabilidad al oxígeno [cm ³ /(m ² ·d·bar)]	6,6	4,2	11,0
Permeabilidad al vapor de agua [g/(m ² ·d)]	2,4	1,4	4,0

En comparación directa con el ejemplo comparativo del mismo espesor, la película según la invención del ejemplo 2 demuestra el mismo nivel de alargamiento a la rotura mientras que, de acuerdo con el objetivo de la invención, el estiramiento en la dirección transversal es mayor que el estiramiento en la dirección de máquina. Por consiguiente, resulta más fácil envasar un producto alargado por envolver en la dirección de máquina.

La resistencia a la perforación, esencial para el envasado de carne con hueso, por ejemplo, presenta unos valores que exceden en un 25% a los de la película comparativa. Las propiedades de barrera son muy buenas y superan las de la película comparativa en un 60 al 65%. La resistencia a la tracción, en cambio, es aproximadamente un 10% inferior en la dirección transversal comparado con la dirección de máquina de la película comparativa. Sin embargo, resulta también aproximadamente un 10% superior en la dirección de máquina que la dirección transversal de la película comparativa. El valor mínimo absoluto de resistencia a la tracción algo inferior es, no obstante, de poca importancia comparado con la mayor resistencia a la perforación en la aplicación como envase retráctil, ya que tiene prioridad prevenir una perforación del envase mediante huesos u otras partes agudas o afiladas provocada por el producto envasado, mientras que apenas aparecen fuerzas de tracción en el envase llenado o en el proceso de su fabricación desde la película de origen.

Pruebas de termoformado

Con el fin de comprobar la aptitud para el termoformado de las películas se utilizaron películas de un espesor de 90 µm del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo para

termoformar una bandeja en una línea facilitada por la empresa Sealpac GmbH. Las películas se termoformaron a una temperatura de 115 °C.

La tabla siguiente demuestra los espesores de las partes delgadas de una bandeja termoformada con las siguientes medidas: 440 mm x 300 mm x 140 mm (LxAxP).

Se midieron las cuatro partes más delgadas de cada ejemplo.

Punto de medición	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo
1	34,5 µm	31,0 µm
2	34,5 µm	29,0 µm
3	34,5 µm	31,5 µm
4	37,0 µm	28,0 µm
Promedio	35,1 µm	29,9 µm

En una segunda prueba se termoformó otra bandeja con las siguientes medidas: 440 mm x 220 mm x 140 mm (LxAxP) y se calculó el promedio de las partes delgadas. El resultado es que el ejemplo 2 presenta un espesor de las partes delgadas de 33 µm frente a 30 µm del ejemplo comparativo.

Las dos pruebas demuestran que la película según la invención tiene un espesor más uniforme después del termoformado. El espesor de las partes delgadas generalmente es mayor que en el ejemplo comparativo mientras que la dispersión de estas partes delgadas es inferior. Se logra una mejor estanqueidad y resistencia puesto que sobre todo esas partes críticas suelen presentar perforaciones.

Resumen:

Película retráctil para termoformado y procedimiento para su fabricación

Esta invención se refiere a una película termoformable y termorretráctil basada en una película multicapa coextruida de un mínimo de nueve capas, que ofrece buenas propiedades de barrera al oxígeno y vapor de agua y es idónea para el envasado de aves de corral, carne fresca o embutidos. Además, destaca por una capacidad mejorada de termoformado, lo que se manifiesta en un estirado más uniforme de la película durante el proceso de termoformado y en un mayor espesor de las áreas delgadas. Otro aspecto de la invención se refiere a la aplicación de la película para el envasado de productos alargados en dirección de máquina.

Las capas de la película según la invención comprenden, desde la capa exterior a la interior, la siguiente composición: 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA) // 100% vol de agente adhesivo // 100% vol de copolímero etileno / ácido (met)acrílico parcialmente neutralizado (ionómero) // 100% vol de agente adhesivo // 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA) // 100% vol de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) // 60-40% vol de poliamida (PA), 40-60% vol de poliamida amorfa (aPA) // 100% vol de agente adhesivo // 70-40% vol de polietileno de baja densidad (LDPE), 30-60% vol de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). La fabricación se realiza mediante un proceso de película soplada en tres burbujas.