

326201



PATENTE DE INVENCION

Your Order N° FA 21073

326201

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para producir una envoltura sintética protectora"

-----

*Solicitante:* W.R. GRACE & CO.,  
entidad norteamericana, residente en  
Duncan, South Carolina, EE. UU. de A.

-----

Esta invención se relaciona con una envoltura de película flexible.

Es bien conocido actualmente el empleo de materiales envolventes de película flexible transparente, incluyendo películas de polímeros termoplásticos,

5.

326201



-2-

- para envolver artículos tales como alimentos. Estos paquetes pueden ser sellados, como por ejemplo mediante el termosellado de una película termoplástica, a fin de proporcionar un paquete relativamente hermético al aire o incluso un paquete herméticamente sellado.
5. Estas películas, particularmente las que tienen la propiedad adicional de ser contraíbles por calor, no solo proporcionan una buena protección a los artículos, sino que además, al ser transparentes, proporciona un buen aspecto. Sin embargo, diferentes materiales polímeros poseen diferentes características inherentes tales como flexibilidad, sellabilidad, permeabilidad a los gases y propiedades de contracción. Una película puede poseer todas las demás propiedades necesarias
10. para una particular aplicación, pero ser deficiente en cuanto a permeabilidad a los gases. Esto es particularmente importante en el empaquetado de productos alimenticios que son susceptibles de contaminación oxidante debida al paso de oxígeno a través de la película desde
15. la atmósfera.
- 20.

Es conocida la incorporación de materiales antioxidantes dentro de la sustancia polímera, así como el revestimiento de la película con una sustancia que retarde la influencia oxidante. Se ha propuesto

25. también emplear laminados en los que una lámina tiene una inferior permeabilidad al oxígeno que la otra. Ninguno de los métodos anteriormente propuestos ofrece las ventajas de la presente invención.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora

30. que si una solución de un antioxidante en un disolvente

326201



-3-

- del mismo es uniformemente distribuída entre dos capas de película íntimamente asociada, la permeabilidad de la película al oxígeno es enormemente reducida. Además, el producto tiene la ventaja de que no hay contacto directo entre el producto envuelto, por ejemplo un alimento, y el antioxidante y disolvente.
- 5.
- Así, un artículo alimenticio normalmente susceptible a las influencias oxidantes, tales como oxígeno, aire, ozono, etc., puede envolverse en una estructura de película de capas múltiples de esta invención, para proporcionarle una duración en almacenamiento mucho mayor. El motivo por el cual este procedimiento y esta estructura proporciona una reducida permeabilidad respecto al oxígeno en comparación con una película provista de un antioxidante incorporado a la misma, o una película revestida con una solución que contenga antioxidante, no se comprende, aunque se supone que está relacionado con el hecho de que el antioxidante está contenido dentro de un ambiente libre de oxígeno.
- 10.
- 15.
- 20.
- La invención es en general aplicable a película polímera termoplástica, incluyendo, pero sin carácter limitativo, polímeros de alfa-olefinas, tales como polietileno, polipropileno, polibuteno y similares, los polivinilos, los polímeros de cloruro de vinilideno, incluyendo al saran y las poliamidas tales como nylon y similares. Una película particularmente adecuada es una de saran, particularmente una película transparente y biaxialmente orientada, preparada a partir de un copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo o acrilonitrilo o similar. El término po-
- 25.
- 30.

326201

-4-



30 APR 1965

- límnero aquí empleado incluye homopolímeros, copolímeros, polímeros en bloque, polímeros irregulares y polímeros de injerto, y el polímnero no necesita ser el mismo en ambas capas del laminado. Por simplificación, la invención se describe con referencia a una estructura de película de dos capas, si bien es ampliamente aplicable a estructuras de películas de capas múltiples, distribuyéndose el antioxidante entre el último par de capas adyacentes de la película. Por ejemplo, podría emplearse una estructura de tres capas que incluyese dos capas de saran con el antioxidante entre ellas y una tercera capa de nylon o polietileno ligada o laminada de otro modo a una de las capas de saran.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Puede emplearse cualquier antioxidante que sea compatible con la película termoplástica con la que se encuentra en contacto. Los antioxidantes que pueden emplearse incluyen a los fenoles, aminas aromáticas, aminofenoles y sus sales, productos de condensación de aminas con aldehidos y cetonas y tio-compuestos (mercaptanos), tiofenoles, sulfuros, etc.). El particular antioxidante empleado dependerá, por ejemplo, no solo de la naturaleza del material de la película, sino también del producto a envolver en la película, y de las condiciones de luz y temperatura a que haya de exponerse el paquete. Antioxidantes particularmente útiles y eficaces incluyen, sin carácter limitativo, al butil hidroxianisol, butil hidroxitolueno, ácido dihidroximaleico, gualac, ácido guaiácico, ácido mordihidrogualarético, galato n-propílico y ácido 3,3'-tiodipropiónico. Un antioxidante particularmente preferido es

326201



-5-

el galato n-propílico.

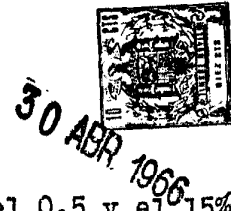
- El antioxidante es uniformemente distribuido entre las dos capas de película en cualquier disolvente adecuado. El disolvente ha de ser inerte respecto a la película y presentar una escasa volatilidad a las temperaturas a que puede someterse la película. Adecuados disolventes incluyen al propilén glicol, etilen glicol, glicerina y aceites tales como aceites minerales, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete y similares.
5. Ha de disolverse una cantidad suficiente de antioxidante en el disolvente para que el espacio comprendido entre las capas de la película contenga suficiente antioxidante para reducir la permeabilidad al oxígeno de la película. Aunque el mecanismo no se entiende, la disminución en la permeabilidad al oxígeno es mayor de lo que pudiera predecirse por las conocidas características reactivas con el oxígeno del antioxidante por sí mismo, o por las características de absorción de oxígeno del disolvente por sí mismo.
10. La solución del antioxidante puede ser distribuida entre dos capas de película por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, una superficie de una película puede revestirse con la solución y luego ponerse en contacto con una segunda capa de la película, atrapándose así al antioxidante y al disolvente entre las dos capas de la película. Un método particularmente deseable consiste en disolver el antioxidante en un disolvente dotado de propiedades lubricantes, especialmente propilén glicol, y emplear luego esta solución "relleno" como
15. durante la formación de la película polímera, Por ejem-
- 20.
- 25.
- 30.



- plo, el polímero puede extrusionarse a través de un troquel anular para formar un tubo que se pasa luego descendientemente a un baño de agua fría, retirándose, calentándose de nuevo y orientándose luego biaxialmente mediante estirado o mediante insuflado de una burbuja. Se emplea un par de rodillos prendedores en el baño de agua fría o junto al mismo y se atrapa en el interior del tubo recién extrusionado un líquido conocido por "relleno" para evitar que las paredes internas se adhieran entre sí. Aunque los rodillos prendedores impiden todo arrastre sustancial de líquido del relleno, se produce cierto humedecimiento de las superficies internas. Así, este método proporciona un medio conveniente para depositar una capa muy delgada, casi monomolecular, de mezcla de antioxidante-disolvente sobre las superficies de la película en contacto. Si este tubo, después de su orientación, es recortado en los bordes y enrollado sobre un rodillo, se forma una estructura de dos capas, conocida por película de doble enrollamiento, con una mezcla de antioxidante y disolvente entre las dos capas.
5. Preferiblemente, la solución de antioxidante entre las dos capas de la película es uniformemente distribuida. Ordinariamente, se deposita de modo uniforme de 11 a 110 mg/m<sup>2</sup> de mezcla antioxidante-disolvente, o de 11 a 33 mg/m<sup>2</sup> de antioxidante entre las dos capas de película. Cuando el antioxidante y el disolvente son depositados por el método de relleno anteriormente descrito, el antioxidante puede encontrarse presente en la mezcla de relleno en una proporción que oscile entre el
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326201

-7-



0,1 y el 30% y preferiblemente entre el 0,5 y el 15%, basado en los pesos combinados del antioxidante y el disolvente, constituyendo el disolvente sustancialmente todo el resto de la composición de relleno.

5. La invención tiene particular utilidad en el empaquetado de queso y otros alimentos que contienen grasas y aceites. El queso, por ejemplo, es empaquetado en una variedad de formas y tamaños que oscilan entre pequeñas cuñas o rodajas y grandes bloques, por ejemplo de hasta 30 kilos, todos los cuales son susceptibles a las influencias oxidantes. Estos bloques de queso tienen una duración en almacenamiento especialmente prolongada si se colocan primeramente en una película de saran de doble enrollamiento de la invención y luego se pasan a una prensa para queso en la que son sometidos a elevadas temperaturas, no solo para sellar los bordes superpuestos de la película, sino también para contraerla apretadamente alrededor de los bloques y causar además un desaceitado de las superficies del queso.
- 10.
- 15.
- 20.

La invención se ilustra con el siguiente ejemplo.

EJEMPLO -

- Se preparó una película de doble enrollamiento de un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo extrusionando el copolímero a través de un troquel anular descendientemente a un baño de agua fría que contenía rodillos prendedores. El relleno situado en el interior del tubo y por encima de los rodillos prendedores consistía en propilén glicol que
- 25.
- 30.

326201



5. contenía un 12,6% en peso de galato n-propílico. La película templada fué luego calentada de nuevo y biaxialmente orientada mediante insuflado de una burbuja. Los bordes de la película fueron recortados y se enrolló aquella sobre un rodillo para formar una película doblemente enrollada con la solución antioxidante entre las dos capas. La retención de la mezcla de antioxidante y disolvente en la película fué aproximadamente de 440 mg/m<sup>2</sup> ó de 55 mg/m<sup>2</sup> aproximadamente de antioxidante.
10. Se efectuó otra operación idéntica a la anterior, con la excepción de que la película biaxialmente orientada fué preparada sin antioxidante en el relleno.

15. La permeabilidad de las resultantes estructuras de dos capas fué luego determinada colocando muestras de películas en una celdilla sellada de manera que la película separase por completo las secciones superior e inferior de la celdilla. Esta con su contenido se mantuvo a temperatura ambiente,  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  durante el ensayo. Se purgó una sección superior con nitrógeno seco durante toda la noche. Se introdujo oxígeno seco en una sección inferior de la celdilla y se dejó pasar a través de la película durante un período que osciló entre 20 y 41 días aproximadamente. La mezcla de nitrógeno y oxígeno de la sección superior fué introducida en un aparato de análisis de gases Holdan-Henderson-Orsat. El contenido en oxígeno de cada muestra fué determinado seguidamente. El espesor de película de la muestra se determinó con un micrómetro. Se determinó el ritmo de transmisión de oxígeno en cm<sup>3</sup> por 24 horas por m<sup>2</sup> por atmósfera.
20. Estos valores fueron luego convertidos a una base
- 25.
- 30.

326201

30 ABR. 1968



-9-

de espesor standard de 0,025 mm y se hace referencia a los mismos en la siguiente tabla como ritmo de permeabilidad.

T A B L A 1

PELICULA DE DOS CAPAS SIN  
ANTIOXIDANTE

<u>Operación Nº.</u>	<u>Tiempo de transmisión (horas)</u>	<u>Espeor de la película,mm.</u>	<u>Ritmo de trans- misión, cm<sup>3</sup>. (24 horas,m<sup>2</sup>, atmósfera).</u>	<u>Ritmo de permea- bilidad, cm<sup>3</sup> (0,025 mg. 24 hor. m<sup>2</sup>, atmósfera) (calculado)</u>
1	486	0.0239	133	136
2	486 2/3	0.0236	123	126
3	486 1/2	0.0231	124	127

PELICULA DE DOS CAPAS CON  
ANTIOXIDANTE

1	510	0.0236	26	28
2	984	0.0236	17	18
3	984 1/8	0.0221	21	24
4	984 1/4	0.0244	21	21

5. Se verá fácilmente por los anteriores datos que la permeabilidad al oxígeno para una película de dos capas con una solución antioxidante atrapada entre las dos capas es casi 6 veces menor que la del mismo material sin la solución antioxidante. La teoría, basada en la conocida reactividad del galato n-propílico con oxígeno, indica que 581 mg/m<sup>2</sup> de galato n-propílico reaccionarían químicamente con 2 a 4 cm<sup>3</sup> de oxígeno solamente.
- 10.

326201

-10-

N O T A



30 ABR 1966

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica nº 458.387 de 24 de mayo de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDI  
MIENTO PARA PRODUCIR UNA ENVOLTURA SINTETICA PROTEC  
TORA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.

- 1ª- Procedimiento para producir una envoltura sintética protectora de reducida permeabilidad al oxígeno, útil para empaquetar un alimento sometido a deterioro oxidante, cuya envoltura comprende por lo menos 2, y preferiblemente solamente, 2 capas de película, conteniendo un antioxidante entre dos capas adyacentes por lo menos, caracterizado porque se forma una capa de la solución del antioxidante sobre una superficie de una película y la citada película es laminada con otra película por lo menos, formando contacto con la película adyacente la superficie que soporta a la citada capa.
- 20.
- 25.

- 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea una película que se forma por extrusión tubular, usándose como re-
- 30.

326201



-11-

30 ABR 1966

lleno la solución del antioxidante y la estructura se forma hundiendo el tubo después de haber sido biaxialmente orientado.

5. 3ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el antioxidante está en solución, preferiblemente en propilén glicol.
10. 4ª - Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el antioxidante es galato n-propílico.
15. 5ª - Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad de antioxidante es del 0,1 al 30% del peso total de antioxidante y disolvente y la estructura comprende de 11 a 33 mg de antioxidante por m<sup>2</sup> de película.
20. 6ª - Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la película que forma cada capa es termoplástica y preferiblemente de un copolímero de cloruro de vinilideno.
- 7ª - Procedimiento para producir una envoltura sintética protectora, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

W.E. GRACE & CO.,

J. GOMEZ ACIBO Y MODEJ

p. F. Hernández Ruiz

30 ABR 1966