

PATENTE DE INVENCION

Ref: Folio 11092
=====



Memoria Descriptiva **344105**

sobre:

"Procedimiento para producir una película plástica - impermeable al oxígeno".

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 61 Broadway, Nueva York, 6 Nueva York, Estados Unidos de América.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar películas de nylon recubiertas con una capa impermeable; la expresión "película recubierta con una capa impermeable" indica una película de substrato a la que ha sido aplica

344105



da una capa que es relativamente impermeable al oxígeno.

5. Las películas recubiertas con una capa impermeable al oxígeno, son particularmente útiles en la industria de embalajes de alimentos, para embalar productos tales como carnes y quesos, debido a la excelente conservación de tales productos durante su almacenamiento. Además, de tener una permeabilidad baja al oxígeno, estas películas deben ser fácilmente termoformables, y de tal grado de transparencia y brillantez, que proporcionen una vista atractiva al producto que envuelven; asimismo, las diversas capas que componen la película no deben separarse unas de otras. Finalmente, las películas no deben dar ni olor ni sabor a los productos en ellas envueltos.
- 10.
- 15.

- Las películas recubiertas con una capa impermeable al oxígeno o de barrera de la presente invención poseen las propiedades arriba citadas. A grandes rasgos, comprenden una película de -
20. substrato de nylon, una capa imprimadora de poliuretano, y una capa impermeable al oxígeno o de barrera de un copolímero de cloruro de vinilideno con uno o más de los siguientes comonomeros:

25. ácido metacrílico y sus ésteres de alquilo
ácido acrílico y sus ésteres de alquilo
acrilonitrilo
metacrilonitrilo
cloruro de vinilo
30. ácido itacónico

- en el que el cloruro de vinilideno está presente en una proporción del 88% al 96% en peso. De los metacrilatos y acrilatos alquílicos, se ha encontrado que son más adecuados aquellos en que el grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono, p.ej. metacrilato y acrilato de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, y octilo.

- La película de substrato de nylon puede variar entre 0,0125 y 0,125 mm de espesor, preferiblemente unos 0,0125 a 0,05 mm. La capa imprimadora de poliuretano es el producto de reacción de un componente poliéster, y un componente diisocianato, y puede depositarse a partir de una solución en un disolvente orgánico tal como acetona, tolueno, o acetato de etilo, o una mezcla de los mismos. La capa imprimadora puede variar entre 0,00125 y 0,00125 mm de espesor, preferiblemente 0,00025 a 0,0005 mm. La capa impermeable al oxígeno comprende preferiblemente 90 a 95% en peso de cloruro de vinilideno, y puede tener entre 0,002 y 0,008 mm de espesor, preferiblemente entre 0,002 y 0,004 mm, y se deposita a partir de una dispersión en agua. Todos los espesores de capa indicados en esta especificación son espesores en seco, es decir, los espesores de las capas en su estado final, después de ser aplicadas y secadas.

Estas películas pueden obtenerse de la siguiente manera:

1. Recubrir mediante un rodillo grabador una película de substrato de nylon con una solución

344105



de imprimación de poliuretano en un disolvente orgánico,

2. separar el disolvente orgánico de la película de substrato cubierta de imprimador,

5. 3. Recubrir mediante una barra medidora de la película de substrato cubierta de imprimador con una dispersión acuosa del copolímero, como capa impermeable al oxígeno de cloruro de vinilideno, y

10. 4. extraer agua, para formar la película recubierta con la capa impermeable al oxígeno.

15. Se prefiere, para uso como película de substrato, la policaprolactama, designada en lo siguiente NYLON 6, a causa de su excelente termoformabilidad y resistencia a la abrasión. Sin embargo, el depósito de una capa impermeable al oxígeno sobre un substrato de nylon 6, a partir de una dispersión en agua, presenta el problema de que el substrato se arruga al ponerse en contacto con agua.

20. La invención provee dos ejemplos específicos del procedimiento objeto de la presente invención, por los cuales se evita dicho arrugamiento, y que pueden adoptarse con cualquier clase de nylon que se use. El primero comprende los pasos arriba indicados, con la siguiente interpolación de pasos, después de haber separado el disolvente orgánico de la película de substrato cubierta de imprimador:

30. 1. recubrir mediante rodillo grabador o prensa de tamaño la película cubierta de imprimador con una capa impermeable al agua de una solución de un -

copolímero de 70-95% de cloruro de vinilideno y 5-30% de acronitrilo en peso, y

2. separar el disolvente orgánico de la película recubierta con la capa impermeable al agua.

5. El depósito de una capa impermeable al agua sobre el substrato de nylon imprimado es suficiente para proteger aún nylon 6 del agua en la dispersión formadora de la capa impermeable al oxígeno, evitando así el arrugamiento de la película.
10. El ejemplo específico de la nueva película que se produce mediante este procedimiento, comprende una película de substrato de nylon 6, una capa imprimadora de poliuretano dispuesta sobre la misma, una capa impermeable al agua del copolímero de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, y la capa impermeable al oxígeno de un copolímero de cloruro de vinilideno dispuesta sobre la capa impermeable al agua.
15. En este ejemplo de la película, los espesores de la película de substrato, la capa imprimadora de poliuretano, y la capa impermeable al oxígeno, que es preferiblemente un copolímero de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, y acrilato de metilo, que contiene del 90 al 95% en peso de cloruro de vinilideno, puede ser como se ha indicado más arriba. El copolímero de la capa impermeable al agua contiene preferiblemente 75-90% en peso de cloruro de vinilideno y 10-25% de acrilonitrilo, y la capa puede variar entre 0,00025 y 0,00125 mm de espesor, preferiblemente de 0,00025 a 0,00075 mm, y se deposita
- 20.
- 25.
- 30.



3-4 105

14 AGO.

a partir de una solución en acetona, tolueno, o metil etilcetona.

5. El segundo, y preferido, procedimiento específico que vence el problema del arrugamiento del nylon 6 comprende comprobar la tensión de la película, preferiblemente de forma automática, durante los pasos 1-4 del procedimiento básico, para evitar el arrugamiento de la película.

10. Se ha encontrado que, cuando se controla la tensión de la película, durante el recubrimiento, puede omitirse la capa impermeable al agua sin dar lugar a un problema de arrugamiento.

15. Las películas obtenidas de esta manera pueden tener las composiciones y espesores de capa arriba descritos. Por supuesto, si se desea, la película de substrato de nylon-6 puede mantenerse bajo tensión controlada aún si se emplea también una capa impermeable al agua.

20. Se describirá ahora, más particularmente la invención con referencia a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1, es una vista en sección transversal de la película producida por el primer ejemplo específico del procedimiento de esta invención.

25. La figura 2 es una vista en sección transversal de la película producida por el segundo ejemplo específico del procedimiento de esta invención.

30. La figura 3, es una vista esquemática del aparato usado para llevar a cabo el primer ejemplo específico del procedimiento, y

344 105

14 AGO. 1951

La figura 4, es una vista esquemática del aparato usado para llevar a cabo el segundo ejemplo específico del procedimiento.

Refiriéndonos ahora a la figura

5. 1, la película comprende una película de substrato 1 de nylon-6, la capa imprimadora de poliuretano 2, y la capa impermeable al agua 3, y la capa impermeable al oxígeno o de barrera 4.

10. La película ilustrada en la figura 2 comprende la película de substrato 1 de nylon-6, la capa imprimadora de poliuretano 6, y la capa impermeable al oxígeno o de barrera 7.

15. El dispositivo ilustrado en la figura 3 comprende un rodillo de alimentación 8 desde el que se suministra la película 9 de nylon-6 (esta referencia se empleará en lo siguiente para designar la película de nylon recubierta, durante las varias etapas del procedimiento). El número de referencia
20. 10 indica un depósito de imprimador, el cual comprende un componente poliéster y un componente isocianato-catalizador, que juntos forman un poliuretano. Un ejemplo del componente poliéster es el Imprimador - Globe-Hamilton 118-17, y un ejemplo del componente isocianato-catalizador es el Catalizador Globe-Hamilton
25. 118-18. Ambos son fabricados por Globe-Hamilton Colour Worke Ins. de Chicago Illinois. El primero es un poliéster con la siguiente composición aproximada en peso:

344 105



Etilenglicol	14,3%
2,2-dimetil 1,3-propanodiol (neopentilglicol)	19,7%
ácido tereftálico	66,0%

El último componente es un producto de condensación de diisocianato de poliol-tolileno.

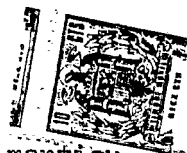
Un rodillo de grabado 11 recoge el imprimador y lo deposita en la parte inferior de la película 9. Una hoja raspadora 12 sirve para raspar el exceso de imprimador del rodillo de grabado, mientras que un rodillo compresor de goma 13 sujeta la película 9 contra el rodillo de grabado. El rodillo de grabado se impulsa mediante un motor que no se ha representado. El rodillo compresor puede impulsarse también, si se desea. Estos rodillos extraen la película del rodillo de alimentación 8. Los números de referencia 14, 15, 16, 17 y 19 indican rodillos libres; los rodillos libres 15, 16 y 17 están situados en un primer secador 20 de construcción convencional, que separa el disolvente de la película de substrato cubierta de imprimador. Durante su paso por el secador 20, la película 9 se transporta preferiblemente sobre una cinta 21, impulsada por un rodillo impulsor 18. Al salir del secador, la película 9 cubierta de imprimador se enfría por medios convencionales, y pasa luego sobre rodillos libres 22, 23, 24 y 25 a una segunda estación de recubrimiento compuesta de un segundo depósito 26 lleno de una solución en disolvente de un copolímero impermeabilizante compuesto de 70-95% de cloruro de vinilideno y 5-30% -

344105

14 AUG 1954

- de acrilonitrilo, por ejemplo Saran F220, puesto en el mercado por Dow Chemical Co. de Midland, Michigan. El copolímero se recibe en estado sólido, y puede dissolverse para su aplicación, por ejemplo, en acetona
5. o una mezcla de tolueno y metiletilcetona. Esta segunda estación de recubrimiento consiste también en un rodillo de grabado 27, impulsado por motor, una hoja raspadora 28, y un rodillo de compresión de goma 29, que puede impulsarse mediante un motor, si se desea.
10. Estos rodillos sirven para tirar de la película que está entre ellos, y operan del mismo modo que aquellos de la primera estación de recubrimiento. El método de prensa de tamaño, es decir, recubrimiento por rodillo de grabado con un rodillo de superficie
15. lisa, ha resultado también adecuado como método de aplicación de la capa impermeable al agua. En lo sucesivo, la expresión "recubrimiento por rodillo de grabado", usada en conexión con la aplicación de la capa impermeabilizante, se emplea para incluir el recubrimiento por prensa de tamaño. La película con
20. capa impermeable sale de la segunda estación de recubrimiento y pasa sobre rodillos libres 30, 31, 32 y 33, y sobre el rodillo impulsado 34, de los cuales los rodillos 31, 32, 33 y 34 se encuentran en un segundo
25. secador 35 provisto preferiblemente de una cinta 36 que transporta la película del mismo modo que la cinta del secador 20. El secador es de construcción convencional, y sirve para separar el disolvente orgánico de la película con cubierta impermeabilizante. -
30. Después de pasar por el secador 35, la película 9 pa

344 105



- sa sobre un tambor enfriador 37 que se mantiene aproximadamente a la temperatura ambiente, y sobre el que queda parcialmente enrollada mediante el rodillo 38. La película pasa a continuación sobre rodillos libres
5. 39, 40, 41 y 42 y de ellos a una tercera estación de recubrimiento, donde un depósito 43 contiene una dispersión acuosa del copolímero empleado para la capa impermeable al oxígeno o de barrera, preferiblemente un copolímero de cloruro de vinilideno, acrilonitrilo
10. y acrilato de metilo. Cuando el copolímero de recubrimiento impermeable al oxígeno o de barrera contiene menos del 88% de cloruro de vinilideno, la película cubierta no presenta una capa impermeable al oxígeno o de barrera satisfactoria (es decir, deja pasar
15. más de 1 c.c./645,16 cm² 24 horas-atmósfera); cuando contiene más del 96% de cloruro de vinilideno, la capa impermeable al oxígeno o de barrera sobre la película es demasiado frágil para ser satisfactoria. El copolímero de la capa, impermeable al oxígeno o de
20. barrera, puede ser, por ejemplo. Darán 210, puesto en el mercado por la División Dewey and Almy de W. R. Grace & Co., de Cambridge, Massachusetts. Un rodillo 44 de superficie lisa, impulsado, recoge el material de la capa impermeable al oxígeno o de barrera
25. del depósito 43, y lo deposita sobre la parte inferior de la película 9. La película pasa entonces sobre una barra medidora 45, que consiste en una varilla cubierta de alambre enrollado, y sirve para raspar el exceso de solución de la película cubierta,
30. a fin de asegurar un recubrimiento uniforme que re-

344105



sulte en una capa del espesor seco deseado. Si se de
sea, puede emplearse más de una barra medidora.

- Se ha encontrado que se puede em-
plear, si se desea, un cuchillo de aire convencional
5. en vez de, o en conjunto con la varilla bobinada con
alambre, para raspar y separar el exceso de material
de capa. La expresión "recubrimiento por barra medi-
dora", en lo sucesivo, se usará para incluir recubrir
la película mediante un rodillo liso, y raspar y se-
10. parar el exceso de solución ya con una varilla bobina-
da con alambre, o un cuchillo de aire, o una combina-
ción de los mismos.

- Después de salir de la tercera es-
tación de recubrimiento, la película pasa sobre un -
15. rodillo impulsado cubierto de goma 46, rodillos li-
bres 47, 48 y 49, y el rodillo impulsado 50, de los
cuales los rodillos 47, 48, 49 y 50 se encuentran en
un tercer secador 51 de construcción convencional, -
que sirve para separar el agua de la película recu-
20. bierta. Una vez más, es preferible transportar la -
película a través del secador sobre una cinta 50', -
Después de salir del secador 51, la película cubier-
ta pasa sobre un tambor enfriador 52 que se mantiene
aproximadamente a la temperatura ambiente, y después
25. por el rodillo 53, dispuesto inmediatamente adyacen-
te al tambor de tal manera que haga que la película
se enrolle parcialmente alrededor del tambor enfria-
dor 52. Después de pasar por el rodillo 53, la pelí-
cula cubierta enfriada pasa sobre un rodillo libre -
30. 54, y de allí a un carrete enrollador 55.

344 105

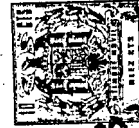


5: Aunque la capa imprimadora y la im-
permeabilizante se aplican desde solución en disol-
ventes orgánicos, no dan lugar a ningún problema de
olor y sabor en la película producida, porque la del-
guez de estas capas permite que los disolventes orgá-
nicos, sean separados en forma substancialmente com-
pleta durante las etapas de secado.

10: La figura 4, es una vista esquemá-
tica de una aparato para llevar a cabo el segundo, y
preferido ejemplo específico del procedimiento de es-
ta invención. La película de substrato de nylon-6 se
suministra desde un rodillo de alimentación 100 y pa-
sa sobre rodillos libres 101 y 102, y después sobre
un rodillo de control de freno 103, equipado con un
15: sistema de retorno que envía una señal a un aparato
de freno en el rodillo de alimentación 100, según -
indican las flechas 103'. Cuanto más baja es la ten-
sión de la película a la altura 103, mayores son los
resultados de freno en 100, y viceversa. De esta ma-
20: nera, se asegura una lámina de alimentación de pelí-
cula de substrato lisa y tensa. La película 104 pasa
entonces sobre el rodillo impulsor principal 105, ro-
dillos libres 106 y 107, un primer rodillo sensor de
tensión 108, y un rodillo curvo convencional 109 que
25: ejerce un efecto de estiramiento transversal sobre -
la película. Este efecto de estiramiento, aunque in-
suficiente para distorsionar la película, basta para
asegurar una alimentación libre de arrugas.

30: La película pasa entonces a través
de una primera estación de recubrimiento, compuesta de

344105



- un depósito 110 que contiene el imprimador de poliuretano, un rodillo de grabado impulsado por motor 111, una hoja raspadora 112, y un rodillo compresor de goma 113 que puede, si se desea, ser impulsado por motor. El rodillo de grabado 111 está dispuesto, de manera que entre parcialmente en el depósito 110. Los rodillos 111 y 113 giran en la dirección del movimiento de la película, tirando así de la película dispuesta entre ellos, y la película queda comprimida contra el rodillo de grabado 111 por el rodillo compresor de goma 113. Cualquier exceso de imprimador se separa del rodillo mediante la hoja raspadora 112. Así se deposita una capa delgada y uniforme de imprimador sobre la película de substrato 104. La velocidad de los motores que impulsan los rodillos 111 y 113 es variable, y se ajusta automáticamente mediante una señal transmitida hacia adelante a medios de impulsión de velocidad variable, según indican las flechas 108', desde el primer rodillo sensor de tensión 108, para mantener la tensión apropiada en la película entre el rodillo impulsor principal 105 y el punto de compresión entre los rodillos 111 y 113. La señal de ajuste de velocidad puede transmitirse y recibirse por equipo convencional de control automático de tipo neumático, eléctrico o hidráulico, que puede incluir un amplificador; ya que tal equipo es convencional, no se han indicado los detalles de los circuitos.

Después de pasar por este punto de contacto, la película pasa sobre un rodillo libre 114 y sobre un segundo rodillo sensor de tensión 115.

344105



Por razones obvias, la película y los rodillos están situados de tal manera que sólo el lado seco de la película haga contacto con los rodillos. Después de pasar sobre el segundo rodillo sensor de tensión 115,

5. la película entra en un primer secador 116, en el cual pasa por sobre una serie de rodillos libres 118, y en el que se separa el disolvente orgánico de la película cubierta de imprimador. La película en el secador se transporta preferiblemente sobre una cinta 117, que se impulsa mediante el rodillo impulsor 118'. Una vez salida del secador 116, la película -

10. pasa sobre un rodillo impulsor 119, impulsado mediante medios de impulsión de velocidad variable a una velocidad que responde a una señal, indicada por las flechas 115', que se transmite desde el segundo rodillo sensor de tensión 115 a través de equipo convencional de control automático, manteniendo así el grado adecuado de tensión en la película mientras esta

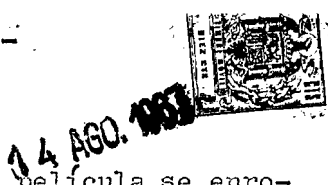
15. pasa por el secador. El rodillo impulsor de la cinta 118' se conecta preferiblemente con el rodillo impulsor 119, de modo que sea impulsado a una velocidad ligeramente menor que el rodillo 119. Si se desea, la señal 115' puede transmitirse directamente a medios de impulsión de velocidad variable en el rodillo 118'.

20. 25.

Después de pasar por sobre el rodillo impulsor 119, la película 104 pasa sobre el tambor enfriador 120, que se mantiene aproximadamente a la temperatura ambiente, y está dispuesto de tal manera con respecto al rodillo impulsor 119 y el rodillo

30.

344105



llo adyacente 121 que hace que la película se enrolle sobre una porción mayor del tambor enfriador 120. Si se desea, se puede emplear más de un tambor enfriador, o el rodillo impulsor 119 puede ser, además, un tambor enfriador. Después de pasar sobre el rodillo libre 121, la película imprimida enfriada pasa sobre rodillos libres adicionales 122, y luego sobre un tercer rodillo sensor de tensión 123 y un rodillo curvo 124 y por debajo de un rodillo libre 125, que fuerza la película contra un rodillo aplicador de superficie lisa 126. El rodillo aplicador 126 transfiere la composición de capa de barrera desde un depósito 127 a la parte inferior de la película. Una barra medidora embobinada con alambre 128, del tipo previamente descrito, se emplea para regular la cantidad de composición aplicada a la película, y para asegurar una cubierta uniforme del espesor deseado. Puede emplearse, si se desea, más de una barra reguladora, y/o se puede usar un cuchillo de aire convencional, en vez de o en conjunto con la barra embobinada con alambre.

Después de pasar sobre la barra reguladora giratoria impulsada 128, la película recubierta en barrera 104 pasa sobre un rodillo impulsor 129 que es impulsado mediante medios impulsores de velocidad variable a una velocidad controlada mediante una señal 123' transmitida desde el tercer rodillo sensor de tensión 123 a través de equipo convencional de control automático. La película pasa entonces sobre un cuarto rodillo sensor de tensión 130 y a un -



344105

14 AGO 1963

- segundo secador 131, donde pasa sobre una serie de -
rodillos libres 132. La película en el secador se -
transporta preferiblemente sobre una cinta 133, im-
pulsada por el rodillo impulsor 133'. El rodillo im-
5. pulsor 134, dispuesto en posición adyacente a la sa-
lida del secador 131, se impulsa a una velocidad que
responde a una señal, indicada por las flechas 130',
transmitida desde el cuarto rodillo sensor de tensión
130, manteniendo así el grado apropiado de tensión en
10. la película mientras pasa a través del secador de ai-
re caliente. El rodillo impulsor de cinta 132' se -
conecta preferiblemente al rodillo impulsor 134, de
modo que sea impulsado a una velocidad ligeramente me-
nor que la del rodillo 134. Si se desea, la señal -
15. 130' puede transmitirse directamente a medios de im-
pulsión a velocidad variable en el rodillo 132'.

- Después de pasar sobre el rodillo
impulsor 134, la película pasa por sobre un tambor en-
friador 135 que se mantiene aproximadamente a la tem-
20. peratura ambiente. Si se desea, puede emplearse más
de un tambor enfriador, o el rodillo impulsor 134 mis-
mo puede ser un tambor enfriador. La película recu-
bierta con capa impermeable al oxígeno o de barrera
enfriada, 104, pasa después sobre rodillos libres a-
25. dicionales 136, 136', 137 y 137', y sobre un rodillo
sensor de tensión adicional 138. La película pasa -
entonces a través de un juego de rodillos prensores
convencionales divergentes 139, que ejercen una fuer-
za estiradora transversal sobre la película, de una
30. magnitud suficiente para impedir la formación de -

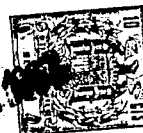
344105



- arrugas, pero no suficiente para estirar permanentemente la película. A continuación, la película pasa a un carrete rebobinador 140 que se impulsa a velocidad variable que responde a una señal 138 transmitida desde el rodillo sensor de tensión 138, mediante un motor de velocidad variable. La señal puede transmitirse por medio de un equipo convencional de control automático, y la finalidad es mantener el grado apropiado de tensión en la película.
- 5.
10. Se ha encontrado que la tensión de la película debería mantenerse, durante el procedimiento arriba descrito, aproximadamente entre 0,25 y 40%, preferentemente entre 5 y 25%, de la carga de rotura de la película usada, expresada en kgs/cm.
15. Por carga de rotura, en este caso, se entiende el primer punto en una curva de Tensión/esfuerzo calculada para la película en el que aumenta el esfuerzo sin que aumente la tensión. Este punto se expresa normalmente en kgs/cm². y para expresarlo en kgs/cm se lo multiplica por el espesor de la película en cm.
20. Para determinar la curva de Tensión/Esfuerzo de la película se empleó la Especificación ASTM Nº D882-612T.
25. La tabla siguiente da una comparación de las propiedades de varias muestras de película de nylon-6 recubierta con capa impermeable al oxígeno o de barrera pero sin la aplicación de tensión, y de las propiedades de varias muestras de película de embalaje de tereftalato de polietileno 50M25
30. 2mylar" (Marca Registrada). El copolímero de la capa

344105

14 AGO 1964



impermeable al oxígeno o de barrera, contenía aproximadamente 90% en peso, de cloruro de vinilideno, con acrilato de metilo y acrilonitrilo:

<u>PROPIEDAD</u>	<u>PELICULA RECUBIERTA EN BARRERA</u>	
	Mylar	Nylón-6
Tipo de transmisión de O ₂ (cc/645,16 cm ² - atm-24 horas)	< 1,0	< 1,0
Adhesión	Pasado (1)	Pasado (1)
Olor	6,4	7,2-8,8
Sabor	6,2	8,8-10
Disolvente retenido	Rastros	< 0,05%
Arrugas	Ninguna	Ninguna
Enturbiamiento	4,7%	3,1-4,6%
Brillo	70	70-106

(1) Condiciones ambientes; espécimen raspado.

La tabla siguiente muestra una -

5. comparación de las propiedades de varias muestras de película de Nylón-6 manufacturadas según el segundo, ejemplo del procedimiento, empleado tensión controlada, con las propiedades de varias muestras de película de embalar de "Mylar" 50M25 cubierta/con capa impermeable al oxígeno. El copolímero de la capa impermeable al oxígeno es como el anterior; la película de Nylón-6 era de, aproximadamente 0,0125 mm de espesor, la capa imprimadora de, aproximadamente, 0,00025 mm y la capa impermeable al oxígeno o de barrera de, aproximadamente 0,004 mm. de espesor.

344105

PELICULA RECUBIERTA



PROPIEDAD

	Mylar	Nylón-6
Tipo de transmisión de Oxígeno (cc/645,16 cm ² -atm-24 hrs)	0,5-0,9	0,5-0,9
Adhesión	Pasado (2)	Pasado (2)
Olor	6,4	6,5-8,5
Sabor	6,2	9-10
Disolvente retenido	Rastros (< 100 ppm)	Rastros (< 100 ppm)
Arrugas	Ninguna	Ninguna
Enturbiamiento	4,7%	3-5%
Brillo	70	65-85

(2) Espécimen raspado y comprobado después de envejer 16 horas a una humedad relativa de 100%.

- Las tablas arriba indicadas muestran que las películas de Nylón-6 cubiertas con capas impermeables al oxígeno o en barrera, hechas por ambos procedimientos son similares o superiores a las películas de Mylar cubiertas con capa impermeable al oxígeno o en barrera en cada una de las propiedades indicadas. Los datos indican superioridad en las -
5. propiedades de olor, sabor, enturbiamiento y brillo.
 10. Se empleó "Mylar" cubierto con capa impermeable al oxígeno o en barrera como elemento de comparación en las tablas por causa de su gran aceptación en la industria de embalaje para empaquetar artículos tales
 15. como carnes de comida.

Aunque se ha definido la "película recubierta en barrera", en lo presente, como una película que provee una barrera contra el oxígeno, las

344105



películas recubiertas en barrera de la presente invención poseen también buenas propiedades de barrera respecto a otros gases, por ejemplo, vapor de agua, dióxido carbónico y nitrógeno.

5. Antes de usarlos como material de embalaje, las películas recubiertas en barrera se unen preferiblemente por laminación a una película de polietileno, por un procedimiento convencional de laminación que utiliza un adhesivo. Alternativamente,
10. el polietileno puede aplicarse por recubrimiento mediante extrusión. Esto provee una capacidad de cierre hermético aumentada. El laminado resultante incorpora las mejores características de sus dos componentes, es decir, las propiedades superiores de impermeabilidad contra el oxígeno del Nylón-6 recubierto en barrera, y la capacidad superior de cierre hermético del polietileno.

15. Se compararon laminados de las películas de esta invención y de Mylar recubierto en barrera, preparados uniendo por laminación estas películas a polietileno, empacando en ellos al vacío, y cerrando herméticamente por calor, muestras de carnes de comida (salchichón y perros calientes), y haciendo envejecer las muestras bajo condiciones extremas de almacenaje (3,3°C, 50-70% de humedad relativa, y 125 bujías-pies de luz, encendidas durante 24 horas/día. Los embalajes laminados de Nylón-6 recubierto en barrera resultaron equivalentes a los paquetes laminados de Mylar recubierto en barrera, ya que los
20. dos tenían una vida de almacenamiento (el período de tiempo hasta que la carne empaquetada se decolora) de
- 25.
- 30.



344 105

más de 10-14 días. Los laminados de Nylon-6 recubiertos en barrera resultaron superiores por cuanto se pueden fabricar de ellos recipientes profundos (p. ejemplo 38,1 mm a 44,45 mm) con menos incidencia de recipientes rotos que en el caso de los laminados de Mylar recubierto en barrera. Los recipientes se forman, por ejemplo por succión.

- 5.
- Además de proveer un material de embalaje superior para carnes y quesos de comida, las películas de esta invención han demostrado proveer un material superior de embalaje para carnes congeladas embaladas al vacío, debido a su capacidad de resistir los esfuerzos de tensión a bajas temperaturas - causados por la expansión de carnes al congelarse, y la abrasión y doblamiento causados por el manejo a bajas temperaturas.
- 10.
- 15.

Se describen a continuación las formas de comprobación de las propiedades de las películas indicadas en las tablas:

20. Tipo de transmisión:

- La muestra de película a examinar se montó en una celda de transmisión de gas del tipo volumétrico, mantenida a 22,77°C, para formar una barrera entre las dos cámaras de la celda. La primera cámara se llenó de oxígeno a 3,5 kg/cm². La segunda cámara, mantenida a la presión atmosférica, se conectó a un capilar de vidrio que contenía una columna corta de líquido, cuyo movimiento indicaba y media el cambio del volumen de gas en la segunda cámara debido al paso de gas a través de la muestra de
- 25.
- 30.

344105



- película durante la prueba. El cambio de volumen resultante se convirtió a las unidades de cc/645,16 - cm²-24 horas de tiempo transcurrido - atmósfera de presión ejercida. La industria embaladora considera necesario un tipo de transmisión de oxígeno igual o menor que 1,0 cc/645,16 cm² - 24 hrs - atm., para asegurar una vida de almacenamiento razonable de las carnes y quesos de comida.

Adhesión:

10. Se empleó la prueba de cinta adhesiva "Scotch Tape", por ser la prueba standard de adhesión empleada en la industria de recubrimiento de películas. Se aplicó a la superficie a examinar cinta adhesiva Marca Scotch de celulosa regenerada (Nº -
15. 610), se la arrancó luego de la superficie y se examinó. Si la cinta había perdido su adhesividad debido a capas de la recubierta adheridas a ella, o si la superficie comprobada daba indicios de pelarse, la prueba se consideraba fracasada. Se emplearon varias
20. modificaciones de esta prueba, algunas de las cuales se indican a continuación:
- a) Condiciones ambientes:
- Se raspó la muestra (se raspa ligeramente una figura de rejilla sobre la superficie recubierta con una hoja de afeitar), se aplicó la
25. cinta y se la arrancó lentamente.
- Se raspó la muestra, se aplicó la cinta, y se la arrancó con un movimiento de sacudida rápida.
30. Lo mismo que los dos anteriores,

pero sin haber raspado la muestra.

b) Después de envejecer la muestra a 60°C, por 16 - horas, a 100% de humedad relativa se llevaron a cabo las mismas pruebas arriba descritas.

5. Olor:

Se empleó la prueba de la National Flexible Packaging Association. Esta prueba emplea una escala de 0-10, en la que 10 indica ausencia total de olor.

10. Sabor:

Se empleó la prueba de sabor de la National Packaging Association. Esta prueba emplea una escala de 0-10, en la que 10 indica la ausencia total de sabor.

15. Solvente retenido:

Se insertó en un matraz de 1000 cc una pieza de 1.860,5 cm² de película. El matraz estaba provisto de un cuello roscado. La boca del matraz se cerró herméticamente con lámina de aluminio y cinta, y se atornilló la tapa. El matraz se calentó a continuación en un horno a 60°C por una hora.

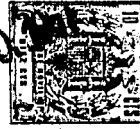
20. Se sacó el matraz, y se dejó enfriar a la temperatura ambiente, y se retiró la tapa. Se extrajo una muestra de 2 ml de aire del matraz, insertando una -
25. aguja hipodérmica a través de la lámina de aluminio, y bombeando varias veces el pistón de la jeringuilla. La muestra se analizó en un aparato de cromatografía de gases para determinar la cantidad de solvente retenido.

30.

Arrugas:

344 105

14 AGO



Esta fué una prueba subjetiva efectuada por exámen visual.

Enturbiamiento:

5. La medición de enturbiamiento se efectuó según la prueba de la ASTM Nº D1003-61. El resultado se expresa como porcentaje de luz que NO pasó a través de la película debido al enturbiamiento. Por tanto, cuanto menor era el valor indicado, menos enturbiamiento había presente.
- 10.

Brillo:

15. El brillo se midió empleando un Medidor de Brillo Gardner a un ángulo de 20°. El valor indicado representa la reflectancia de la película. Cuanto más alto el valor, más brillante era la película.

N O T A

20. 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 con fecha 16 de agosto de 1.967, bajo el número Ser nº 572.796, acogiéndose por 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 so
- 25.
- 30.

344 105

24 AGU



bre: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA PELÍCULA PLAS-
TICA IMPERMEABLE AL OXIGENO"; caracterizándose por -
lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para producir

5. una película plástica impermeable al oxígeno, median-
te formación de una capa impermeable al oxígeno sobre
una película de substrato, caracterizado porque se -
forma sobre una película de substrato de Nylon, una
capa imprimadora de poliuretano, y a continuación y
10. por encima de la capa imprimadora se forma una capa
impermeable al oxígeno, que comprende un copolímero
de cloruro de vinilideno con, por lo menos, un como-
nómero elegido del grupo consistente en ácido meta-
crílico y sus ésteres de alquilo, ácido acrílico y
15. sus ésteres de alquilo, acrilonitrilo, metacriloni-
trilo, cloruro de vinilo y ácido itacónico, contienien-
do dicho copolímero del 88% al 96% en peso de cloru-
ro de vinilideno.

2ª.- Procedimiento, según la rei-
vindicación 1, caracterizado porque se forma, entre
20. la capa imprimadora y la capa impermeable al oxígeno,
una capa impermeable al agua que consiste esencial-
mente en un copolímero de 70-95% en peso de cloruro
de vinilideno y 5-30% en peso de acrilonitrilo.

3ª.- Procedimiento, según las rei-
vindicaciones 1 y 2, caracterizado, porque la capa -
impermeable al oxígeno se forma a partir de un copolí-
mero de cloruro de vinilideno con un metacrilato o un
acrilato alquílico, en el que el grupo alquilo contie-
25. ne de 1 a 8 átomos de carbono.

30.

344²⁶105



5. 4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa impermeable al oxígeno se forma a partir de un copolímero que contiene del 90% al 95% en peso de cloruro de vinilideno, y, como comonomeros, acrilato de metilo y acrilonitrilo.
10. 5^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película de substrato de Nylón es de un espesor de 0,01 a 0,05 mm., la capa imprimadora de poliuretano es de un espesor de 0,00025 a 0,0005 mm, la capa impermeable al agua, si la hay, es de un espesor de 0,00025 a 0,00075 mm., y la capa impermeable al oxígeno es de un espesor de 0,002 a 0,004 mm.
15. 6^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película de substrato es de Nylón-6.
20. 7^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película impermeable al oxígeno resultante se une por laminación, subsecuentemente, a una película de polietileno.
25. 8^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa imprimadora se aplica por recubrimiento con rodillo grabador con una solución de la composición imprimadora formadora de poliuretano en un disolvente orgánico; la capa impermeabilizante, si se aplica, se forma por recubrimiento con rodillo grabador con una solución del copolímero impermeabilizante en un disol-
- 30.

344105



vente orgánico, y la capa impermeable al oxígeno se forma por recubrimiento por barra reguladora con una dispersión acuosa del copolímero formador de la capa impermeable al oxígeno.

5. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película se mantiene bajo tensión, durante la formación de las diferentes capas sobre la película de substrato.

10. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque la película de substrato es de Nylon-6 y no se aplica una capa impermeable al agua.

15. 11ª.- Procedimiento para producir una película plástica impermeable al oxígeno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente - Memoria y en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

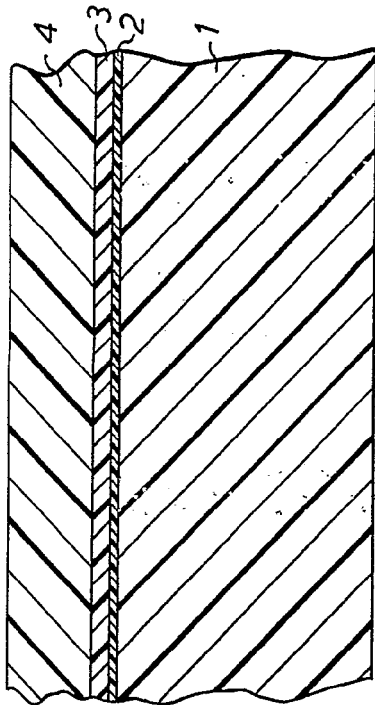
L. GÓMEZ ACEBO Y MODER

Firmado: F. Hernández Ruiz

Handwritten signature and a circular stamp containing the date '10 AGO 1967'.

344105

FIG.1.



344105

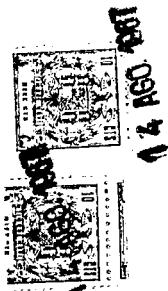
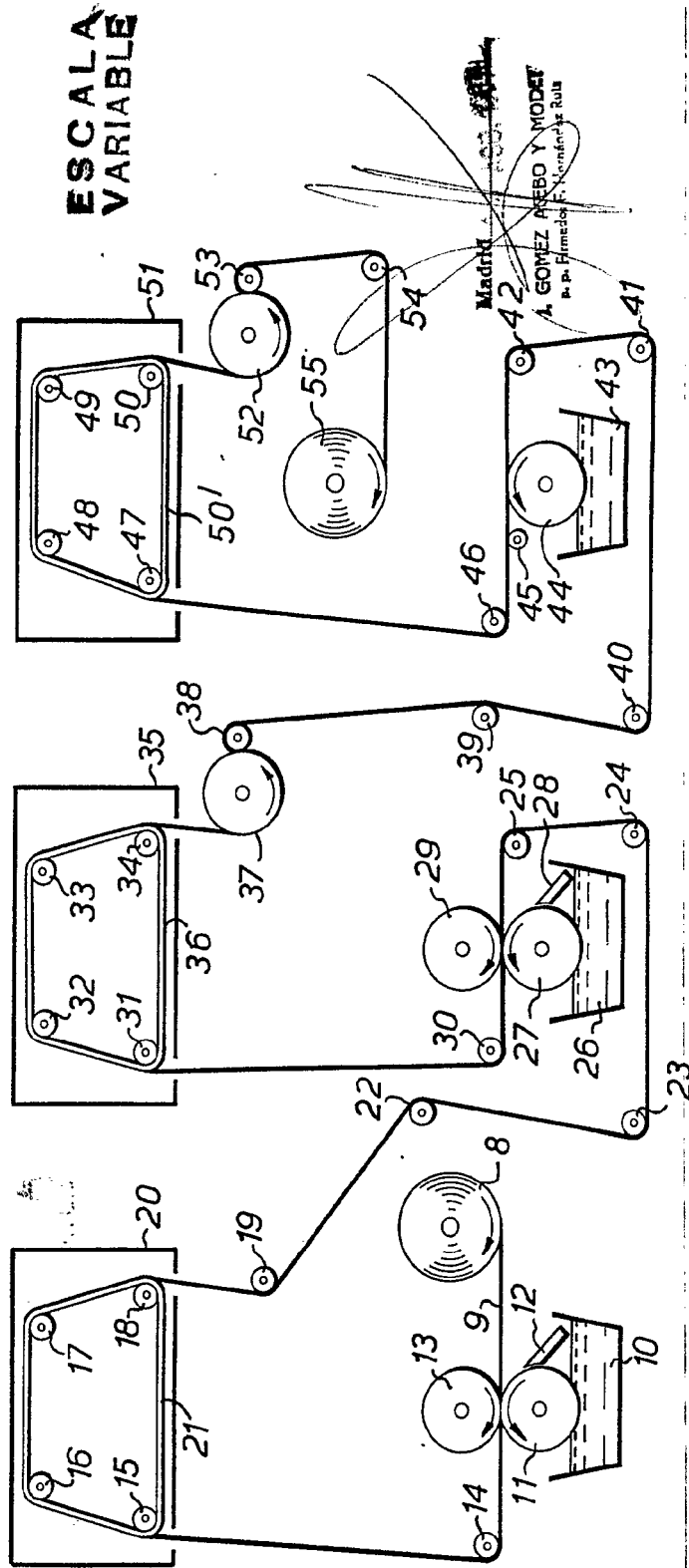


FIG.3.



344105

FIG. 1.

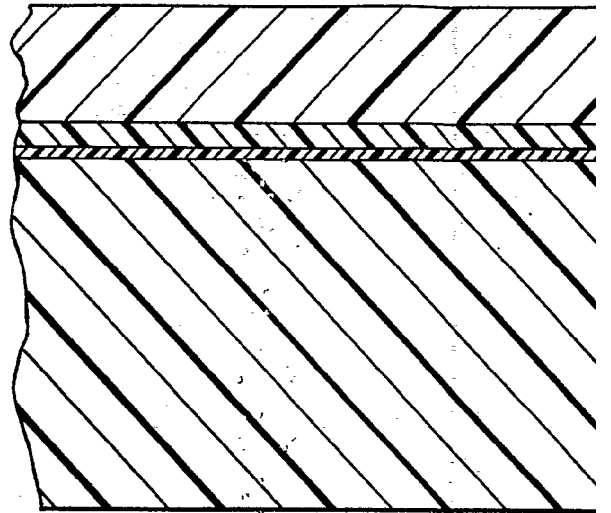


FIG. 3.

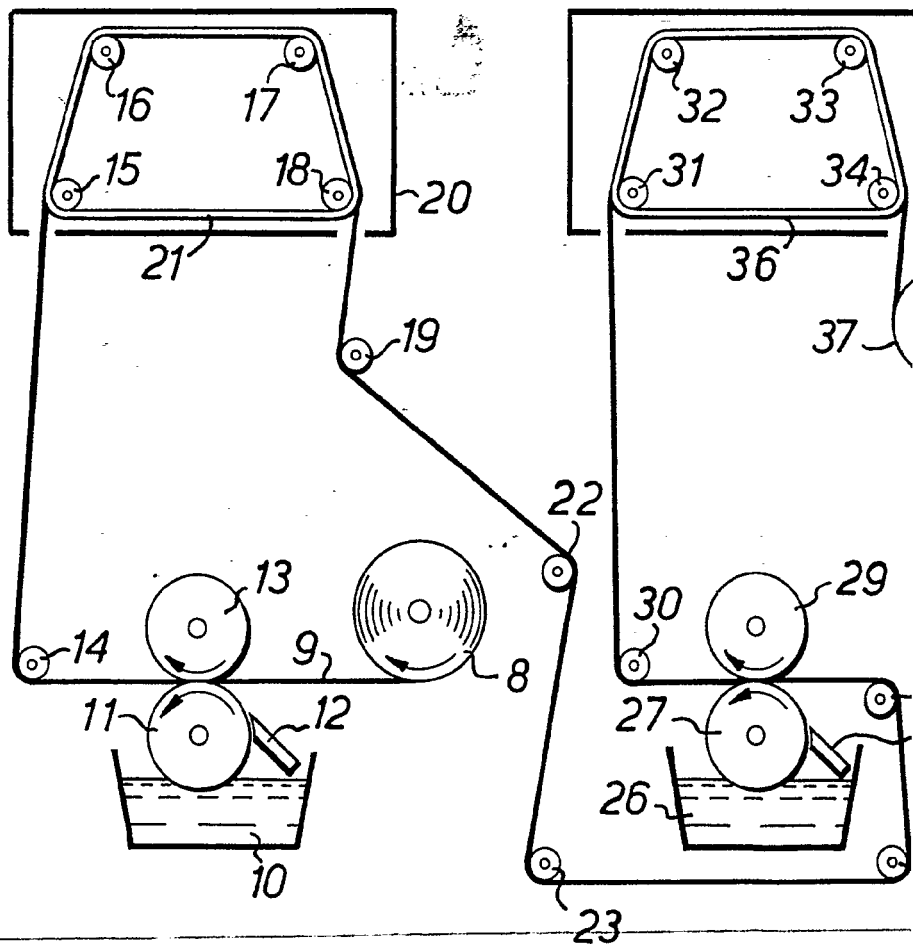
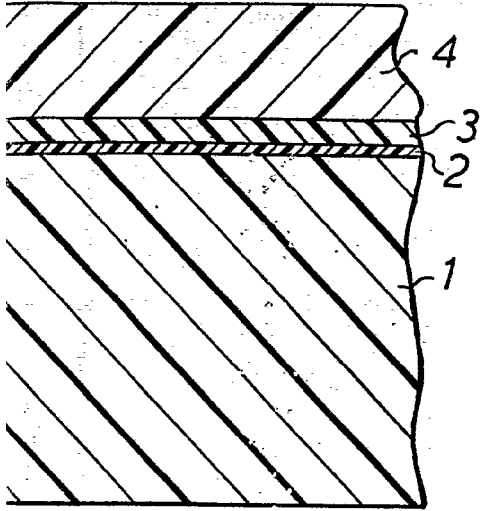


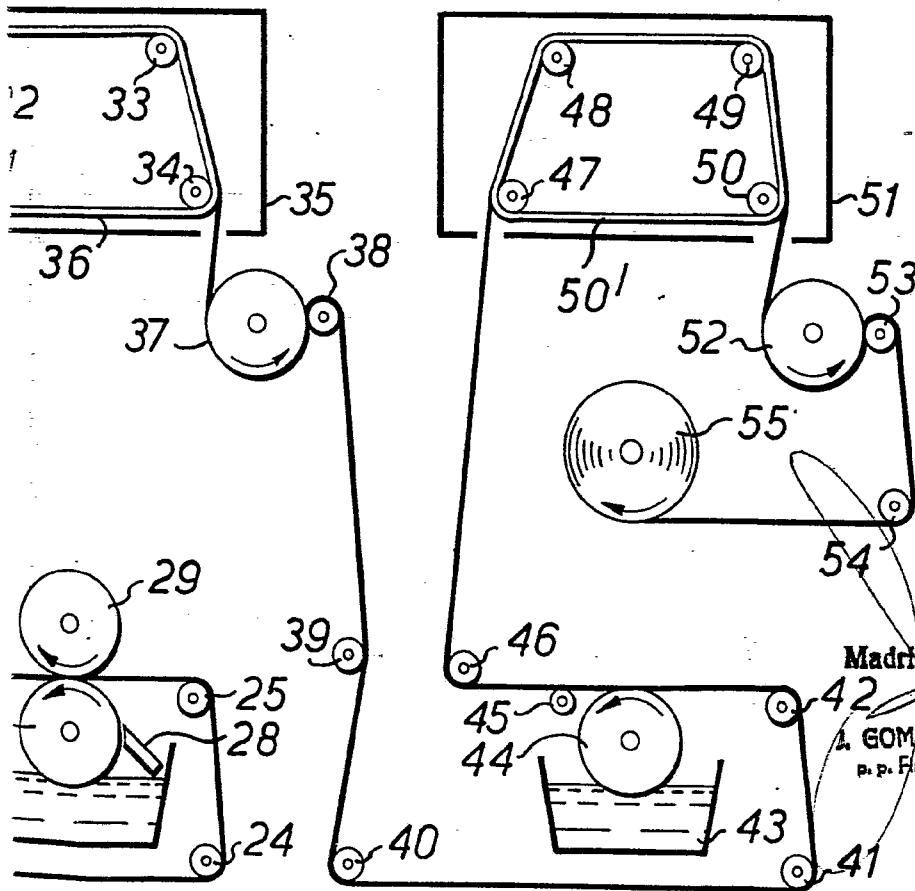
FIG. 1.



344105



FIG. 3.



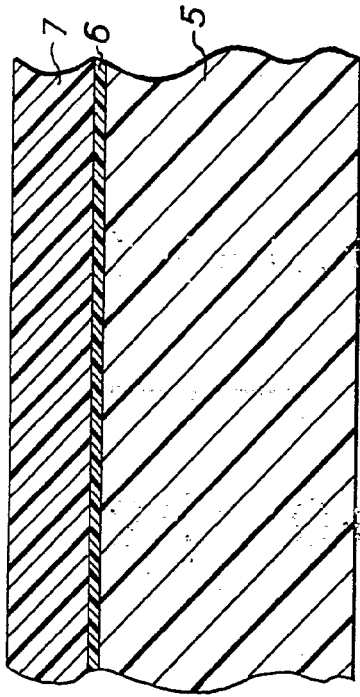
ESCALA VARIABLE

Madrid
 A. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
 p. p. Firmados F. Hernández Ruiz

344105

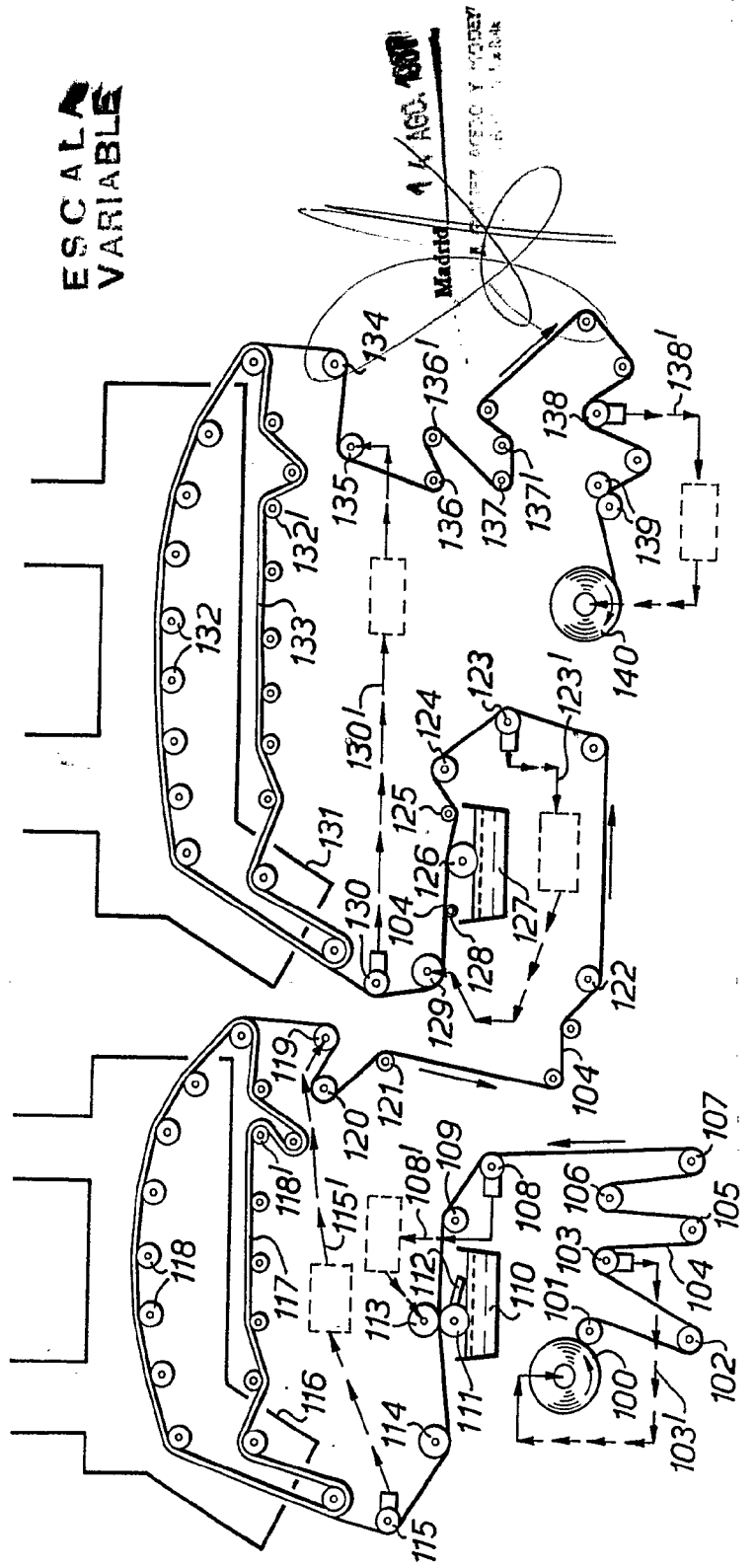
344105

FIG. 2.



14 AGO. 1900

FIG. 4.



344105

FIG. 2.

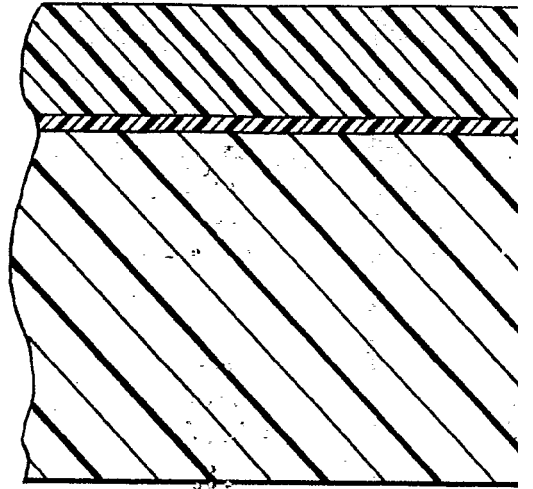
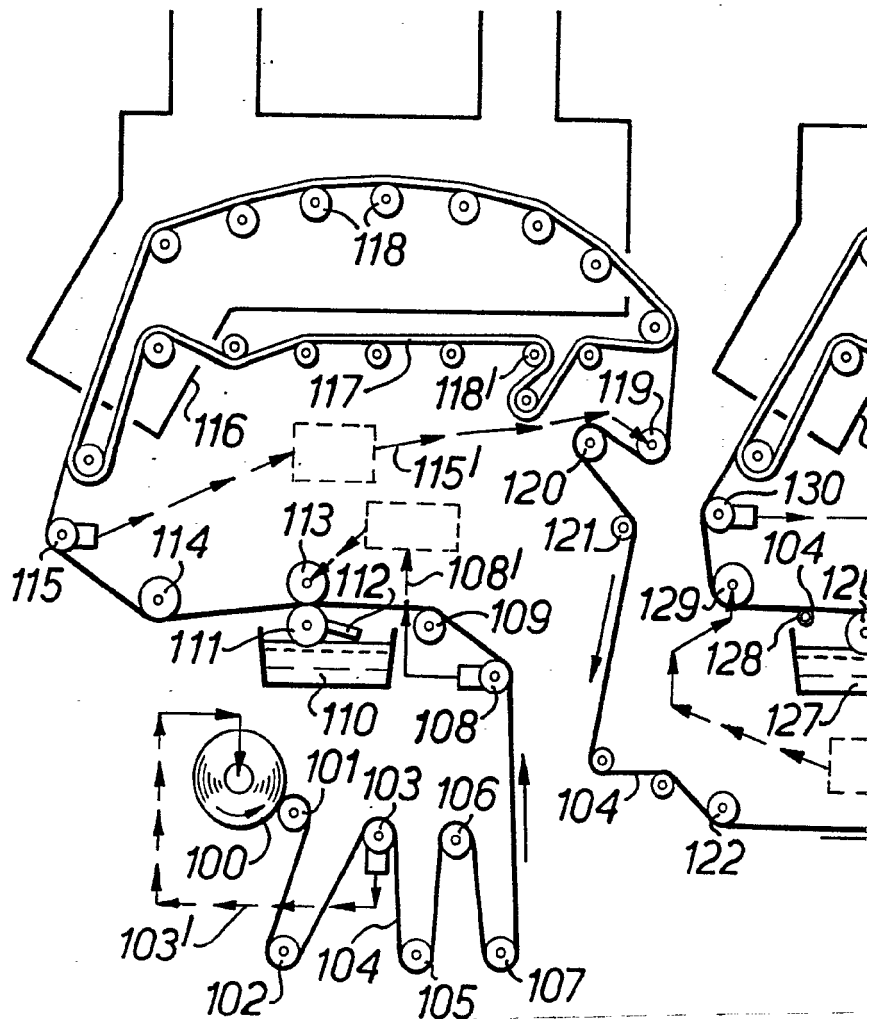
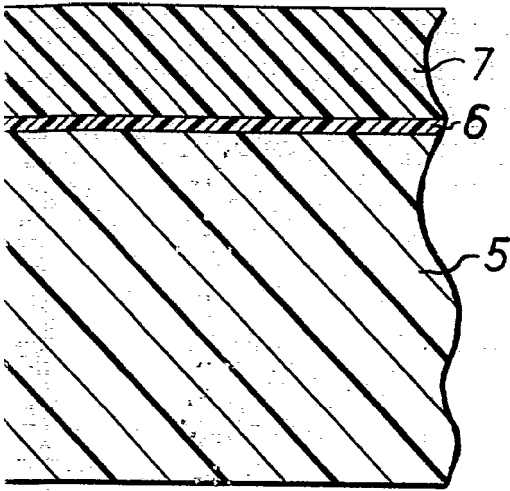


FIG. 4.



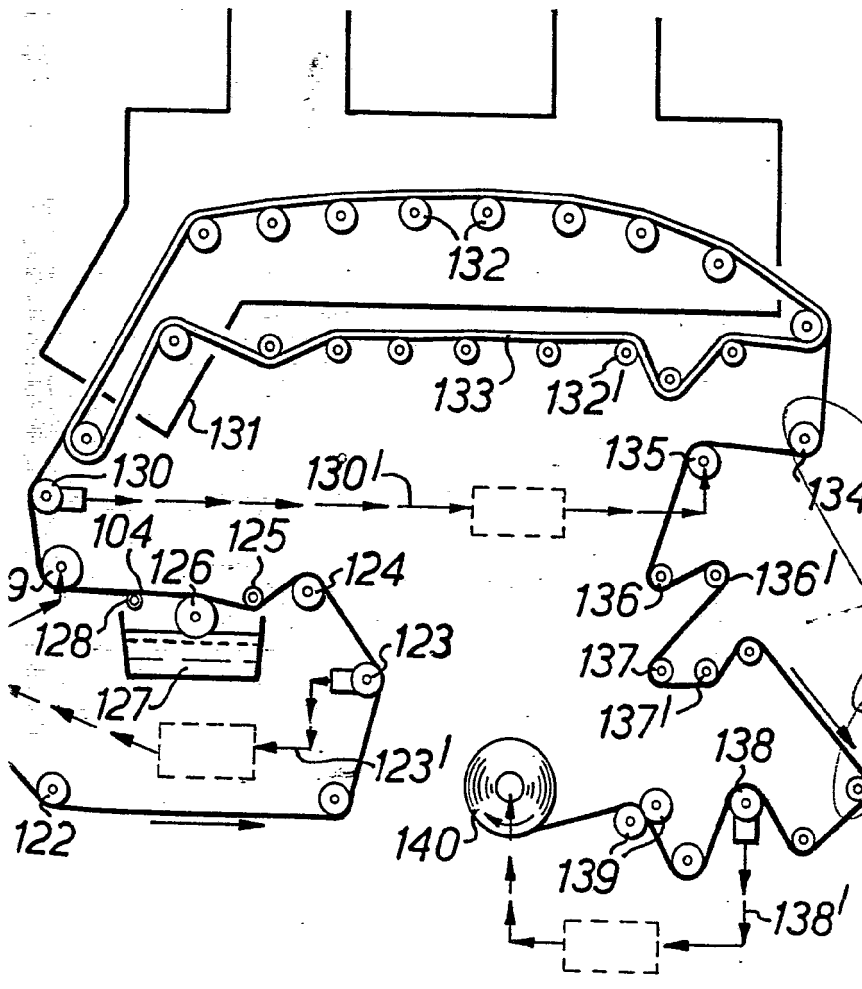
344105

FIG. 2.



14 AGO. 1900

FIG. 4.



ESCALA VARIABLE

Madrid

14 AGO. 1900

J. GOMEZ ACEBO Y MORA

Plaza de San Mateo, 10, Madrid