

401294

PATENTE DE INVENCION

Folio A/18302.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PELICULAS DE
POLIMEROS TERMOPLASTICOS ORIENTADOS.

Solicitante W.R.GRACE & CO., entidad norteamericana, residente
en 3, Hanover Square, New York, New York 10004,
EE.UU. de A.

Int. Cl.: B29D, B32B, C08F

Esta invención se relaciona con una película de un polímero termoplástico orientado y con laminados que contienen dicha película. La película y los laminados poseen una excelente resistencia a los malos tratos y son de especial utilización como materiales de envasado. Un

5.



empleo particularmente valioso consiste en el envasado de alimentos, en especial carnes rojas, frescas a las que no se han quitado los huesos.

5. Para muchas finalidades, los materiales de envasado requieren tener una elevada resistencia a los malos tratos, para sobrevivir de estos últimos durante el transporte y manipulación de los envases. Cuando los artículos que se encuentran dentro del envase no son blandos o resistentes, los malos tratos pueden presentarse también desde el interior del envase durante su transporte y manejo. Un ejemplo de artículos particularmente capaces de realizar un mal trato interior es la carne con hueso, es decir, una pieza de carne que contiene hueso. Se puede presentar la rotura del material de envasado por los huesos relativamente duros, cuya rotura afecta adversamente, como es lógico, a la carne. Otra gran mayoría de artículos de consumo requieren el envasado en un material de elevada resistencia a los malos tratos.
- 10.
- 15.

20. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una película de un polímero, o mezcla de polímeros, termoplástico molecularmente orientado, caracterizado por tener una estrecha distribución del peso molecular, como más adelante se definirá.

25. La distribución del peso molecular característica se define con referencia a la figura 5 de los dibujos adjuntos. La figura 5 es un gráfico de la distribución de peso molecular de polímeros. El peso molecular del polímero se traza a lo largo de las abscisas (eje x) y el porcentaje de moléculas que tienen aquél peso se traza a lo largo de las ordenadas (eje y) Los números presentes en el eje x
- 30.



son una medida del peso molecular en términos de las unidades normalmente empleadas en las curvas de penetración de gel. En la figura 5 se muestran dos curvas, A y B.

5. La curva A es la distribución del peso molecular de un polímero de alquileno/acetato de vinilo.

10. La curva B es la distribución del peso molecular de otro polímero entre los mismos límites: la distribución mostrada por la curva B es más amplia que la mostrada por la curva A, es decir, el área bajo la curva B limitada por el eje x y las ordenadas x_1 y x_2 , es más pequeña que el área limitada por la curva A. En otras palabras, se encuentra distribuido menos del polímero total entre los confines estrechos de peso molecular representados por la distancia de x_1 a x_2 a lo largo del eje x.

15. La distribución de peso molecular indicada en esta memoria se determina mediante el empleo de un cromatógrafo de penetración de gel. Se ha encontrado que un polímero que tiene la distribución de peso molecular de la curva A, de la figura 5, es satisfactorio mientras que un polímero que tiene una distribución de peso molecular de la curva B es menos satisfactorio para las películas de esta invención. Estas curvas fueron analizadas mediante técnicas estadísticas standard y se realizaron las siguientes determinaciones:

	<u>Curva A</u>	<u>Curva B</u>
25. Desviación standard (sd)	3,07	3,65
Peso molecular medio en número (M)	28,96	27,89
Coefficiente de variación (100) (sd) M	10,62	13,08
Area bajo la curva, \pm 10% de M	64,32	50,72



De este modo, se ha encontrado que el polímero deberá tener un coeficiente de variación que no exceda de 13, el cual es denominado en esta memoria como una distribución de peso molecular "estrecha". El peso molecular promedio en número es el peso molecular promedio pesado consistente en la suma del peso molecular mostrado sobre la abscisa de la figura 5 más el número de moléculas de un peso determinado representado por el porcentaje mostrado sobre la ordenada.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

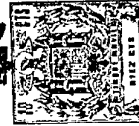
Más particularmente se ha demostrado que para los polímeros que tienen un peso molecular promedio en número de 28 aproximadamente (curvas A y B) el área bajo la curva de distribución deberá ser más grande que el área mostrada por la curva B en un área limitada por una abscisa de $\pm 10\%$ del peso molecular promedio en número (x_1 y x_2 en la figura 5), una ordenada inferior de 0 y las ordenadas superiores representadas por la curva de distribución. Con preferencia, el área no será más pequeña que el área similar para la curva A menos el 50 %, más preferiblemente 25 %, de la diferencia entre las áreas existentes por debajo de las curvas A y B. En otras palabras, para los polímeros que tienen un peso molecular promedio en número de 28 aproximadamente, el área es superior a 50,72, con preferencia superior a 57,57, más preferiblemente superior a 60,94. El área mínima preferida, que no es más pequeña que el área bajo la curva A menos el 25 % es designada aquí como una distribución de peso molecular "muy estrecha".

La distribución de peso molecular preferida es una distribución similar a la curva A, es decir, confinada a la curva de campana standard (en forma de campana).

El polímero termoplástico de la película de la



- invención está molecularmente orientado, lo cual quiere dar a entender normalmente que la película se obtiene mediante estirado y contracción de una película de polímero de la distribución de peso molecular requerida. La
5. invención incluye también un método para fabricar la película en este proceso.
- Una clase preferida de polímeros son los polímeros de etileno, es decir polímeros que comprenden (consisten en o incluyen) unidades de etileno polimerizadas.
10. Son especialmente preferidos los copolímeros de etileno y acetato de vinilo que contienen 5 - 20 % en peso de unidades derivadas de acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo indicados en esta memoria comprenden (consisten totalmente en o incluyen simplemente como parte) unidades polimerizadas de etileno y acetato de vinilo. De este modo, pueden estar presentes otros
15. ingredientes; el polímero podría ser un terpolímero u otro polímero que no sea un copolímero en tanto en cuanto las porciones predominantes se deriven de etileno y acetato de vinilo. Para orientar dichos polímeros es mejor realizar primeramente la reticulación de los mismos. Los caminos para llevar a cabo dicha reticulación son conocidos per se, por ejemplo, mediante irradiación.
20. Además de una película simple, la invención incluye también laminados que contienen dicha película.
25. En una versión, la invención incluye un laminado flexible que comprende un sustrato en forma de una película de la invención, llevando dicho sustrato como mínimo otra capa de un material polimérico.
30. Un método general para fabricar las películas



- y laminados de esta invención, comprende estirar biaxialmente una película del polímero termoplástico orientado de estrecha distribución de peso molecular, bien en forma de una película simple o bien como la capa exterior
5. de un laminado. Cuando ha de fabricarse un laminado, un método conveniente comprende extruir en fundido sobre una película no estirada de dicho polímero como mínimo una capa de otro polímero, con lo cual se forma un laminado, y estirar entonces biaxialmente el laminado.
10. La invención incluye también un laminado flexible, adecuado para emplearse en operaciones de envasado, caracterizado porque tiene una capa exterior de un copolímero de etileno y acetato de vinilo, orientado, preferiblemente irradiado, siendo el 5 - 20 % en peso
15. de las unidades, unidades de acetato de vinilo. Preferiblemente, ambas capas exteriores (capas superior e inferior) son de dicho copolímero. Entre las capas exteriores puede estar presente una capa de barrera, la cual puede ser cualquiera de las descritas en esta memoria.
20. En este aspecto, la invención no se limita por la naturaleza de la distribución de peso molecular de cualquiera de los polímeros.
- Los laminados de la presente invención poseen diversos usos, tanto en el envasado como en otros campos de aplicación. Una clase preferida de laminado para utilizarse en el envasado, consiste en una en la cual el
25. sustrato lleva, en orden, una capa de barrera de baja permeabilidad al oxígeno y una capa resistente a los malos tratos. Dicho laminado puede fabricarse por extrusión en fundido de una película sustrato, enfriamiento
- 30.



- de la película para solidificarla, extrusión en fundido sobre una capa de barrera, solidificación de la capa de barrera y extrusión en fundido, sobre la capa de barrera, de una película resistente a los malos tratos, para formar un laminado, y estirar biaxialmente el laminado.
5. Esta clase de laminado se describirá más adelante con mayor detalle, pero ha de entenderse que la invención no se limita en modo alguno a dichos laminados.
- La capa de barrera de baja permeabilidad al oxígeno, la cual constituye un requerimiento particularmente importante para un laminado de envasado, es preferiblemente fabricada a partir de un copolímero de cloruro de vinilideno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado, conteniendo el copolímero por lo menos 50 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno.
10. Dicho copolímero se denomina en esta memoria como un "polímero de cloruro de vinilideno". Convenientemente es un copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo. Este copolímero puede contener, por ejemplo,
15. 70 - 85 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno y 30 - 15 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilo. Otros monómeros adecuados para la polimerización con cloruro de vinilideno, al objeto de proporcionar un material de barrera, son bastantes y de
20. sobra conocidos y, por consiguiente, no se indicaran en esta memoria. Aunque los polímeros de cloruro de vinilideno son los más normalmente empleados como capas de barrera, en especial se han utilizado otros materiales tales como polímeros de cloruro de vinilo, polímeros
25. fluorcarbonados y muchos otros y las citadas capas pue-
- 30.

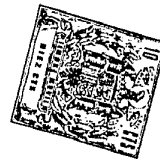


den estar presentes en los laminados de la invención.

- Los laminados que contienen una capa de barrera de polímero de cloruro de vinilideno, se han descrito ya en la patente U.S.A. No. 3.549.389, patente canadiense No. 743.021, patente U.S.A. No. 3.031.332, patente U.S.A. No. 2.968.576 y patente U.S.A. No. 2.955.869. Sin embargo, con tales laminados es normalmente necesario el empleo de medios protectores de los pinchazos, tales como los mostrados en la patente U.S.A. No. 2.891.870. En
5. En adición, puede verse que los laminados de la técnica anterior han requerido la formación de dobleces separados para proporcionar la necesaria resistencia a los malos
10. tratos de una lámina, las características adhesivas necesarias de otras láminas y las propiedades de barreras de otra lámina o diversos tratamientos especiales para obtener una característica de adhesión adecuadas entre los
15. dobleces. En adición, los copolímeros de etileno que tienen un contenido sustancial en acetato de vinilo no han creído ser satisfactorios para una lámina exterior o interior o un revestimiento que deba ser resistente a los
20. malos tratos. En general, solo aquellos copolímeros de acetato de vinilo/etileno que tienen un contenido en acetato de vinilo inferior al 5 % han resultado ser adecuados para dicho empleo. Estos son solamente unas cuantas
25. desventajas de los laminados de la técnica anterior.

Por consiguiente, existe una necesidad para encontrar un laminado de una construcción simplificada que posea todas las características necesarias para el envasado, en especial para el envasado de cortes con

30. hueso de carnes, sin el empleo de auxiliares especiales

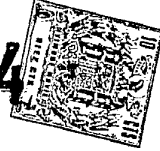


de envasado. Los laminados que satisfacen esta necesidad se obtienen mediante la presente invención.

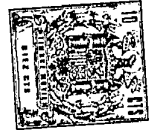
5. El polímero de vinilideno de la capa de barrera de los laminados de la invención es preferiblemente una mezcla de 5 - 40 % en peso de polímero en suspensión y 60 - 95 % en peso de polímero en emulsión, con preferencia con una resina epoxi mezclada con dicha mezcla en una cantidad de 2 - 10 % en peso, basado en el polímero. Dicha mezcla forma parte, por sí misma, de la presente invención.
- 10.

- Otro material de capa de barrera consiste en una capa extruida en fundido de un polímero de cloruro de vinilideno de grado de revestimiento líquido, descrito más detalladamente a continuación. La invención no solo
15. incluye los laminados que tienen dicha capa de barrera sino que se extiende generalmente a un método de formación de un objeto, una película o no, cuyo método comprende formar en fundido un copolímero de cloruro de vinilideno de grado de revestimiento líquido. En una forma
20. preferida, el polímero de cloruro de vinilideno de grado de revestimiento líquido está presente en una cantidad de 5 - 100 % constituyendo el resto (si es que existe) el 2 - 10 % de una resina epoxi y polímero de cloruro de vinilideno de grado de extrusión en fundido.

25. El material polímero preferido para la primera capa (sustrato) del laminado es un copolímero de etileno con acetato de vinilo que tiene 5 - 20 %, más preferiblemente 8 - 12 % en peso, de unidades derivadas de acetato de vinilo y la distribución de peso molecular requerida.
30. La distribución de peso molecular del polímero es conve-



- nientemente al azar en general y más preferiblemente es la distribución de curva de campana standard que se representa por la línea A en la figura 5. Puede observarse que esta curva no constituye exactamente una curva de campana; una curva exacta debería ser inesperada en un producto comercialmente producido. La tercera capa, la resistente a los malos tratos, es preferiblemente del mismo copolímero y, si se desea, puede ser precisamente del mismo copolímero empleado en el sustrato.
- 5.
10. Las versiones de la invención serán descritas ahora con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:
- La figura 1 es un diagrama esquemático del aparato utilizado en un método preferido para fabricar un laminado de la invención.
- 15.
- La figura 2 es una vista en sección transversal de un cabezal de boquilla que forma parte de este aparato.
- La figura 3 es una vista tomada a lo largo de la línea 3-3 de la figura 2.
- 20.
- La figura 4 es una vista en sección transversal de un laminado de la presente invención.
- La figura 5 es un gráfico de la distribución del peso molecular, como anteriormente se ha explicado.
- Los porcentajes se expresan en peso a menos que se diga otra cosa.
- 25.
- Con referencia a la figura 1 de los dibujos, el tubo 10 se extruye descendientemente desde el cabezal de boquilla 11 el cual se alimenta desde el extruder 9. El tubo extruido tiene un espesor de 250 a 750 micras, más preferiblemente de 375 a 625 micras. Después de
- 30.

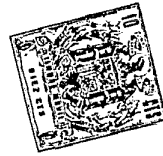


- enfriar mediante una pulverización de agua suministrada desde el anillo de enfriamiento 12, el tubo se aplasta mediante rodillos aplastadores 13 y se alimenta a través de una cámara de irradiación 14 rodeada por un relleno 15, en cuya cámara se irradia con electrones procedentes de un acelerador-transformador con núcleo de hierro 16. Pueden utilizarse otros aceleradores tales como el transformador de Van der Graff o de resonancia. La radiación no está limitada a los electrones procedentes de un acelerador, siendo utilizable cualquier radiación ionizante. La unidad de radiación empleada en esta memoria es el RAD el cual se define como la cantidad de radiación que disipará 100 ergios de energía (medida como energía absorbida) por gramo de material irradiado. El MR es un millón (10^6) de RADS.

- En casos especiales puede ser deseable reticular el polímero por otros medios, tales como mediante agentes reticulantes químicos. En el procedimiento preferido, sin embargo, se emplea la irradiación y preferiblemente como se describe más abajo. El tiempo de irradiación del tubo de copolímero de etileno/acetato de vinilo, 10, no es crítico pero solamente necesita ser suficiente para proporcionar la dosis requerida para realizar la reticulación. En la presente versión, el tubo 10 es irradiado preferiblemente a una dosis de 2 - 15 MR y más preferiblemente a una dosis de 2 - 10 MR.

- El tubo 10 es guiado a través de la cámara de irradiación 14 mediante rodillos 17. Después de la irradiación, el tubo 10 se dirige hacia los rodillos aplastadores 18. después de lo cual se infla ligeramente

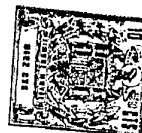




- mediante una burbuja de gas atrapada 20. El tubo no es estirado significativamente de forma longitudinal antes del inflado, puesto que los rodillos 18 se mueven a la misma velocidad aproximadamente que los rodillos anteriores 13. El tubo se infla solamente en un grado suficiente para proporcionar un tubo practicamente circular sin ninguna orientación transversal significativa.
5. El tubo irradiado, ligeramente inflado, 10 se pasa a través de una cámara de vacío 21 hacia una boquilla de laminación o revestimiento 22 dispuesta más abajo de la cámara 21. Una segunda película tubular 23 se extrae en fundido, desde la boquilla de revestimiento 22, y se reviste sobre el tubo irradiado 10, y directamente adherida a este último, para formar un laminado tubular de dos dobleces 24. La segunda película tubular 23 es preferiblemente una película de barrera. Con preferencia, dicha película es de un polímero de vinilideno que tiene por lo menos 50 % en peso de unidades derivadas de un monómero de vinilideno y más preferiblemente una composición consistente en copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo con 5 - 40 % de las unidades derivadas de cloruro de vinilo, más preferiblemente 5 - 30 %. Esta composición es con preferencia 5 - 40 % de polímero en suspensión y 60 - 95 % de polímero de emulsión, más preferiblemente 5 - 15 % de polímero en suspensión y 85 - 95 % de polímero en emulsión. La capa de barrera preferida incluye también 2 - 10 %, convenientemente 4 - 6 %, en peso de la capa, de resina epoxi. De este modo, la capa de barrera preferida está basada en un copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo, teniendo un 5 - 40 %
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de unidades derivadas de cloruro de vinilo, mezcladas con 2 - 10 % de resina epoxi siendo el copolímero mismo una mezcla de 5 - 40 % de polímero en suspensión y 60 - 95 % de polímero en emulsión. La composición de la capa de barrera más preferida comprende (a) un copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo que posee 15 - 30 % de unidades derivadas de cloruro de vinilo y (b) 4 - 6 % de resina epoxi, siendo el copolímero una mezcla de 5 - 15 % de polímero en suspensión y 85 - 95 % de polímero en emulsión.
5. 10. La "resina epoxi" significa una resina termoendurecible que contiene grupos epoxi, de elevada viscosidad, que no ha de confundirse con los aceites epoxidados que constituyen los plastificantes epoxi usuales y que normalmente se forman a partir de aceite natural epoxidado y que son mucho menos viscosos.
15. Es completamente inesperado que la mezcla de resinas en emulsión y suspensión, particularmente aquellas del polímero de vinilideno, puedan extruirse en fundido y conformarse en una película biaxialmente orientada de buena calidad. Normalmente, deberá ser esperado que la resina en suspensión causara la formación de geles en la resina en emulsión durante la extrusión. Sin embargo, en el presente caso el polímero en suspensión parece actuar como un estabilizador en lugar de provocar la formación de geles en la película de polímero en emulsión. A pesar de que la entidad solicitante no intenta depender de teoría alguna, se cree que el polímero en suspensión funde más lentamente en el cilindro del extruder y actúa como un agente de limpieza durante el paso
20. 25. 30.



de la mezcla a través del extruder evitando el depósito del polímero sobre la superficie del cilindro del extruder y evitando con ello su descomposición. En otras palabras, el polímero en emulsión tiende a pegarse cuando

5. funde y el polímero en suspensión actúa en cierto modo en forma similar a los cojinetes de bolas, moviéndolo a lo largo del cilindro. Desde luego, la mezcla total de copolímeros funde eventualmente y se extruye.

10. Se ha encontrado que cuando el contenido en polímero en suspensión de la mezcla polimérica es superior al 20 %, resulta difícil la orientación de la película. Solamente con un manejo cuidadoso es posible utilizar una mezcla que contiene hasta un 40 % de polímero en suspensión. La razón de esta dificultad de orientación, surge
15. del hecho de que los cristales se forman más rápidamente en una película de polímero en suspensión. De este modo, el polímero en suspensión actúa como un contaminante en el polímero en emulsión en el sentido de que el polímero en suspensión cristaliza demasiado rápidamente para que
20. se obtenga un descenso suficiente (reducción del espesor de la película) durante la etapa de orientación.

- Se ha encontrado que es posible operar a temperaturas de extrusión comprendidas entre las condiciones de procesado normales para los polímeros polimerizados en emulsión y en suspensión, en otras palabras a
25. temperaturas de 138 a 171°C para la mayor parte de las composiciones preferidas. Con anterioridad no se creía que los materiales mezclados fueran compatibles en el estado de polímero fundido a causa de las diferencias
30. en las velocidades de fusión en estos dos polímeros.

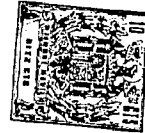


De este modo, el extruder 25 se opera preferiblemente a una temperatura de cilindro de 43 a 160°C, más preferiblemente de 121 a 149°C y la boquilla de extrusión se opera preferiblemente a una temperatura de 138 a 171°C, más preferiblemente a 146 - 157°C. El tubo extruido tiene un espesor de 25 a 125 micras, más preferiblemente de 50 a 100 micras.

El extruder 25 es convencional, por ejemplo, un extruder standard de 8,2 cm.

10. Los detalles de la boquilla 22 pueden apreciarse mejor con referencia a las figuras 2 y 3. La boquilla 22 es una boquilla de cabezal transversal circular que tiene un adaptador 26 acoplado a la misma para proporcionar, en su forma preferida, una abertura 27 de 8,9 cm para el tubo ligeramente inflado 10. La abertura 27, a través de la cual pasa el sustrato inflado, ha sido formada a través del mandril 28, el cual está unido al alojamiento de la boquilla 29. La trayectoria del material de revestimiento fundido 23 se indica mediante las flechas en las figuras 2 y 3. La cámara de vacío 21 suministra un vacío suave, por ejemplo, en la gama de 0 a 6,4 cm de agua, sobre la boquilla 22 para arrastrar o succionar la película extruida 23 mientras se encuentra aún en estado fundido contra el tubo inflado 10 al objeto de evitar la formación de burbujas ocluidas en el laminado 24. La cámara de vacío 21 puede consistir simplemente en un alojamiento cilíndrico cuyo diámetro interior se conforma estrechamente al diámetro exterior del tubo inflado. Puede aplicarse un vacío a través de la salida 30 por medios convencionales productores de

401294



vacío (no mostrados).

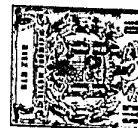
- Otro material preferido para la capa de barrera consiste en un material de revestimiento del tipo empleado para depositar un revestimiento de polímero de vinilideno a partir de un disolvente o emulsión. Anteriormente, dicho material ha sido normalmente aplicado a partir de una solución en un disolvente, a temperatura ambiente, secándose luego la capa. Este polímero de "revestimiento líquido" puede sustituir al polímero polimerizado en suspensión de la composición de barrera preferida anteriormente descrita. Se cree que este material de polímero de vinilideno de "revestimiento líquido" actúa exactamente de forma opuesta al polímero en suspensión, tiene una viscosidad en fundido inferior y realza el flujo de la composición de capa de barrera en forma de un lubricante. Los polímeros de vinilideno de revestimiento líquido no se creía que fueran extruibles en fundido. En otros casos, se ha encontrado posible sustituir la totalidad del polímero de vinilideno de la composición y de la capa de barrera por el polímero de vinilideno de "revestimiento líquido", mediante extrusión en fundido. Como podrá comprenderse, es sorprendente que se pueda formar una buena película de esta forma. Los polímeros de vinilideno de revestimiento líquido son también normalmente polimerizados en emulsión pero han establecido un carácter distintivo en la técnica. Con preferencia, este polímero de vinilideno contiene 5 - 15 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. La película de dos dobleces 24 se pasa a la



boquilla de revestimiento o laminación 32, con preferen-
cia mientras se encuentra todavía caliente. En un proce-
so discontinuo, sería posible enfriar el tubo 24 antes
de pasarlo a la segunda boquilla de revestimiento 32
5. pero esto necesitaría también normalmente un re-inflado
y un re-calentamiento del tubo, para obtener una exce-
lente unión entre la segunda capa y la primera capa. La
primera capa, considerando el tubo desde el exterior del
mismo, sería tanto la capa exterior como la capa interior
10. del tubo.

Desde la boquilla de revestimiento 32 se extru-
ye en fundido una tercera capa que se reduce sobre el
laminado tubular de dos dobleces 24, adheriéndose direc-
tamente al mismo, para formar un laminado tubular de
15. tres dobleces 34. El laminado tubular 33 es con preferen-
cia de una composición elegida entre aquellas proporcio-
nadas a la hora de explicar la película tubular 10 ante-
riormente. Aunque no es necesario que tenga la misma com-
posición que la película tubular 10, es conveniente que
20. sea la misma. El proceso de revestimiento en la boqui-
lla 32 es idéntico al descrito en la boquilla 22. La cá-
mara de vacío 36 sirve la misma finalidad que la cámara
de vacío 21 y opera de forma idéntica aplicándose un
vacío a través de la salida 37. La película tubular o
25. doblez 33 tiene un espesor de 75 - 375 micras, más pre-
feriblemente de 100 - 300 micras.

El laminado tubular de tres dobleces 34 se en-
fria mediante la pulverización de agua suministrada des-
de el anillo enfriador 39. El agua se encuentra normal-
mente a 7°C. Los rodillos aplastadores 40 aplastan enton-
30.



ces la película tubular de tres dobleces y esta última se enrolla sobre un rodillo enrollador 41. Alternativamente, en un proceso continuo, la película no sería enrollada sobre el rodillo recogedor 41, sino que sería impulsada directamente a la siguiente etapa de la secuencia del procedimiento (estirado).

Como se muestra en la figura 1, el rodillo suministrador 42, el cual es un rodillo recogedor 41 anteriormente preparado, se desenrolla sobre el rodillo guía 43. El laminado 34 no se estira ni orienta prácticamente a medida que pasa sobre el rodillo guía 43. La película pasa, desde el rodillo guía 43, al interior de un baño de agua caliente 44 que contiene agua 45. La temperatura de recalentamiento o la temperatura de agua caliente, preferida, es de 70 a 100°C, más preferiblemente de 82 a 96°C.

La película tubular de tres dobleces, aplastada, se sumerge en el agua caliente durante 5 segundos aproximadamente por lo menos. Este tiempo es normalmente necesario para llevar la temperatura de la película a la requerida para realizar el estirado de orientación. Un tiempo de retención típico en el baño de agua es de unos 20 segundos. Los rodillos guía 46 y 47 guían al tubo aplastado a través del baño de agua 45.

Después de obtener la temperatura de orientación apropiada, se insufla la burbuja 54 en la película que se encuentra fuera del agua y la película se estira tanto en dirección transversal como en dirección longitudinal, en una relación preferida de 1:1,5 - 1:3, más preferiblemente 1:2 - 1:4 que sería una orientación bi-



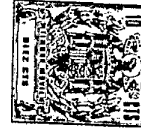
axial de 1:2,25 - 1:3,60 y 1:4 - 1:16, respectivamente. Los espesores de las capas son reducidos sustancialmente en proporciones iguales. La burbuja 54 se mantiene dentro de los rodillos aplastadores 48 y 49. El tubo es aplastado por los rodillos 50 y el laminado, que pasa a través de los rodillos aplastadores 49, sobre el rodillo guía 51 y bajo el rodillo tensor 53, se enrolla sobre el rodillo 52.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En la figura 4, se ilustra una sección transversal del laminado orientado 34. La primera capa aplicada, la cual es el lado interior del tubo, y la capa 10, que tiene un espesor preferido de 12 - 125 micras, más preferiblemente de 25 - 50 micras. La capa de barrera es la indicada por el número 23 y tiene un espesor preferido de 1,25 - 50 micras, con preferencia de 2,5 a 6 micras. La tercera capa, 33, que es la capa protectora exterior del tubo, tiene un espesor de 2,5 - 100 micras, más preferiblemente de 6 - 25 micras. Estas tres capas pueden unirse directamente sin capas intermedias. El laminado tiene una tensión de contracción de 14 - 35 kg/cm², con preferencia de 14 - 28 kg/cm² y una contracción libre de por lo menos 40 %, más preferiblemente de por lo menos 50 %, a 96°C, y una contracción libre de por lo menos 20 %, más preferiblemente de por lo menos 30 %, a 85°C.

- 30.

En otro procedimiento preferido para producir el laminado, los revestimientos segundo y tercero, aplicados, pueden co-extruirse sobre el tubo preformado, a partir de una boquilla de co-extrusión. Esto produciría el mismo laminado producto final pero es un procedimiento



algo más difícil de llevar a cabo.

5. La película tubular producida a partir del tubo de esta invención produce una excelente bolsa de barrera, uniéndose la capa 10 muy bien a la misma a temperaturas comprendidas entre 93 y 177°C sin que se produzca sustancialmente la distorsión cuando se sella térmicamente con un sellador de impulsos térmicos.

10. La capa 10 proporciona también una excelente resistencia a los pinchazos a la citada bolsa. La fina capa de barrera proporciona las características de barrera necesarias con un espesor y gasto mínimos. La capa exterior de copolímero no irradiado proporciona un elevado grado de resistencia a los malos tratos a temperaturas bajas así como una resistencia al desgarre mejorada a dichas bolsas.

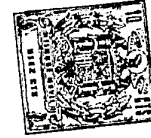
20. Un método ventajoso para emplear las bolsas fabricadas a partir del tubo de esta invención, se describe en nuestra patente U.S.A. 3.552.090. Después de que las bolsas son evacuadas, se cierran adecuadamente mediante grapas, por ejemplo, como se muestra en la patente U.S.A. 3.383.746. En la solicitud de patente U.S.A. S.N. 844.883, presentada el 25 de julio de 1969, cuyo inventor es Dave L. Owen, se describe un dispositivo de evacuación apropiado.

25. La invención proporciona un método para envasar un artículo, en especial un alimento, encerrando dicho artículo en una película del polímero termoplástico molecularmente orientado de estrecha distribución de peso molecular o en un laminado que contiene dicha película como una capa exterior del mismo, sobre el interior
- 30.



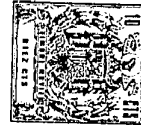
o exterior del envase, estando en contacto la película o laminado con el artículo, y aplicando calor a la película o laminado para realizar la contracción.

- El empleo para el cual se proyectó específicamente el laminado anterior, aunque evidentemente podría utilizarse para muchos otros usos, es como material de envasado para envolver o envasar cortes de carnes frescas que poseen huesos. Para dicha finalidad, podría emplearse un laminado de tres capas fabricado a partir de los materiales preferidos descritos anteriormente. Podría emplearse un laminado que tiene una capa de barrera diferente e inferior pero esto es con detrimento a la capacidad de procesado en la preparación del laminado y de la calidad del laminado. El laminado es no tóxico y en general es adecuado para envasar alimentos. Podrá comprenderse que cuando se emplea una bolsa para envasar una pieza de carne fresca que no ha sido congelada y que no ha de congelarse, sino que será envasada y retenida a bajas temperaturas, por ejemplo, 0 - 7°C, el laminado encierra el corte de carne con huesos y los huesos expuestos chocan contra la capa interior de la bolsa.
- En el proceso de envasado preferido, la carne con huesos se inserta en el laminado de tres dobleces el cual es biaxialmente orientado y contraíble térmicamente. El laminado encierra de este modo un corte de carne con huesos y en función del corte de carne, puede chocar siempre contra un hueso expuesto. La bolsa es evacuada y sellada para preservar el vacío. La bolsa se contrae entonces térmicamente sobre la carne.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- En la forma preferida de esta invención, es importante que la dosis de irradiación esté comprendida dentro de los límites establecidos a causa de que si se actúa así se obtiene un revestimiento adherente que posee la suficiente resistencia a la tracción para proporcionar una buena procesabilidad, una buena resistencia a los pinchazos por huesos y una buena orientabilidad al laminado. La irradiación deberá ser suficiente para incrementar la resistencia a la tracción sin disminuir enormemente el alargamiento, puesto que el material deberá estirar sobre el hueso cuando se envuelven cortes de carne con huesos. Al mismo tiempo, es deseable que la bolsa se pegue a la carne blanda y a los huesos cuando los huesos sobresalen de la carne. La carne fresca puede ablandarse y dejar que los huesos se muevan o "floten" dentro de la misma. En el caso de que la película se irradie en gran cantidad, el alargamiento disminuye y el hueso agujereará el envase tras el impacto. Si el contenido en acetato de vinilo es superior al especificado, el punto de fusión del polímero disminuye, afectando adversamente a las propiedades a elevadas temperaturas, requeridas para el envasado por contracción.

- Además de la pérdida de la resistencia a los malos tratos a las temperaturas de contracción térmica, el sellado térmico llega a deslaminarse cuando el contenido en acetato de vinilo es muy superior al 18 % sobre este laminado particular. Si el contenido en acetato de vinilo disminuye a una cantidad inferior al 5 %, la elasticidad a baja temperatura disminuye e incrementa el módulo de elasticidad en un grado tal que la bolsa no puede



realizar sus funciones en la forma requerida para una operación de envasado eficaz.

- El laminado de tres capas preferido posee un número de características muy deseables, siendo algunas de éstas la buena capacidad de contracción a una temperatura moderadamente elevada, un alargamiento de por lo menos 50 %, más preferiblemente 100 - 125 %, una velocidad de transmisión de oxígeno no superior a $70 \text{ cm}^3/1 \text{ m}^2/24 \text{ horas}/1 \text{ atmósfera}$, a $22,8^\circ\text{C}$, y una humedad relativa del 0 % (ASTM D 1434); y más normalmente no superior a $25 \text{ cm}^3/1 \text{ m}^2/24 \text{ horas}/1 \text{ atmósfera}$ a 73°C , humedad relativa del 0 % (ASTM D 1434). En su forma preferida, la película tiene una resistencia al impacto por bola de por lo menos 25 cm-kg, medida en un aparato de ensayo número 13-8 de Tessting Machines Inc. empleando una cabeza semiesférica standard.

- Pueden utilizarse diversos aspectos de la invención independientemente o en otras combinaciones, con ventaja sobre los materiales normalmente empleados de este modo. Las composiciones de capa de barrera pueden formarse en películas independientes. Las composiciones tienen las características de extrusión superiores ya enumeradas, tal como las de ser revestidas por extrusión en fundido o extruidas en fundido, como películas auto-soportantes independientes. Naturalmente, para que sea auto-soportante, la película de polímero de vinilideno extruida deberá tener como mínimo un espesor de 2-3 micras si se extruye como un tubo empleando las técnicas de extrusión apropiadas convencionales. En adición, se ha encontrado que la película orientada forma-



da a partir de una mezcla de polímero de vinilideno polimerizado en emulsión y en suspensión posee una resistencia al desgarre y a los pinchazos, inesperada, en comparación con la resistencia de las películas convencionales de polímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo.

5. En ciertos casos, podría ser deseable sustituir otro polímero en la capa exterior del laminado. Esta capa es la que debe tener la resistencia a los cortes y al desgarre. Estos otros polímeros deberán tener una distribución de peso molecular relativamente estrecha, con preferencia con una distribución de peso molecular al azar, más preferiblemente una distribución general de la curva de campana standard. Ejemplos de tales polímeros son, polipropileno, poliamidas, poliésteres y similares, y copolímeros, terpolímeros y otros polímeros de tales materiales. Son bien conocidos dichos grupos de polímeros de revestimiento. Desde luego, en ciertas aplicaciones, la capa exterior (tercera) e incluso la primera capa (interna) no podría tener las ventajas de esta invención pero la otra lámina puede ser necesaria y de este modo la invención incluye los envases preferidos y modificaciones de los mismos que contienen solo algunos de los materiales presentes en los envases preferidos.

10. La película de la invención y las diversas capas de los laminados de la invención, pueden incluir aditivos compatibles, tales como estabilizadores, agentes de pigmentación, auxiliares del procesado, tales como ceras, agentes desodorantes, agentes antiestáticos y

15. 20. 25. 30.



agentes antibloqueantes.

Esta invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

5. Siguiendo el procedimiento esquemáticamente representado en la figura 1, se alimenta sobre la tolva del extruder 9 un copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 10 % de acetato de vinilo con un índice en fundido de 2 aproximadamente y una distribución de peso molecular como la mostrada por la línea A de la figura 5, y vendido como UE 637 por U.S. Industrial Chemicals Division of National Distillers. El extruder es un extruder de 8,9 cm y se opera a las siguientes temperaturas: zona posterior 121°C, cilindro medio 172°C, cilindro frontal 143°C, adaptador 149°C y boquilla 166°C. La velocidad del husillo es de 37 r.p.m. y la presión es de 267 kg/cm². El diámetro de la boquilla es de 8,9 cm y la circunferencia del tubo producido es de 20,3 cm. El agua del anillo enfriador 12 tiene una temperatura de 7°C. Los rodillos aplastadores 13 operan a una velocidad de 10,7 metros por minuto y el espesor del tubo aplastado es de 460 micras aproximadamente.
- 10.
- 15.
20. El tubo aplastado se pasa a través de una unidad de irradiación tal como la ilustrada en la figura 1, funcionando a 500 kilo-electronvoltios, 20 MA y una velocidad de 10,7 metros por minuto. Se realizan cuatro pasadas y el tubo recibe una dosis de 6 mega-radios aproximadamente.
- 25.
30. La película sustrato irradiada se pasa entonces a una boquilla de revestimiento 22, en donde se re-



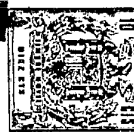
- viste con un material de barrera. El material de barrera contiene una mezcla ligeramente plastificada de copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo. La mezcla copolímera consiste en 10 % de copolímero polimerizado en suspensión y 90 % de copolímero polimerizado en emulsión. El copolímero polimerizado en suspensión consiste en 70 % de unidades derivadas de cloruro de vinilideno y en 30 % de unidades derivadas de cloruro de vinilo, aproximadamente, y el copolímero polimerizado en suspensión consiste, aproximadamente, en 80 % de unidades derivadas de cloruro de vinilideno y 20 % de unidades derivadas de cloruro de vinilo. Estos materiales son suministrados por la Dow Chemical Company y se venden como "UP 925" (la resina polimerizada en emulsión) y "SP 489" (la resina polimerizada en suspensión). Otros ingredientes de la capa de barrera son: 5 % de una resina epoxi de epiclorhidrina/bisfenol A vendida como resina EPON 828 por la Shell Chemical Company y 0,5 % aproximadamente de una cera parafínica microcristalina suministrada por Sun Chemical Company y vendida como "Wax 5512". Las tres resinas se mezclan en un mezclador de elevada intensidad Trodex-Henschel, a elevada velocidad, y la mezcla se alimenta a la tolva del extruder 25 el cual consiste en un extruder Trodex de 5 cm con una boquilla de cabeza transversal del tipo ilustrado en las figuras 2 y 3. Este extruder se opera bajo las siguientes temperaturas: zona posterior, 99°C, cilindro medio, 127°C, cilindro frontal, 149°C, adaptador, 141°C y boquilla, 160°C. La velocidad del husillo es de 34 r.p.m. y la presión es de 390 kg/cm². El diámetro de la boquilla es de 8,9 cm
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



y la circunferencia del tubo es de 20,3 cm. Los rodillos superiores 18 se operan a una velocidad de 10,7 m por minuto y el espesor del revestimiento es de 75 micras aproximadamente.

5. A continuación, se forma una tercera capa empleando la misma resina que en la primera capa. La resina se extruye a través del extruder 35, operado de forma idéntica al extruder 9, excepto que las temperaturas son las siguientes: zona posterior, 121°C, cilindro medio, 132°C, cilindro frontal, 193°C, adaptador, 227°C y boquilla, 232°C. La boquilla de revestimiento 32 es de diseño idéntico a la boquilla de revestimiento 22. Los rodillos inferiores 40 se operan a una velocidad de 11,0 metros por minuto y el agua del anillo enfriador 39 se encuentra a una temperatura de 7°C. El espesor del revestimiento es de 150 micras aproximadamente.

10. La orientación biaxial se realiza precalentando el tubo en agua a 88°C aproximadamente, tal y como se muestra en 44 en la figura 1, y pasando el tubo así calentado a través de los rodillos aplastadores que operan a 5,8 metros por minuto hasta los rodillos infladores que operan a 21,4 metros por minuto y soplando el tubo de 10 cm de ancho para producir una película con un ancho de 41 cm aproximadamente y un espesor de película de 61 micras aproximadamente. Este tubo se enrolla entonces sobre un rodillo de almacenaje el cual se convierte entonces en bolsas mediante sellado del tubo transversalmente en intervalos, para formar fondos en la forma convencional y cortando el tubo en las longitudes de bolsa deseadas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 2

- Se repite el procedimiento anterior, excepto que la capa de barrera es variada mediante la adición de 2 % de plastificante de fosfato de 2-etil-exil-difenilo suministrado por Monsanto bajo la designación "Santificizer 141" y reduciendo el contenido en resina epoxi al 3 %.
- 5.

EJEMPLO 3

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con la excepción de que la composición de la capa de barrera es de 66 % de resina de copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo "UP 925", 30 % de una resina de polímero de cloruro de vinilideno, de revestimiento líquido, suministrada por Dow Chemical Company y vendida como QX 2168, 2 % de resina Epon 828 y 2 % de "Santificizer 141".
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4

- Se repite el procedimiento del ejemplo 3, excepto que el saran de la composición de capa de barrera estaba constituido en su totalidad por QX 2168.
- 20.

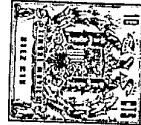
EJEMPLOS 5 y 6

- Se repiten los procedimientos de los ejemplos 3 y 4 excepto que el QX 2168 se sustituye por un polímero de cloruro de vinilideno de revestimiento líquido vendido por W.R. Grace & Co. como "Daran CR 6795-H".
- 25.

EJEMPLO 7

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el 5 % de resina epoxi se sustituye por un 5 % de un aceite de soja epoxidado (que no se ha de confundir con la resina epoxi) vendido por Swift & Co. como
- 30.

401294



"Epoxol 7-4".

EJEMPLO 8

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que el 5 % de resina epoxi se sustituye por 4 % de plastificante de fosfato de 2-etil-exil-difenilo y 1 % de óxido de magnesio.

EJEMPLO 9

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que para formar la capa tercera se utiliza una mezcla de 53,3 % en peso de polipropileno isotáctico (Novamont[®] F007), 33,3 % de polibuteno-1 (Mobil[®] PB 103) y 13,3 % de polipropileno atáctico (Novamont[®] Lot 2030). El polipropileno atáctico e isotáctico se añade primeramente, en una proporción apropiada, a un mezclador Banbury y se mezcla el fundido durante 8 minutos aproximadamente a 204°C y se extruye entonces en una lámina la cual se corta en pellets. Estos pellets se combinan con pellets de polibuteno-1 en un tambor rotativo y esta mezcla se carga a la tolva del extruder 35. El extruder 35
15. se opera a las siguientes temperaturas: zona posterior 196°C; zona media 204°C; zona de impulsión 232°C, adaptador 204°C y boquilla 218°C
- 20.

EJEMPLO 10

25. La composición empleada en el ejemplo 2 para formar la capa de barrera, excepto que se emplea 4 % de la resina epoxi, y se reduce el contenido en resina UP 925 a un 1 %, se extruye como una película de capa simple auto-soportante bajo las condiciones de extrusión del ejemplo 2. Se aplica un revestimiento de propilenglicol
30. al interior del tubo para evitar el pegamiento cuando el



- tubo se aplasta antes de la orientación biaxial. El proceso se continúa, formándose la burbuja 54 antes de aplastar el tubo pero sin enrollar el tubo. En adición, el baño de agua se mantiene a 38°C aproximadamente. El espesor de la película extruida es de 125 micras y el espesor de la película biaxialmente orientada es de 19 micras, aproximadamente, después de una relación de estirado de orientación, total, de 12:1 biaxialmente. La película resulta tener una resistencia al desgarre y a los pinchazos sorprendentemente elevada para una película orientada en comparación con las películas orientadas conocidas usuales de copolímeros de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo.
- 5.
- 10.

ENSAYOS CON RESPECTO A LOS MALOS TRATOS DEL ENVASE

15. Se realiza el siguiente procedimiento de ensayo. Las bolsas de ensayo fueron preseleccionadas y condicionadas durante 24 horas a 7 - 10°C. Se utilizaron bolsas elegidas al azar para envasar cortes de carne con huesos, pesando 11,3 - 13,6 kg. Las bolsas tenían un ancho de 41 cm por una profundidad de 70 ó 81 cm. Los envases fueron evacuados y las bolsas grapadas, selladas por contracción y secadas en una corriente de aire. A continuación, los envases fueron introducidos en cajas en recipientes corrugados revestidos con cera, tres en cada recipiente. Los recipientes fueron entonces cerrados con una cinta monofilamentosa de nylon.
- 20.
- 25.

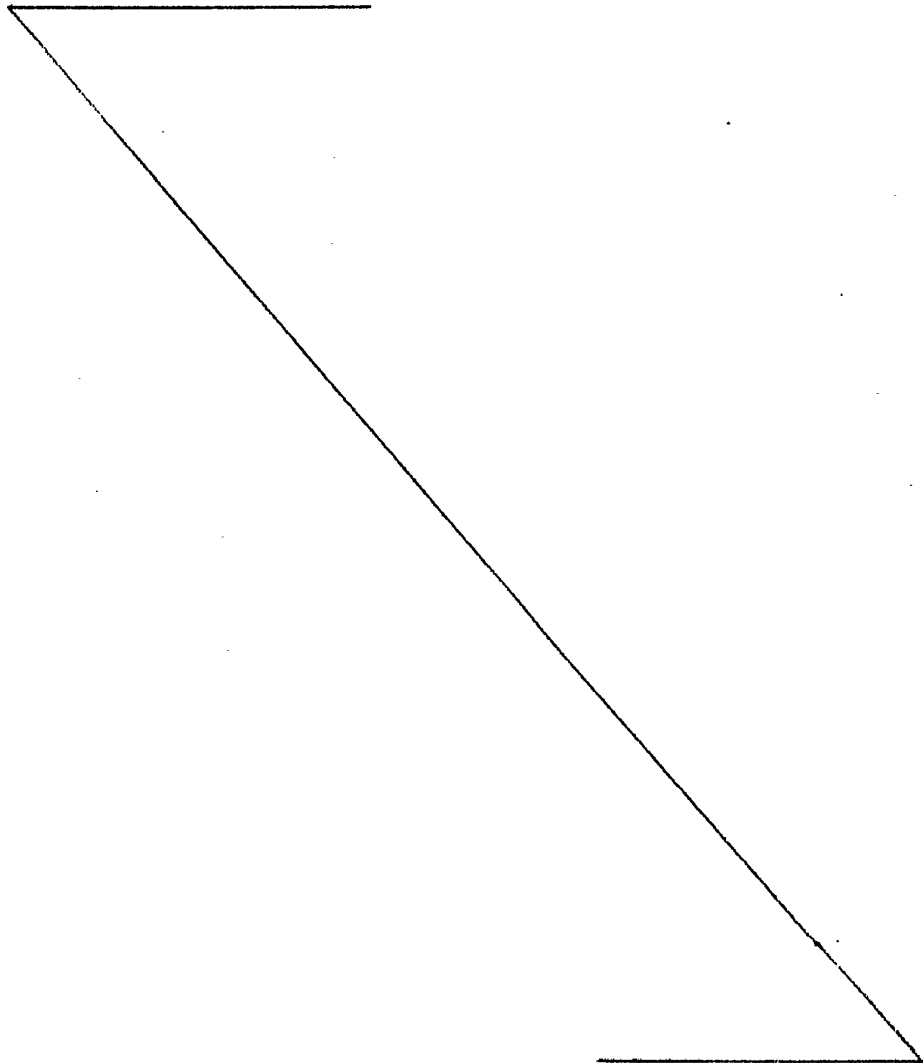
30. En el ensayo de caída, los recipientes individuales se dejaron caer desde una altura de 0,91 metros desde un transporte en movimiento. En el ensayo de los malos tratos en el transporte, los recipientes fueron

- 31 - 401294



almacenados a 32°C durante 24 horas y sacudidos entonces durante 7,5 minutos a 1 gramo sobre un aparato de ensayo de vibración L.A.B. con movimiento sincronizado para producir un movimiento similar al producido en la carretera durante 200 km.

En ambos ensayos los envases fueron bombeados con aire y son sumergidos en agua para determinar las fugas. Un envase con fugas es considerado como inutil.



401294

- 32 -

401294

T A B L A I

BOISA	ESPESOR DEL LAMINADO Micras	SUPERVIVENCIA EN % EN EL ENSAYO DE CAIDA (RESISTENCIA A LOS FINCHAZOS DE HUESOS)	SUPERVIVENCIA EN % EN EL ENSAYO DE MALOS TRATOS EN EL TRANSPORTE	BARRERA DE OXIGENO cc. (1 m ² /24 hrs./1 atm.)
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 1	61	75 %	82 %	45
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 1	69	73 %	92 %	40-45
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 2	51	63 %	80 %	35
Bolsa de copolimero standard de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, producida por W.R. Grace & Co.	48	25 %	45 %	150
Bolsa de copolimero "Perflex 66" de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, suministrado por Union Carbide		23 %	36,6 %	150



T A B L A I

BOLSA	ESPESOR DEL LAMINADO <u>Micras</u>	SUPERVIVENCIA EN % EN EL ENSAYO DE CAIDA (RESISTENCIA A LOS PINCHAZOS DE HUESOS)	SUPERVIVENCIA EN EL ENDE MALOS T EN EL TRAN
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 1	61	75 %	82 %
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 1	69	73 %	92 %
Fabricada de acuerdo sustancialmente con el ejemplo 2	51	63 %	80 %
Bolsa de copolímero standard de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, producida por W.R.Grace & Co.	48	25 %	45 %
Bolsa de copolímero "Perflex 66" de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, suministrado por Union Carbide		23 %	36,6

401294



SUPERVIVENCIA EN % EN EL ENSAYO DE MALOS TRATOS EN EL TRANSPORTE	BARRERA DE OXIGENO cc.(1 m ² /24 hrs./1 atom.)
82 %	45
92 %	40-45
80 %	35
45 %	150
36,6 %	150



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

5. 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 el nº 129.501 de 30 de marzo de 1.971, acogiéndose por lo tanto a los
10. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PELICULAS DE POLIMEROS TERMOPLASTICOS ORIENTADOS;
15. caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de películas de polímeros termoplásticos orientados, en el cual se estira biaxialmente una película de polímero termoplástico, sola o como una capa exterior de un laminado; ca-

20. racterizado porque se estira biaxialmente una película de un polímero termoplástico orientado que posee una estrecha distribución de peso molecular.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se estira un polímero termoplástico que contiene unidades de etileno polimerizadas.

25.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero es un copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 5 - 20 %, con preferencia 8 - 12 % en peso de unidades derivadas de aceta-



to de vinilo.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el polímero se reticula antes de efectuar el estirado.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la reticulación se efectúa mediante irradiación.
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre una película no estirada del polímero termoplástico de estrecha distribución de peso molecular, que sirve como sustrato, se extruye en fundido como mínimo una capa de otro polímero, con lo cual se forma un laminado, el cual se estira biaxialmente.
10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque sobre la película de sustrato se extruye en fundido una capa de barrera de baja permeabilidad al oxígeno y una capa resistente a los malos tratos.
15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la capa de barrera es de un copolímero de cloruro de vinilideno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado, conteniendo el copolímero como mínimo un 50 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno.
20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el copolímero de cloruro de vinilideno es un copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo.
25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero contiene 70 - 85 % en
- 30.



peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno y 30 - 15 % en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilo.

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 10, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilideno es una mezcla de 5 - 40 %, con preferencia 5 - 15 % en peso de polímero obtenido mediante polimerización en suspensión y 60 - 95 %, con preferencia 85 - 95 % en peso de polímero obtenido mediante polimerización en emulsión.
10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la capa de barrera contiene también 2 - 10 %, con preferencia 4 - 6 % en peso de una resina epoxi.
15. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 - 12, caracterizado porque por lo menos el 5 % en peso del polímero de cloruro de vinilideno de la capa de barrera es de una calidad de revestimiento líquido.
20. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 - 13, caracterizado porque la capa resistente a los malos tratos es de un polímero como el indicado en las reivindicaciones 1 - 3.
25. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque la capa resistente a los malos tratos es de una mezcla de polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y polibuteno-1.
30. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la película se extruye como un tubo, se estira en la dirección de



extrusión y se estira transversalmente mediante el método de la burbuja.

5. 17.- Procedimiento para la producción de películas de polímeros termoplásticos orientados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 MAYO 1972

10.

W.R. GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBÓ Y MODET
p. p. Firmador: L. Geste Fernández

401294

401294



MAYO 1972

MAYO 1972

ESCALA VARIABLE

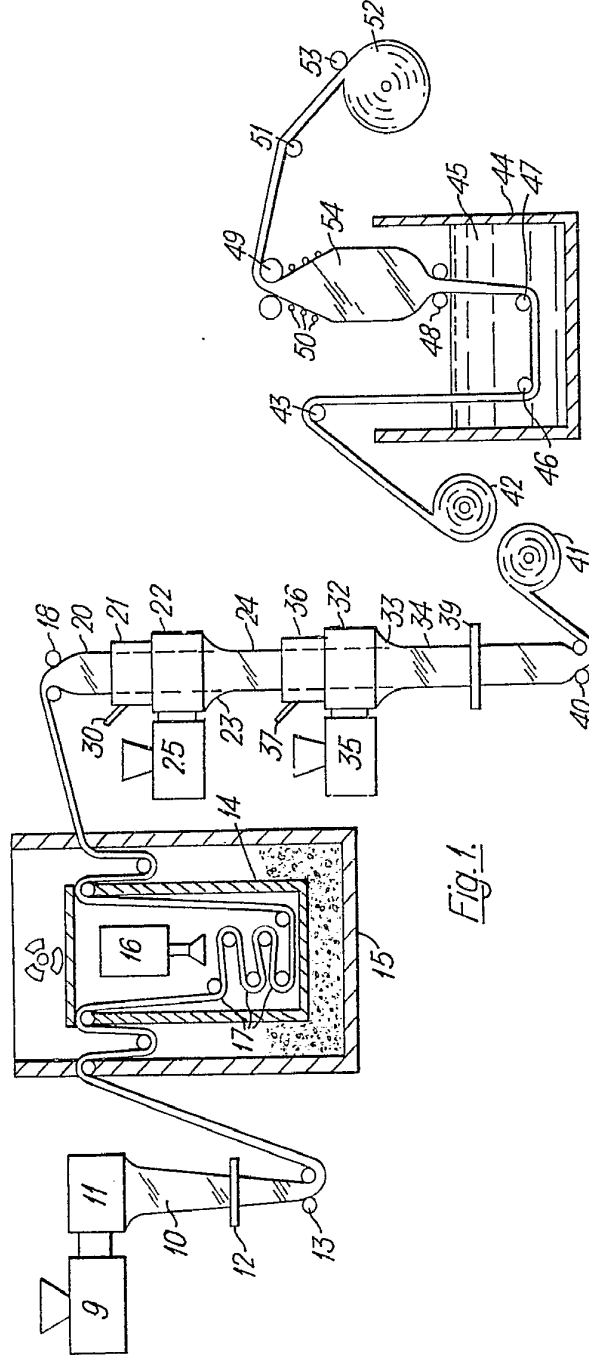


Fig. 1.

Madrid 4 MAYO 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MODELL
P. P. FERNANDEZ L. GARCIA FERRAZ

401294

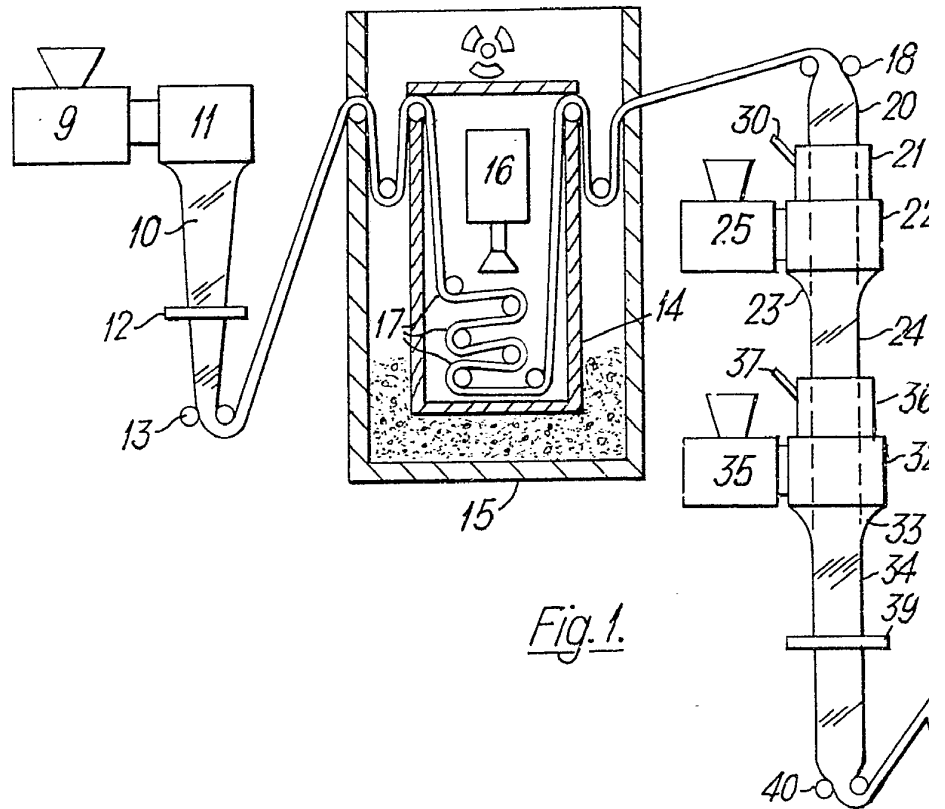
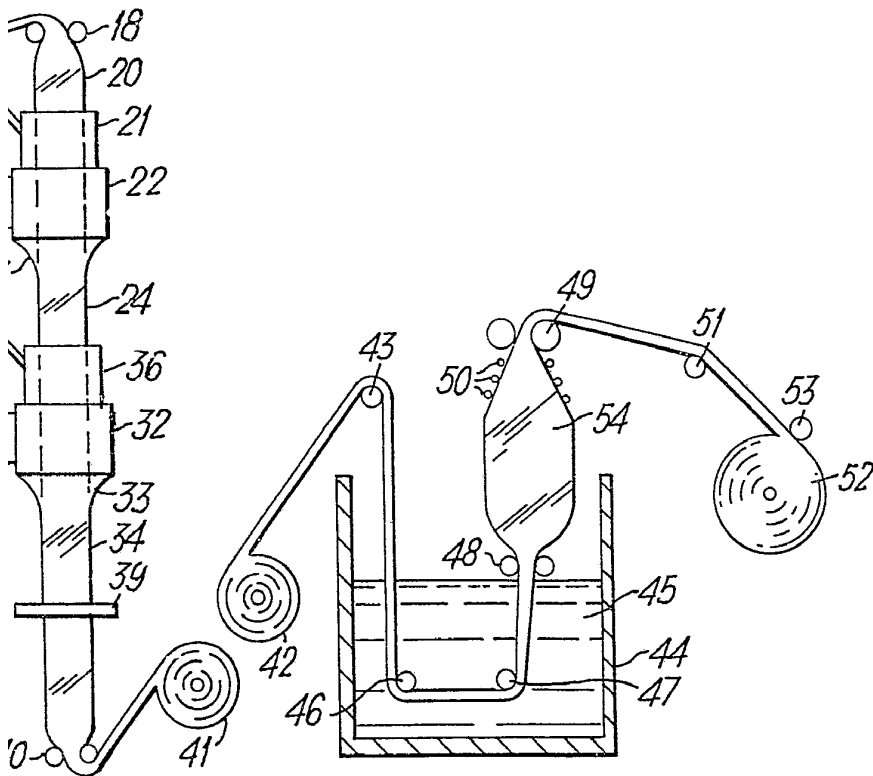


Fig. 1.

401294



4 MAYO 1972



**ESCALA
VARIABLE**

Madrid - 4 MAYO 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmados L. Goñi Fernández

401294

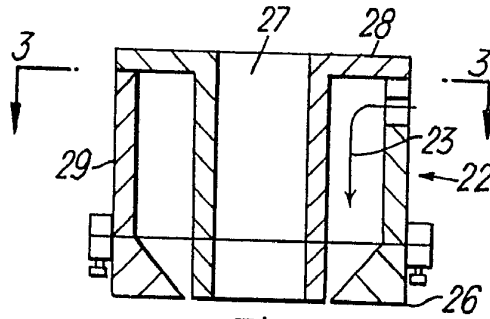
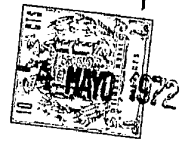


Fig. 2.

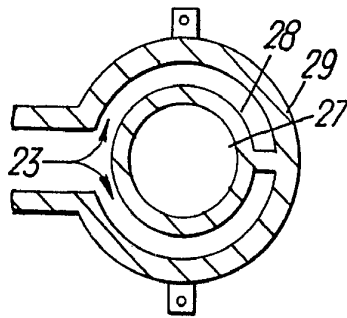


Fig. 3.

ESCALA
VARIABLE

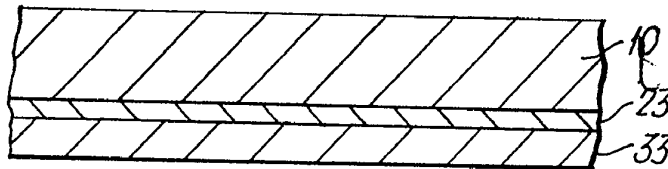


Fig. 4.

Madrid - 4 MAYO 1972

J. GOMEZ A. ...
por el Encargado de ...

[Handwritten signature]

401294

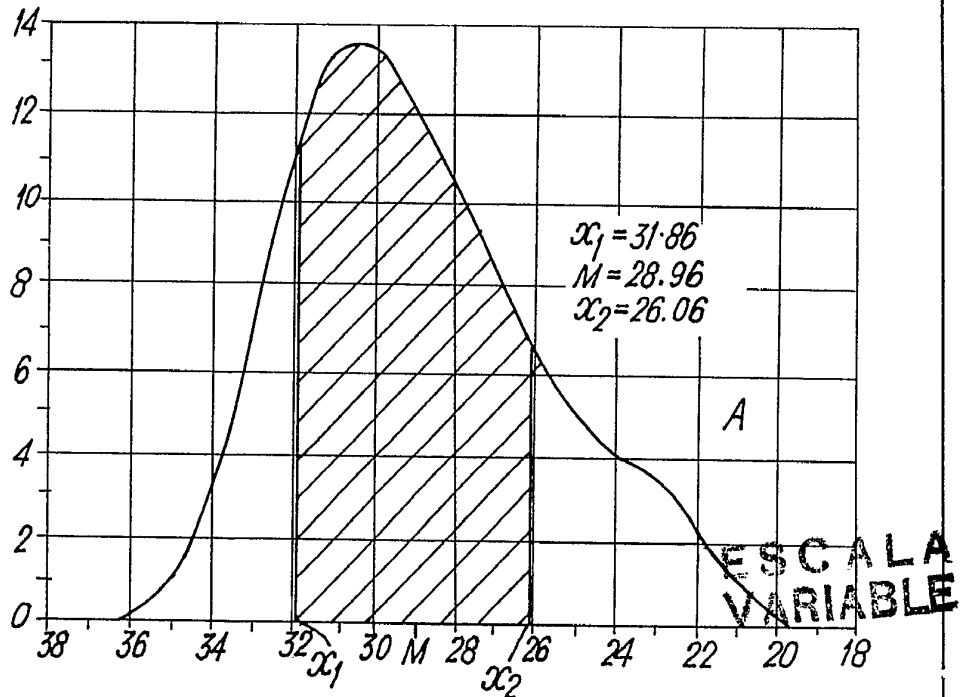


Fig. 5.

