

PATENTE DE INVENCION



Folio A/19141.

F.C. 22-2-75

Int. Cl.: B29D
404180

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LAMINADO
TERMO-CONTRAIBLE.

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

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevas películas laminadas.

Los homopolímeros de cloruro de vinilideno no pueden convertirse en películas mediante las técnicas
5. convencionales de extrusión debido a que se descomponen



- muy rapidamente a la temperatura de extrusion. Sin embargo, mediante la copolimerizacion de cloruro de vinilideno con cantidades menores de uno o mas monomeros distintos, es posible producir copolimeros que, cuando se mezclan con plastificantes adecuados (y opcionalmente con cantidades menores, normalmente inferiores al 15 % en peso, de otros polimeros), pueden ser extruidos en peliculas las cuales se pueden orientar mediante estirado para dar peliculas contraibles. El termino "polimero de cloruro de vinilideno" significa los copolimeros (incluyendo terpolimeros) y mezclas de los mismos con otros polimeros, que son bien conocidos en la tecnica. El cloruro de vinilo constituye el comonomero mas comun y otros comonomeros adecuados son el acrilonitrilo y los acrilatos y metacrilatos de alquilo, en particular los acrilatos y metacrilatos de alquilo cuyos grupos alquilo contienen de 1 a 8 atomos de carbono.
- Las peliculas termo-contraibles de polimeros de cloruro de vinilideno han sido utilizadas ampliamente para finalidades de envasado, en particular para el envasado de alimentos. Las peliculas son particularmente utiles para las tecnicas de envasado en vacio en las cuales la pelicula se contrae sobre el material que se ha de envasar. La pelicula se encuentra normalmente en forma de una bolsa producida mediante sellado de una pelicula tubular orientada obtenida por la tecnica bien conocida de extrusion y orientacion con burbujas. La bolsa es cerrada o termo-sellada despues de que el material a envasar ha sido colocado en la bolsa. Los copolimeros que contienen de 90 a 65 % en peso de cloruro de vinili-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



deno y 10 a 35. % en peso de cloruro de vinilo, han resultado ser particularmente adecuados para esta finalidad. (Los porcentajes se indican en peso en toda esta Memoria).

5. Como anteriormente se ha indicado, los polímeros de cloruro de vinilideno necesitan ser plastificados con el fin de que puedan extruirse y estirarse satisfactoriamente para formar películas orientables, y cuanto mayor sea la proporción de plastificante más fácilmente se extruirá y orientará el polímero, y mayor será la resistencia a los malos tratos del producto final. Por otro lado, la permeabilidad al oxígeno del producto final aumenta también a medida que lo hace el contenido en plastificante y para la mayor parte de las finalidades, en especial para el envasado de alimentos, es vital que la permeabilidad al oxígeno permanezca en un valor bajo; en los últimos años, las necesidades de la industria del envasado han llegado a ser más y más severas y para la práctica comercial corriente es esencial una permeabilidad inferior a 100 siendo altamente deseable una permeabilidad inferior a 70. Las permeabilidades al oxígeno suministradas en esta Memoria se expresan en cc. (25 micras)/m². 24 horas, atmósfera a 23°C.; dichas permeabilidades pueden medirse, por ejemplo, con la célula de
10. 0. Brugger. En adición, el empleo de proporciones superiores de plastificante puede provocar una pérdida de claridad en el almacenamiento debido al aumento de incompatibilidad entre el polímero y el plastificante. Otra sería desventaja resultante del incremento del contenido en plastificante reside en que la película llega a ser
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

progresivamente más difícil de sellar



- Otro factor importante que ha que se en cuenta es que la resistencia a los malos tratos de las películas de polímero de cloruro de vinilideno varía ampliamente con el compuesto particular empleado como plastificante. Los plastificantes que son utilizados en la práctica son naturalmente aquellos que proporcionan una buena resistencia a los malos tratos y constituye un hecho desafortunado el que estos plastificantes son también aquellos que resultan más difíciles de combinar unas buenas propiedades de barrera al oxígeno con una buena extrusión y orientación, con el fin de obtener una permeabilidad inferior a 100, por lo que la cantidad de plastificante empleado deberá ser restringida a un nivel en el que resulta difícil controlar la extrusión y, más especialmente, la orientación de las películas, en particular cuando las películas son estiradas mediante el método usual de orientación con burbujas. Esto ha implicado un costo adicional sustancial tanto en el control de la producción de la película orientada como en la merma a causa del corte de la producción. Por ejemplo, cuando se emplea sebacato de dibutilo, el cual es de hecho el plastificante más ampliamente utilizado para esta finalidad, un copolímero de cloruro de vinilideno con 15 a 35 % en peso de cloruro de vinilo requiere de 7 a 10 % en peso de sebacato de dibutilo para obtener un comportamiento satisfactorio de extrusión y orientación; sin embargo, las películas producidas a partir de dicho polímero plastificado poseen una permeabilidad al oxígeno indeseablemente elevada y una resistencia a los malos tratos inde-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- seablemente baja, en particular a bajas temperaturas; en adición, es necesario un control de la temperatura muy cuidadosa para sellar dichas películas y obtener una resistencia de las juntas adecuada. Otro plastificante que se comporta del mismo modo que el DBS es el acetato de di-n-hexilo (DNHZ). En el otro extremo de la escala, el citrato de acetil-tri-n-butilo (ATBC) y el fosfato de 2-etil-hexil-difenilo (DEPh), proporciona una combinación razonablemente buena de permeabilidad al oxígeno baja y extrusión y orientación satisfactorias, pero no han sido utilizados en la práctica debido a que las películas plastificadas por los mismos poseen una resistencia a los malos tratos muy pobre.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Se ha descubierto que puede prepararse un laminado termo-contráctil, que tiene excelentes propiedades mecánicas y una permeabilidad al oxígeno por debajo de 70, sin las dificultades descritas anteriormente, mediante laminación de cada lado de una película de polímero de cloruro de vinilideno plastificado (denominado en esta Memoria como capa A) a otras capas poliméricas (denominadas en esta Memoria como capas B₁ y B₂), las cuales absorben el plastificante desde el polímero de cloruro de vinilideno. Las capas B₁ y B₂ ejecutan la doble función de reducir la permeabilidad al oxígeno de la capa A después de haber sido preparado el laminado y de proteger la capa A con el fin de que sus propiedades mecánicas sean relativamente no importantes. De este modo, la invención hace posible el empleo de polímeros de cloruro de vinilo que contienen inicialmente cantidades de plastificante que son altamente deseables a la vista de



una buena extrusión y orientación pero que hasta el presente han sido relacionados como impracticables debido a las permeabilidades al oxígeno elevadas que producían. En adición, la invención hace posible el empleo de aquellos plastificantes que hasta el presente han sido considerados como impracticables debido a las propiedades mecánicas pobres que producían.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Una versión preferida de la invención, consiste en un procedimiento para la producción de un laminado termo-contráctil que tiene una permeabilidad al oxígeno (como anteriormente se ha definido) inferior a 70 y que comprende una capa de barrera al oxígeno (A) de un polímero de cloruro de vinilideno (como anteriormente se ha definido), siendo laminada la capa de barrera al oxígeno, sobre cada lado, a capas (B_1 y B_2) de otro polímero o mezcla de polímeros, cuyo proceso comprende extruir una película de un polímero de cloruro de vinilideno que contiene suficiente plastificante para proporcionar a la película una permeabilidad al oxígeno inicial de como mínimo 130; estirar dicha película para orientarla y hacerla termo-contráctil; antes o después de dicho estirado, laminar cada lado de la película a otra capa polimérica que absorberá el plastificante del polímero de cloruro de vinilideno; y mantener el laminado bajo tales condiciones que la permeabilidad al oxígeno se reduce a un valor inferior a 70 por migración del plastificante desde la capa A a las capas B_1 y B_2 .

Los nuevos laminados son preferiblemente producidos mediante un proceso en el cual las tres capas son extruidas en fundido a través de una sola cabeza de



5. extrusión que tiene tres orificios de extrusión para formar un extruido tubular, el cual se orienta entonces mediante una presión gaseosa interna que utiliza la técnica bien conocida de la "burbuja", para producir un laminado contraible. El laminado tubular orientado puede ser rajado para proporcionar una película plana o puede convertirse en bolsas, de acuerdo con técnicas conocidas.

10. Las capas B_1 y B_2 pueden ser de una composición igual o diferente. Con preferencia, por lo menos una de las capas (la capa interna en el caso de laminados tubulares) es termo-sellable.

15. Se obtienen unos laminados excelentes, de acuerdo con la presente invención, cuando las capas B_1 y B_2 comprenden copolímeros de etileno y acetato de vinilo (denominados en esta Memoria como copolímeros EVA) que contienen hasta 40 %, por ejemplo, 5 a 40 %, con preferencia 10 a 30 %, de acetato de vinilo. Se ha descubierto que cuanto mayor sea la proporción de acetato de vinilo mejor será la migración del plastificante; por otro lado, los contenidos inferiores en acetato de vinilo proporcionan una mejor resistencia a los malos tratos. Estos copolímeros tienen una buena compatibilidad con los polímeros de cloruro de vinilideno y, por lo tanto, una buena adhesión a los mismos y una amplia versatilidad en el control de la permeabilidad al oxígeno a través del mecanismo de absorción de plastificante y en la provisión de una buena resistencia a los malos tratos.

20. También se ha descubierto que los plastificantes para los polímeros de cloruro de vinilideno son absorbidos mediante polietilenos clorados obtenidos por

25.

30.



- cloración de polietileno de baja o alta densidad, que contienen hasta 70 %, con preferencia 25 a 50 %, de cloro; por terpolímeros de metacrilato-butadieno-estireno; y por mezclas de polietileno y poliisobutileno. Pueden seleccionarse todavía otros polímeros útiles a partir de
5. uno o más de (i) copolímeros de etileno con hasta 40 % de uno o más de acrilatos de etilo, propilo y butilo, ácido acrílico, alcanosatos de vinilo, butileno y propileno, y mezclas de tales copolímeros con polietileno; (ii) terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno; (iii) poliisobutileno; (iv) caucho butilo; y (v) cloruro de polivinilo.

- La proporción de plastificante que se mezcla con el polímero de cloruro de vinilideno antes de la extrusión en fundido es desde luego, en algún grado, dependiente del plastificante y del polímero, pero como antes se ha indicado, en la versión preferida de la invención la cantidad deberá ser por lo menos aquella que proporcione a la capa A con una permeabilidad al oxígeno inicial de 130, con el fin de que el polímero sea más fácilmente extruible y orientable. Cuando se emplea el sebacato de dibutilo, la cantidad será frecuentemente de tal magnitud que la capa A tenga una permeabilidad inicial de 200 como mínimo. Con la mayor parte de los plastificantes, el polímero contendrá de 7 a 12 %, por ejemplo de 7 a 9 %, del plastificante. Empleando sebacato de dibutilo, se han obtenido buenos resultados con 7 a 9 %, en especial 8 %, de plastificante. El contenido en plastificante en la capa A desciende a medida que el plastificante emigra a las capas B₁ y B₂, y la emigración puede ser
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- promovida elevando la temperatura, pero en la mayor parte de los casos el almacenamiento a temperatura ambiente durante dos semanas o más se traduce en una emigración suficiente para reducir el contenido en plastificante a un nivel en el cual la permeabilidad al oxígeno es inferior a 70. Cuando se utilizan ciertos plastificantes, en particular ATBC y DPPh, los cuales no provocan dicho gran aumento en la permeabilidad al oxígeno como el DBS, pueden obtenerse laminados que tienen permeabilidades muy bajas, por ejemplo, inferiores a 45.
- 5.
- 10.

La invención incluye también a los nuevos laminados que pueden ser producidos mediante el procedimiento anteriormente descrito. De este modo, la invención proporciona un nuevo laminado termo-contráctil que tiene una permeabilidad al oxígeno (como anteriormente se ha definido) inferior a 70 y que comprende una capa de barrera al oxígeno (A) de un polímero de cloruro de vinilideno (como anteriormente se ha definido) y un plastificante para el mismo, y estando laminada la capa A sobre cada lado de capas (B_1 y B_2) de otro polímero o mezcla de polímeros que pueden ser extruidos en una película sin la ayuda de un plastificante y que contienen también el compuesto presente como plastificante en la capa A. En los productos del proceso preferido de la invención, la cantidad total de dicho compuesto en las capas A, B_1 y B_2 es tal que si está presente la totalidad en la capa A, la permeabilidad al oxígeno (como anteriormente se ha definido) de la capa A será superior a 130.

15.

20.

25.

Es particularmente practicable (a) emplear como polímero de cloruro de vinilideno una mezcla com-

30.

- patible de (i) un copolímero de 90 a 65 % de cloruro de vinilideno y 10 a 35 % de cloruro de vinilo y (ii) hasta 15 %, basado en el peso de la mezcla, del polímero que se utiliza para proporcionar las capas B₁ y B₂ (por ejemplo, un copolímero EVA en una cantidad de hasta un 8 % aproximadamente) o (b) emplear como polímero de cloruro de vinilideno un copolímero de 90 a 65 % de cloruro de vinilideno y 10 a 35 % de cloruro de vinilo y utilizar, como polímero para las capas B₁ y B₂, una mezcla compatible de un polímero que extrae el plastificante de la capa de polímero de cloruro de vinilideno plastificado (por ejemplo, un copolímero EVA) y una pequeña proporción del polímero de cloruro de vinilideno. De este modo, se obtiene una buena adhesión entre las capas y, adicionalmente, se obtiene la importante ventaja de que es posible reciclar el material laminado residual y utilizarlo en la producción de la capa A o en la producción de una o ambas capas B₁ y B₂.
5. 10.° 15. 20. 25. 30.

Un polímero de cloruro de vinilideno preferido consiste en un copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo que contiene de 10 a 35 % en peso de cloruro de vinilo y que tiene, mezclado con el mismo, una proporción menor, por ejemplo, 0,5 a 15 %, normalmente 3 a 15 %, de un copolímero EVA que contiene de 5 a 40 %, por ejemplo, 20 a 40 %, preferiblemente 10 a 30 %, de acetato de vinilo. Esta mezcla polimérica es particularmente útil cuando las capas B₁ y B₂ están compuestas del mismo copolímero EVA. Otra combinación preferida consiste en una capa A que comprende como único ingrediente polimérico formador de película, un copolímero



- de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo que contiene de 10 a 35 % en peso de cloruro de vinilo y las capas B_1 y B_2 están compuestas de una mezcla compatible de un copolímero EVA como antes se ha definido y una cantidad menor del mismo copolímero, de cloruro de vinilideno. Podrá observarse que estas combinaciones hacen posible el re-empelo del laminado residual del mismo modo anteriormente descrito.
- 5.
- Es particularmente sorprendente que no solo es posible, sino preferible, el empleo de una mezcla que contiene un copolímero EVA para proporcionar la capa de barrera A, puesto que los copolímeros EVA tienen una elevada permeabilidad al oxígeno y su adición a los copolímeros de cloruro de vinilideno provoca un incremento en la permeabilidad.
- 10.
- 15.
- Cuanto mayor sea el espesor de las capas B_1 y B_2 , más plastificante absorberán las mismas de la capa A de polímero de cloruro de vinilo y mejor será la resistencia a los malos tratos del laminado. Por lo tanto, es importante asegurar que la cantidad de plastificante y el espesor relativo de las capas, están correlacionados para que la permeabilidad al oxígeno se reduzca al nivel deseado. Preferiblemente, el espesor combinado de las capas B_1 y B_2 es por lo menos del 75 %, en especial de por lo menos 100 %, pero no superior al 400 %, del espesor de la capa A. Según esto, el espesor de la capa derivada del polímero de cloruro de vinilideno puede variar dentro de amplios límites y puede ser, por ejemplo, de 2,5 a 63,5 micras, por ejemplo, de 7,5 a 63,5 micras,
- 20.
- 25.
- 30.



puede ser de 5,0 a 75 micras, preferiblemente de 1 a 50 micras. Los espesores totales adecuados para los laminados pueden oscilar hasta 220 micras, en general hasta 127 micras, preferiblemente hasta 89 micras. Se ha encontrado

5. que cuando el polímero de cloruro de vinilideno es un copolímero de 90 a 65 % de cloruro de vinilideno y 10 a 35 % de cloruro de vinilo o una mezcla de dicho copolímero con hasta 15 % de un copolímero EVA que contiene de 10 a 30 % de acetato de vinilo, y las capas B₁ y B₂ están
10. compuestas de un copolímero EVA que contiene de 10 a 30 % de acetato de vinilo o una mezcla de dicho copolímero EVA con una pequeña cantidad, por ejemplo de hasta 8 %, del copolímero de cloruro de vinilideno/cloruro de vinilo, los laminados particularmente útiles tienen una capa A con
15. un espesor de 20 a 30 micras y capas B₁ y B₂ cuyo espesor combinado es de por lo menos 30 micras y cada una de las cuales tiene un espesor de por lo menos 12 micras, con preferencia 15 a 30 micras.

- Aunque se prefiere el empleo de sebacato de dibutilo como plastificante, se han llevado a cabo experimentos con otros plastificantes encontrándose que el adipato de diisobutilo y el fosfato de 2-etil-hexil-difenilo emigran mejor que el sebacato de dibutilo, mientras que el citrato de acetil-tri-n-butilo emigra peor que
20. el sebacato de dibutilo.
- 25.

- Las capas del laminado pueden contener desde luego aditivos del tipo normalmente empleados para los polímeros, tales como estabilizantes, lubricantes y agentes deslizantes. Como norma general, estos aditivos deberán ser de tal naturaleza que el laminado sea transparente.
- 30.

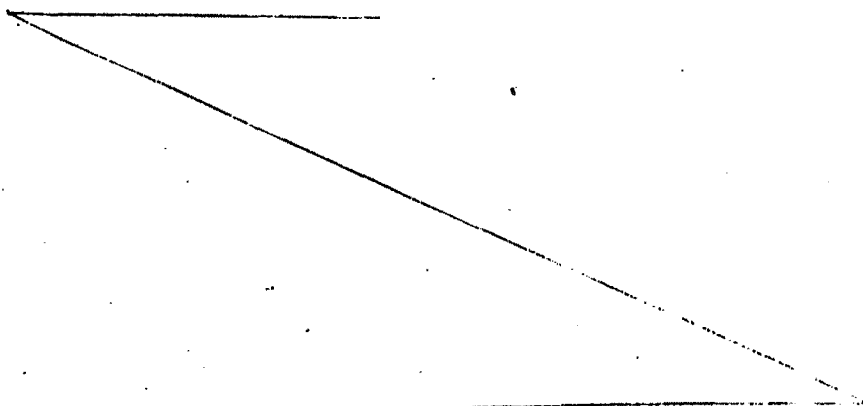


- Un laminado particularmente preferido, de acuerdo con la invención, comprende capas interiores y exteriores idénticas, cada una de las cuales con un espesor de 18 micras aproximadamente, y compuestas de un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) que contiene
5. 18 % en peso de acetato de vinilo junto con una pequeña cantidad de un agente deslizante comercialmente disponible. Estas capas no contienen inicialmente ningún plastificante, pero el plastificante emigra hacia las mismas
10. procedente de la capa central. La capa central tiene un espesor de 20 a 30 micras, con preferencia unas 25 micras aproximadamente, y está compuesta de una mezcla de
15. (i) 96 % en peso, aproximadamente, de un copolímero de cloruro de vinilideno (78 % en peso) y cloruro de vinilo (22 % en peso) preparado mediante polimerización en emulsión y (ii) 4 % en peso aproximadamente de un copolímero EVA que contiene un 18 % en peso de acetato de vinilo, junto con un plastificante (por ejemplo, azelato de dihexilo o sebacato de dibutilo); un estabilizador térmico (con preferencia un material orgánico tal como
20. "Epikote 1001"); y opcionalmente una cera como lubricante.

- Este laminado preferido se fabrica en la forma siguiente. Las tres capas son extruidas a través de un
25. solo cabezal de extrusión, proporcionando un laminado tubular que se enfría en un baño a 5°C y a continuación se estira mediante burbujas después de haberse recalentado mediante su paso a través de un segundo baño a 40-45°C. Como resultado de este método de fabricación, las capas
30. llegan a orientarse. Los siguientes ejemplos ilustrarán



- con mayor claridad la presente invención. Los laminados son preparados mediante co-extrusión tubular seguido por una orientación con burbujas. El polímero de vinilideno empleado consiste en un copolímero que comprende 75 % de cloruro de vinilideno y 25 % de cloruro de vinilo y las permeabilidades al oxígeno se miden dos semanas después de la extrusión. La Tabla muestra la composición inicial de cada capa (siendo VDC el polímero de cloruro de vinilideno, siendo EVA(28) el copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 28 % de acetato de vinilo, siendo EVA(18) el copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 18 % de acetato de vinilo, siendo ATBC el citrato de acetyl-tri-n-butilo y siendo DBS el sebacato de dibutilo) así como el espesor de cada capa (después de la orientación); la cantidad de plastificante empleada en cada capa después del almacenamiento a temperatura ambiente, durante dos semanas después de la orientación y el porcentaje de emigración; la permeabilidad al oxígeno esperada de la capa A como una sola capa, es decir, sin la emigración del plastificante (Ox_{1L}); y la permeabilidad al oxígeno del laminado como la que se encuentra después de dos semanas (Ox_{TD}).
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.





Ejem plo No.	Composición inicial de la capa	Espesor (micras)	% de plasti ficante	Emigración %	Ox _{SL}	Ox _{FD}
1	B ₁ EVA(28)	17,5	1,15	14,4	235	60
	A. VDC 8% DBS 8% EVA(28)	32,5	6,40	-		
	B ₂ EVA(28)	5,1	0,35	4,4		
2	B ₁ EVA(18)	15,2	0,9	11,2	130	68
	A. VDC 8% DBS	27,9	6,2	-		
	B ₂ EVA(18)	14,0	0,9	11,2		
3	B ₁ EVA(25)	15,0	1,05	13,1	130	48
	A. VDC 8% DBS	23,0	5,47	-		
	B ₂ EVA(18)	23,0	1,48	18,5		
4	B ₁ EVA(18)	45,0	0,42	4,7	85	42
	A. VDC 9% ATBC 4% EVA(18)	85,0	8,0	-		
	B ₂ EVA(18)	45,0	0,53	5,9		

Los laminados de la presente invención tienen preferiblemente una contracción del 15 al 60 % cuando se sumergen en agua a 96-98°C, durante 3 segundos.

5.

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 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con el nos. y fechas:

10.



29532/71 de 23 de junio de 1971 y 1986/72 de 14 de enero de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN LAMINADO TERMO-CONTRAIBLE; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la producción de un laminado termo-contráible, que tiene una baja permeabilidad al oxígeno, caracterizado porque comprende las etapas de (1) extruir una película (A) de un polímero de cloruro de vinilideno plastificado; (2) estirar dicha película; y (3) antes o después de dicho estirado, laminar cada uno de los lados de la citada película a capas poliméricas (B₁ y B₂) que (a) absorberan el plastificante del polímero de cloruro de vinilideno y (b) tienen un espesor combinado de por lo menos 75 % del espesor de la película de polímero de cloruro de vinilideno.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película (A) tiene una permeabilidad inicial al oxígeno de por lo menos 130 y una permeabilidad final al oxígeno inferior a 70.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la capa (A) comprende un copolímero de 90 a 65 % en peso de cloruro de vinilideno y 10 a 35 % en peso de cloruro de vinilo y las capas B₁ y B₂ comprenden un copolímero de etileno con hasta 40 % en peso de acetato de vinilo.

30. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3,

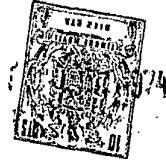


404180

- 17 -



5. caracterizado porque la capa (A) comprende una mezcla compatible de (i) un copolímero de 90 a 65 % en peso de cloruro de vinilideno y 10 a 35 % en peso de cloruro de vinilo y (ii) hasta 15 % en peso, basado en el peso de la mezcla del copolímero de etileno/acetato de vinilo empleado en las capas B₁ y B₂.
10. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la capa (A) comprende un copolímero de 90 a 65 % en peso de cloruro de vinilideno y 10 a 35% en peso de cloruro de vinilo y las capas B₁ y B₂ comprenden una mezcla compatible de (i) copolímero de etileno/acetato de vinilo y (ii) una proporción menor del polímero de cloruro de vinilideno empleado en la capa (A).
15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el laminado residual se recicla y se emplea en la producción de la capa (A).
20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el laminado residual se recicla y se emplea en la producción de una o ambas capas B₁ y B₂.
25. 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plastificante es sebacato de dibutilo, adipato de diisobutilo, tri-n-butilcitrato de acetilo, azelato de di-n-hexilo o difenilfosfato de 2-etilhexilo.
30. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en el laminado orientado, el espesor combinado de las capas B₁ y B₂ es de por lo menos 100 % del espesor de la capa (A).
- 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, ó 9, caracterizado porque, en el laminado orientado, la



capa (A) tiene un espesor de 20 a 30 micras y las capas B₁ y B₂ tienen una un espesor de 15 a 30 micras.

11ª.- Procedimiento para la producción de un laminado termo-contráctil, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

16 DIC. 1974

Madrid

W.R. GRACE & CO.

E. GONZÁLEZ ALONSO Y CORDERO

Dr. p. Firmado: L. Geola Fernández