

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 AI
	479.355	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	26 de marzo 1.979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

Caso 541 - T025-1

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
prov. 36854/78	31 de marzo de 1.978	JAPON

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D7/14, B32B 15/08, 15/20	B65B 25/22

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN MATERIAL LAMINAR RESISTENTE A ELEVADAS TEMPERATURAS PARA ENVASAR PRODUCTOS ALIMENTICIOS".

71 SOLICITANTE (S)
TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3-13, 2-chome Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo (Japón)

72 INVENTOR (ES)
Akira OHTSUKI; Taro OYAMA; Atsuhiko YAMAMOTO y Ryosuke SUGANUMA.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Joaquin Bolibar Pera.-

P A T E N T E D E I N V E N C I O N
=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para preparar un material resistente a
5 elevadas temperaturas, particularmente material
laminar, es decir, compuesto por varias láminas,
para envasar productos alimenticios. Más particu-
larmente, la invención tiene por objeto un proce-
10 dimiento para preparar material laminar resisten-
te a elevada temperatura, para envasado emplean-
do una resina de poliolefina como adhesivo en for-
ma de revestimiento o lámina, lo que permite pro-
ducir el material laminar a una velocidad de lami-
15 nación elevada y mantener una excelente resisten-
cia a la adherencia incluso después de haber ca-
lentado dicho material en una retorta o caldera,
produciéndose la resina de poliolefina empleando
juntamente anhídrido maleico, hidróxido de aluminio
20 y poliolefina seleccionados del grupo que compren-
de copolímeros de polietileno, polipropileno y
etilénpropileno de elevada densidad y polibute-
no.

Con la reciente diversificación y mejo-
ramiento de la vida dietética, así como el recien-
25 te empleo de productos alimenticios precocinados,
se ha incrementado considerablemente la demanda

de materiales laminares para envasar alimentos y se han utilizado varios de dichos materiales. En particular, existe una demanda aumentada de materiales laminares para envasar alimentos que permiten esterilizar a temperaturas elevadas los alimentos envasados y esterilizados, que se denominan con fines de claridad "alimentos envasados tratados a temperaturas elevadas o en retorta".

En general, es necesario que los materiales laminares para envasar productos alimenticios presenten las siguientes propiedades básicas: (1) no deben ser tóxicos y han de ser higiénicamente satisfactorios porque tienen muchas ocasiones de establecer contacto directamente con los alimentos, (2) han de ser satisfactoriamente impermeables a los gases y similares para permitir que los alimentos envasados conserven su color y sabor durante largo tiempo (dicha impermeabilidad se denomina algunas veces "propiedad de barrera"), (3) tienen que poseer la propiedad de interceptar la luz en forma satisfactoria para impedir la degradación y desnaturalización de los alimentos envasados debidas a la radiación de luz ultravioleta o similares, (4) han de tener una elevada resistencia mecánica y una resistencia al impacto satisfactoria, (5) han de ser altamente resistentes al agua y a los

5 productos químicos tales como ácidos y álcalis y
(6) han de poseer buena sellabilidad térmica y se
han de poder unir térmicamente bajo presión en
un muy corto tiempo. Además, (7) es necesario
que posean buena resistencia al calor y (8) que
no disminuya su resistencia a la adherencia y
similares cuando los alimentos envasados son
sometidos a esterilización en una retorta (por
ejemplo, no deben perder propiedades cuando se
ponen en contacto con agua, ácidos, álcalis,
10 aceites o análogos a elevadas temperaturas) pues-
to que se han de someter a esterilización a al-
ta temperatura, generalmente de 100° C a 140° C
durante unos diez segundos a unos diez minutos.

15 Es difícil que las películas de plás-
tico o análogos satisfagan solas los múltiples
requisitos. Así, se emplean películas compuestas
o similares como materiales de envasado de pro-
ductos alimenticios. Los componentes de los ma-
20 teriales compuestos para envasar productos ali-
menticios comprenden poliolefina, poliamida,
poliéster y aluminio y, en muchos casos, se em-
plean combinaciones de una lámina u hoja de alu-
minio que posee particularmente excelente pro-
25 piedad de barrera con una película de poliole-
fina higiénicamente excelente como envases o
materiales de envasado para productos alimenti-
cios. Generalmente se utilizan hojas de aluminio

para su laminación con películas de poliéster o similares. Entre las películas de poliolefina se prefieren los copolímeros de polietileno, polipropileno y etilenpropileno de elevada densidad y el polibuteno como materiales de envasado resistente a elevadas temperaturas para productos alimenticios debido a su resistencia al calor.

Los materiales laminares para el envasado de productos alimenticios es necesario que sean como sigue: Cuando se fabrican industrialmente, (1) se deben poder obtener una velocidad de producción elevada (es decir, se han de poder unir juntamente entre 0,5 a varios segundos), (2) deben tener elevada resistencia a la unión o a la adhesión antes y después de ser calentados en una retorta, incluso cuando se han unido a velocidad elevada y no debe disminuir su resistencia a la unión durante el almacenamiento después de haber envasado con ellos los productos alimenticios y de ser calentados en una retorta y (3) no deben producir ningún extracto o material que cree problemas de saneamiento.

La operación de laminación para producir los materiales laminares para el envasado de productos alimenticios ordinarios se realiza a una velocidad de laminación de 50 a 100 m/min y es deseable que los materiales lamina-

res resistentes a elevadas temperaturas para envasar productos alimenticios sean producidos por laminación a la indicada velocidad de laminación.

5 En general, ya es sabido que los copolímeros de polietileno, polipropileno, etilenpropileno, polibuteno y otras poliolefinas de elevada densidad son aptos como materiales para el envasado de productos alimenticios debido a lo excelente de su saneamiento y similares. Sin embargo, no se utilizan fácilmente a causa de su gran cristalinidad y no polaridad, por lo que resultan escasamente adherentes a otros materiales. Para eliminar tales deficiencias, las citadas poliolefinas son sometidas a tratamientos químicos y físicos o se tratan mediante la radiación de luz ultravioleta, haces electrónicos o similares. Más particularmente, (1) los tratamientos químicos de las poliolefinas con cromatos y ácido sulfúrico o similares son realmente efectivos si se llevan a cabo a elevadas temperaturas. Sin embargo, no se efectúan eficientemente puesto que son de tipo húmedo y corroen los aparatos de reacción utilizados debido al empleo de uno o varios ácidos. En consecuencia, 15 tales tratamientos se realizan ahora solamente para estudios básicos con el objeto de mejorar la adhesividad de las poliolefinas (2) los copolímeros de poliolefinas con ácidos carbo-

10

15

20

25

xílicos no saturados etilénicamente en α, β (tales como acrílico, ácido metacrílico y anhídrico maleico) así como los ésteres de los mismos, se eligen para ser empleados como adhesivo en forma de revestimiento o de película para unir la poliolefina a otros materiales. Sin embargo, en este caso solamente se obtiene una resistencia a la unión muy baja o se requiere un tiempo para calentar y secar y es necesaria una presión incluso si se obtiene una resistencia satisfactoria a la unión y además, en muchos casos se emplean imprimadores para acelerar la adherencia. (3) Con fines industriales, se emplean ampliamente las películas de poliolefina tratadas por descarga en corona pero, en este caso, la mejora en cuanto a resistencia a la unión es limitada y se utiliza adicionalmente un adhesivo. Como se ha indicado anteriormente, se lleva a cabo pocos procedimientos industriales para modificar o reformar la poliolefina y hacerla altamente adhesiva. En realidad, se utilizan ampliamente como adhesivos resinas de poliuretano y similares en los casos en los que es necesaria una unión muy segura entre las películas de poliolefina y otros materiales.

No obstante, ya es sabido que las resinas de poliuretano tienen las desventajas siguientes:

(1) existe la probabilidad de que el diisocianato y el poliol no reaccionados, así como los pocos polímeros restantes de las resinas de poliuretano sean transferidos a los productos alimenticios envasados en los materiales de envasado donde se utilizan las resinas de poliuretano, con lo que aumentan los problemas sanitarios. (2) Se tarda aproximadamente una semana a temperatura ambiente, o al menos un día a 50 a 60° C, para obtener, por envejecimiento, una unión prácticamente útil entre los materiales de envasado si son películas metálicas o plásticas (resinosas). (3) Se produce espumación en un adhesivo utilizado entre la poliolefina y otro material para unirlos juntamente, con lo que se produce una resistencia a la unión irregular a través de la porción unida y se deprecia el valor comercial del producto resultante. Si bien las resinas de poliuretano presentan las citadas desventajas, actualmente se utilizan todavía, porque no puede disponerse ahora de otros materiales aptos para actuar como adhesivos para la poliolefina. Así pues, se han buscado materiales de resina de poliolefina para envasado que estén exentos de problemas sanitarios y proporcionen una resistencia a la unión satisfactoria mediante un tratamiento en corto tiempo, o materiales para envasado de productos alimenticios con los que se utiliza adhe-

sivos que contienen resina de poliolefina capaces de efectuar una unión segura entre la poliolefina y otro material.

5 También se sabe que las resinas de poliolefina incorporadas con un compuesto metálico se emplean para laminar los materiales juntamente en el campo de los materiales de construcción o de envasado. Además, las resinas de poliolefina entrecruzadas con iones metálicos que siguen se consideran una clase de resina termoplástica (ionó-
10 mero) en el que las moléculas de cadena larga están unidas entre sí por medio de enlaces iónicos. Estructuralmente, los enlaces iónicos entre las moléculas de cadena larga se producen con ayuda de
15 los cationes metálicos monovalentes o polivalentes y los grupos carboxilo de las moléculas de cadena larga.

Las composiciones y empleo de las resinas de poliolefina convencionales se describen
20 en la literatura como se indica a continuación.

En la patente estadounidense número 3.264.274, de R.W. Rees describe copolímeros iónicos obtenidos haciendo reaccionar un copolímero de una α -olefina y un ácido monocarboxílico no saturado etilénicamente con un ión metálicos monovalente o trivalente y describe asimismo copolímeros entrecruzados con iones obtenidos, haciendo reaccionar un copolímero de una α -olefina y un ácido dicarboxílico no saturado

etilénicamente con un ión metálico monovalente. Además, en dicha patente estadounidense se explica en la memoria que los copolímeros entrecruzados con iones son útiles como adhesivos y se pueden laminar sobre papel, láminas metálicas y de plástico y explica también que es inadecuado hacer reaccionar el copolímero de α -olefina y ácido dicarboxílico no saturado etilénicamente en α, β con el ión metálico polivalente.

5
10
15
20
En la patente japonesa nº 19.238/77 de K. Shirayama y otros, se describe que una composición de resina es apta como adhesivo para formar productos laminares de poliolefina con un metal, preparándo la composición de resina, haciendo reaccionar una poliolefina cristalina con un ácido carboxílico alifático no saturado y/o anhídrido del mismo, así como con el óxido y/o sulfato de un metal de los Grupos IIa, IIIa y IVb de la Tabla Periódica a una temperatura mayor que el punto de fusión de la poliolefina.

25
En la patente japonesa nº 37.494/73 de K. Shirayama y otros, describe una composición de poliolefina preparada, haciendo reaccionar poliolefina con un ácido carboxílico alifático no saturado y/o anhídrico del mismo, así como con el hidróxido o alcoholado de un metal de los Grupos Ia, IIa, IIIa y IVb, de la Tabla Periódica a una temperatura mayor que el punto de fu-

si3n de la poliolefina y asimismo describe que la
composici3n de poliolefina as3 preparada presen-
ta una adherencia particularmente excelente con
las piezas moldeadas de poliolefina, aluminio,
5 acero, cobre, cinc y similares y explica que la
composici3n se puede utilizar como adhesivo para
laminar una resina sint3tica con un metal.

En la patente japonesa n^o 17.971/72 de
I Aijima y otros, describe un procedimiento para
10 un pol3mero de monoolefina termopl3stico, obte-
nible haciendo reaccionar un pol3mero de monoole-
fina termopl3stico con (a) un 3cido carbox3lico
polimerizable radicalmente, (b) un iniciador ra-
dical y (c) el 3xido, hidr3xido o carbonato de
15 litio, potasio, sodio, magnesio, calcio, cinc,
aluminio o s3lice, a una temperatura elevada en
presencia de un disolvente o medio. El pol3mero de
monoolefina termopl3stico as3 obtenido se pue-
de utilizar en la producci3n de art3culos mol-
20 deados por inyecci3n, art3culos moldeados en
vac3o y similares sin disminuir la resistencia
al impacto y las caracter3sticas de plastodefor-
macion,

En la patente japonesa n^o 27.580/74 de
25 I. Iwami y otros, describe materiales laminares
en los que al metal y al copol3mero de etileno
interponen entre ellos un copol3mero que con-
tiene metal, siendo el copol3mero etil3nico un

copolímero de etileno, un ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β , una sal metálica de ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β y si se desea, un éster ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β . Los materiales laminares descritos se emplean en cables de comunicación.

En la patente japonesa nº 74.583/73, de T. Fujimoto y otros, describe materiales para envasado que son esterilizables a temperatura elevada a presión y cuya capa interior consiste en una película preparada a partir de una composición de polietileno y un ionómero de densidad elevada. La memoria de la citada patente explica también que la Surlyna (ionómero producido por E.I. Du Pont) se puede utilizar como material para envasado a elevadas temperaturas de productos alimenticios. No obstante, la película con ionómero incorporado se lamina por medio de laminación en seco, empleando un adhesivo del tipo uretano.

Ya es sabido que en cualquier caso las resinas de poliolefina preparadas empleando juntamente una poliolefina resistente al calor, anhídrido maleico e hidróxido de aluminio, son muy apropiadas en la producción de materiales de envasado resistentes a elevadas temperaturas para productos alimenticios y tienen una adherencia

excelente y gran capacidad para ser tratadas a velocidades elevadas.

5 El principal objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar materiales laminares resistentes a elevadas temperaturas para el envasado de alimentos que se pueden obtener a una velocidad de producción excelentemente alta y poseen resistencia a la adherencia excelente, incluso después del calentamiento en una retorta o caldera, empleando como adhesivo una resina de poliolefina (denominada aquí de ahora en adelante algunas veces como una "resina de poliolefina específica"), que se prepara empleando poliolefina resistente al calor, anhídrido maleico e hidróxido de aluminio juntamente en la laminación de una hoja de aluminio con una película de poliolefina, tal como un copolímero de densidad elevada de polietileno, polipropileno o etilénpropileno o polibuteno.

10

15

20 Los inventores de la presente invención, han descubierto que las resinas de poliolefina específicas preparadas a partir de poliolefina resistente al calor, anhídrido maleico e hidróxido de aluminio en combinación son muy efectivas para la producción de materiales laminares resistentes a elevadas temperaturas para el envasado de productos alimenticios, Por otra parte,

25

cuando se utiliza un adhesivo de poliuretano, la laminación se puede llevar a cabo con una velocidad de laminación ligeramente alta, pero es necesario el envejecimiento de los materiales laminados después de la laminación, por lo que, en comparación con la presente invención, es necesario emplear un tiempo considerable para obtener materiales laminados para envasado que presenten una resistencia a la adherencia satisfactoria cuando se utilizan. Con dicha laminación a alta velocidad y post-retorta (este término significa en la presente descripción "después del calentamiento en una retorta") no se obtendrá una resistencia a la unión elevada mediante el empleo de resinas de poliolefina las cuales son diferentes de las específicamente empleadas en la invención, preparadas haciendo reaccionar poliolefina con anhídrido maleico, empleando juntamente poliolefina, un ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β excepto el anhídrido maleico y el hidróxido de aluminio o empleando juntamente poliolefina, anhídrido maleico y un compuesto metálico excepto el hidróxido de aluminio.

La poliolefina (A) que se puede emplear en la invención es una poliolefina resistente al calor y comprende polietileno de densidad elevada producido por polimerización a baja presión,

un copolímero de etilénpropileno producido por po-
limerización a baja presión, polietileno de ele-
vada densidad producido por polimerización a pre-
sión media, un copolímero de etilenpropileno pro-
5 ducido por polimerización a presión media, un po-
límico altamente cristalino, tal como un polipro-
pileno isotáctico o sindiotáctico, o un polímico
poco cristalino, como polipropileno atáctico. Se
puede utilizar también polibuteno de cualquier
10 cristalinidad independientemente del hecho de que
varie de cristalinidad desde poca a mucha según
su tacticidad. Se pueden emplear también copo-
límicos de etilenpropileno, tanto al azar como
en bloque. Sin embargo, son preferibles los co-
15 polímicos ricos en propileno puesto que los copo-
límicos de etilenpropileno han de ser resisten-
tes al calor. Cada una o ambas citadas olefinas
(etileno y propileno) se pueden polimerizar con
un tercer componente polimerizable para pro-
20 ducir un copolímero o terpolímico que asimismo
se puede utilizar y preferiblemente seleccionar
según los fines con que se emplea.

El ácido carboxílico no saturado eti-
lénicamente en α , β utilizado en la presente in-
25 vención es anhídrico maleico (B). En comparación
con otros ácidos carboxílicos no saturados eti-
lénicamente en α , β el anhídrido maleico se pue-
de copolimerizar por injerto de una cadena fácil-

mente con la poliolefina (A). Además, las resinas de poliolefina específicas obtenidas a partir del copolímero por injerto de cadena así producido se pueden emplear en la preparación de los materiales laminares para envasado que tienen excelente adhesividad post-retorta.

El anhídrido maleico (B) se utiliza en cantidades de 0,1 a 30 partes en peso por 100 partes en peso de la poliolefina (A). El empleo de anhídrido maleico en una cantidad inferior a 0,01 partes en peso determinará la producción de una resina de poliolefina la cual cuando está contenida como un adhesivo resistente a elevadas temperaturas en un material laminar para envasar un aceite comestible, ácido acético o similar, no permite que el material laminar tenga resistencia a la adherencia post-retorta excelente, mientras el empleo de anhídrido maleico en cantidad superior a 30 partes en peso no representará una resistencia a la adherencia aumentada adicional cuando se utilice como un adhesivo.

El compuesto metálico (C) utilizado en la presente invención es hidróxido de aluminio. El compuesto (C) se utiliza en una cantidad de 0,05 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la poliolefina (A) resistente

al calor, lo que da por resultado la producción de una resina de poliolefina específica que tendrá elevada resistencia a la adherencia al ser sometida a un calentamiento durante 0,3 a 5 segundos y no sufrirá disminución de resistencia a la adherencia con el transcurso del tiempo después de una prueba de retorta. El empleo de una cantidad inferior a 0,05% en peso del compuesto metálico (C) hará que la resina de poliolefina específica resultante posea difícilmente una elevada resistencia a la adherencia al ser tratada térmicamente durante un corto tiempo como se ha indicado anteriormente, mientras que el empleo de más de 10 partes en peso del compuesto (C) no tendrá resistencia a la adherencia aumentada cuando se trata térmicamente y permitirá la espumación de la resina de poliolefina resultante cuando se calienta y se funde, con lo que se hace imposible revestir la resina uniformemente sobre un sustrato.

Se puede obtener un funcionamiento a velocidad elevada, empleando para ello hidróxido de aluminio como compuesto metálico.

La resina de poliolefina específica (en la que se utiliza hidróxido de aluminio) se puede laminar por fusión con seguridad sobre una hoja o lámina de aluminio a 180° C a 220° C durante aproximadamente un segundo.

Un ejemplo de un procedimiento industrial para preparar materiales laminares resistentes a altas temperaturas para el envasado de productos alimenticios es el siguiente:

5 La resina de poliolefina específica en estado fundido se extruye entre una hoja de aluminio y una película de poliolefina resistente al calor y el conjunto se hace pasar entre rodillos calefactores para el tratamiento térmico para preparar un material laminar resistente a temperaturas elevadas para el envasado de productos alimenticios, En este caso, el empleo de la resina de poliolefina específica permite producir los materiales laminares para el envasado a una
10 velocidad de fabricación elevada.

15 Si para la fabricación de una resina de poliolefina se utilizan otros compuestos metálicos que no sean hidróxidos de aluminio, tales como óxido de aluminio, sulfato de aluminio, acetato de aluminio, hidróxido sódico, hidróxido cálcico, hidróxido de acero e hidróxido de zinc, la resina de poliolefina así producida después de tratada térmicamente, no presentará resistencia a la adherencia después del calentamiento en retorta satisfactoria, incluso si presenta
20 resistencia a la adherencia satisfactoria pre-retorta (este término en la presente descripción
25

significa "antes del calentamiento en retorta").

5 Dichas resinas de poliolefina trata-
das térmicamente son desventajosas porque no
poseen una resistencia a la adherencia satis-
factoria cuando se prueban en condiciones de
retorta severas y disminuye su resistencia a
la adherencia cuando se emplean para fabricar
un material laminar para envasado y el mate-
rial laminar así obtenido se somete a una prue-
10 ba de protección a largo plazo después de en-
vasar algún cuerpo en el material laminar.

 Algunos compuestos metálicos, aparte
del hidróxido de aluminio, que se han hecho
reaccionar con los compuestos (A) y (B) para
15 fabricar una resina de poliolefina, permiten
que la resina de poliolefina así obtenida ten-
ga una satisfactoria resistencia a la adheren-
cia después del calentamiento en retorta si
se trata térmicamente la resina durante largo
20 tiempo. Sin embargo, la resina no tendrá una
resistencia a la adherencia satisfactoria si
se trata térmicamente durante poco tiempo, lo
cual es muy desventajoso desde el punto de
vista de velocidad de funcionamiento. En
25 otras palabras, la velocidad de funcionamien-
to se deberá disminuir en el caso de un com-
puesto metálico que no sea hidróxido de alu-
minio si en este caso se desea la misma re-

5 sistencia a la adherencia que la obtenible en el caso de hidróxido de aluminio y, además, el tratamiento térmico durante mucho tiempo puede tener efectos desfavorables (tales como degradación y desnaturalización) sobre la resina de poliolefina, según la clase de la poliolefina de partida (A).

10 En la síntesis de una resina de poliolefina específica de acuerdo con la invención, empleando para ello juntamente los compuestos (A), (B) y (C), se puede utilizar un tercer componente, tal como polibutadieno. En este caso, el tercer componente seleccionado debe ser uno que no afecte desfavorablemente a la resina específica resultante en el aspecto higiénico, a la resistencia al calor y a la adhesividad y similares de dicha resina,

15 La resina de poliolefina específica empleada en la presente invención se puede preparar mediante unos métodos que comprenden calentamiento, mezcla y otras etapas. A continuación se describen los métodos preferibles.

20 (1) Un método que consiste en añadir el compuesto (C) a una mezcla calentada de los compuestos (A) y (B).

25 (2) Un método que consiste en añadir el compuesto (B) a una mezcla calentada de los compuestos (A) y (B).

(3) Un método que consiste en añadir una mezcla calentada de los compuestos (B) y (C) al compuesto en estado calentado, y

5 (4) Un método que consiste en mezclar los compuestos (A), (B) y (C) conjuntamente y calentar la mezcla resultante.

El orden con que se añaden y mezclan los compuestos (A), (B) y (C) no quedan limitados a lo indicado y, además de dichas adición y mezcla, se pueden emplear reacciones en las
10 que se utilizan otras fuentes de energía.

Mediante la utilización de uno cualquiera de los citados métodos, es posible obtener fácilmente las resinas de poliolefina específica de acuerdo con la presente invención. Además,
15 los cuatro referidos métodos se pueden realizar, empleando suficiente calor para fundir los compuestos, o utilizando un disolvente para disolver los compuestos.

20 Por ejemplo, el método (1) que utiliza calor suficiente para fundir los compuestos, consiste en mezclar por fusión la poliolefina (A) resistente al calor con anhídrido maleico (B) a una temperatura de 10 a 100° C más elevada
25 que la de reblandecimiento de la poliolefina (A) mediante el empleo de rodillos calefactores o un extrusor y luego incorporar la mezcla fundida resultante con hidróxido de aluminio (C)

para obtener una resina de poliolefina específica. En el expresado método, la mezcla por fusión se puede efectuar usualmente durante 5 a 90 minutos y el hidróxido de aluminio (C) puede ser preferiblemente de un tamaño de partícula fino (por ejemplo, inferior a aproximadamente 1μ) para adición. Sin embargo, el compuesto (C) de un tamaño de partícula mayor se debe mezclar con los otros compuestos con medios adecuados para obtener una mezcla uniforme.

Por otra parte, los citados métodos que utilizan un disolvente son ventajosos en los casos en que se retiran los materiales sin reaccionar y se debe evitar la coloración de la resina del producto a obtener. Los disolventes empleados generalmente consisten en hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno y Solvesso (producido por Esso Company). Por ejemplo, la poliolefina (A) y el anhídrido maleico (B) se incorporan en cantidades respectivas predeterminadas con xileno y luego se copolimerizan por injerto en presencia de peróxido de benzilo (BPO).

En el caso de que los compuestos (A) y (B) se tengan que mezclar juntamente, el anhídrido maleico (B) se puede agregar completamente a la vez al compuesto (A) o se puede añadir gota a gota al mismo. Lo último es ventajoso

porque se obtienen productos en menores cantidades y la resina de poliolefina específica que se ha de obtener finalmente tiene una adhesividad más satisfactoria. La mezcla con calor se puede efectuar a una temperatura de 130 a 134°C en un tiempo de 30 minutos a 3 horas. Es deseable lavar totalmente el copolímero de injerto de los compuestos (A) y (B).

Luego el copolímero de injerto se incorpora con el hidróxido de aluminio (C) y se calienta durante 15 a 60 minutos. En este caso es deseable que el hidróxido de aluminio se esponje y se disperse con una pequeña cantidad de metanol, acetona, agua o similares para formar una dispersión que luego se mezcla uniformemente con una solución de la resina (copolímero de injerto).

Es estrictamente necesario que la resina de poliolefina específica sea higiénicamente segura para empleo como adhesivo en materiales laminares para el envasado de productos alimenticios. En consecuencia, es deseable que una resina de poliolefina a obtener sea lavada completamente con acetona, metiletilcetona, acetato de etilo o similares durante y después de su síntesis. La resina de poliolefina específica así obtenida es higiénicamente segura y presenta una adhesividad excelente.

Como se ha dicho anteriormente, se emplearon juntamente 100 partes en peso de la poliolefina (A), de 0,01 a 30 partes en peso de anhídrido maleico (B) y de 0,05 partes a 10 partes en peso de anhídrido de aluminio para obtener la resina de poliolefina específica en la que se copolimeriza por injerto de 0,01 a 1% en peso de anhídrido maleico. Es deseable que el anhídrido maleico y los homopolímeros de anhídrido maleico de bajo peso molecular sin reaccionar sean totalmente retirados, puesto que, de lo contrario, pueden tener efectos desfavorables en el aspecto higiénico y en la adhesividad de la resina de producto. Además, todo el hidróxido de aluminio (C) utilizado no se ha de entrecruzar necesariamente con el anhídrido maleico injertado. En otras palabras, el hidróxido de aluminio puede estar dispersado parcial o totalmente en o reaccionado (unido mediante enlace coordinado o entrecruzado) con el copolímero injertado.

Las resinas de poliolefina específica así obtenidas se pueden emplear de las varias maneras siguientes. Se pueden disolver o dispersar en xileno, Solvesso (producido por Esso Company), keroseno u otros disolventes orgánicos, agua sola, o un disolvente mezclado antes de su empleo. Las citadas resinas se pueden extruir sobre un substrato mediante la utilización de un extrusor para revestir el substrato con ellas. Las resinas se pueden formar como películas que luego se laminan so-

bre un substrato o se disponen entre dos substratos. Se pueden aplicar sobre un substrato para formar un revestimiento que luego se lamina con otro substrato, o se pueden formar como películas que se laminan cada una sobre una película y luego se laminan con otro substrato. Se pueden aplicar como un revestimiento en polvo. Las resinas de poliolefina específica se utilizan como una capa de adhesivo o como una película de plástico.

Los materiales laminares resistentes a elevadas temperaturas para el envasado de productos alimenticios de la presente invención consisten esencialmente de (1) una hoja o lámina de aluminio, (2) una película de polietileno, una película de polipropileno, una película de copolímero de etilénpropileno o una película de polibuteno de elevada densidad y (3) la resina de poliolefina específica de acuerdo con la presente invención como un adhesivo en forma de revestimiento o lámina. Los materiales laminares se ilustran por una hoja de aluminio (capa exterior)/resina de poliolefina específica/ polipropileno (capa interior), hoja de aluminio (capa exterior)/resina de poliolefina específica/película de polietileno de densidad elevada (capa interior), película de poliamida (capa exterior)/hoja de aluminio/

5 /resina de poliolefina específica/película de polipropileno (capa interior), película de poliamida (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/película de polietileno de densidad elevada (capa interior), película de poliéster (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/película de polipropileno (capa interior), película de poliéster (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/polietileno de densidad elevada (capa interior), película de poliéster (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/película de copolímero de etilénpropileno (capa interior), película de poliéster (película exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/película de polibuteno (película interior), y película de poliéster (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina específica/revestimiento en suspensión de polipropileno (capa interior).

10

15

20

25 Los materiales laminares para el envasado de productos alimenticios que utilizan la película de poliolefina específica de acuerdo con la presente invención comprenden materiales laminares blandos resistentes a elevadas temperaturas para el envasado que comprenden al menos una película de material plástico y una hoja de aluminio y los materiales la-

minares rígidos resistentes a altas temperaturas para envasado comprenden una lámina de aluminio o similar. La presente invención es aplicable preferiblemente para la preparación de los mate-
5 riales laminares blandos resistentes a elevadas temperaturas para el envasado que requieren tener una resistencia a la adherencia elevada en condiciones más severas y, de hecho, permite la preparación de dichos excelentes materiales la-
10 minares blandos para el envasado.

Además, es deseable para los materiales laminares para el envasado desde el punto de vista de la adhesividad, emplear películas de poli-
15 propileno, películas de copolímero de etilénpropileno y películas de polibuteno como películas componentes del material laminar en un caso en el que la resina de poliolefina específica es polipropileno, mientras que en el caso de que
20 la resina de poliolefina específica sea polietileno de densidad elevada, es deseable utilizar películas de polietileno de densidad elevada como películas componentes del material laminar.

Los materiales componentes utilizados en la presente invención se pueden laminar junta-
25 mente de las varias maneras siguientes. En un ejemplo de laminación, una hoja o lámina de aluminio se reviste con la resina de poliolefina específica en estado fundido y luego se

lámina sobre la capa de resina de poliolefina con una película de poliolefina resistente al calor. En esta laminación de la película de poliolefina resistente al calor, no es siempre necesario fundir la resina de poliolefina específica. En otro ejemplo de laminación, la resina de poliolefina específica se lamina con una película de poliolefina resistente al calor y luego se lamina por fusión sobre la cara de resina fundida con una hoja o lámina de aluminio. En otro ejemplo, la resina de poliolefina específica se interpone entre una película de poliolefina resistente al calor y una hoja o lámina de aluminio, después de lo cual se laminan los tres elementos juntos a la vez.

Materiales laminares para envasado que poseen una elevada resistencia a la adherencia no se obtienen tan sólo aplicando en forma de revestimiento o superponiendo la resina de poliolefina específica sobre una hoja o lámina de aluminio. Por tanto, en un método de laminación, un cuerpo compuesto de una hoja o lámina de aluminio y la resina de poliolefina específica, aplicada en forma de revestimiento o superpuestas a dicha lámina u hoja de aluminio, o un cuerpo compuesto de una hoja o lámina de aluminio, una película de poliolefina resistente al calor y la resina de poliolefina específica interpuesta entre dichos dos elementos, se somete

a tratamiento térmico para fundir la resina específica y aumentar con ello la resistencia a la adherencia del material laminar resultante. El término "cuerpo compuesto" utilizado en la descripción significa "materiales componentes (tal como una hoja o lámina de aluminio, una película de material plástico, una resina de poliolefina específica y similares) que se disponen superpuestos uno sobre otro y no se laminan fijos entre sí al no emplear tratamiento térmico". El tratamiento térmico se puede efectuar por contacto con rodillos o placas calefactores, mediante la radiación de luz infrarroja o mediante el empleo de un horno calefactor. En el caso en que dicho cuerpo compuesto se obtiene mediante el empleo de un extrusor o similar, es efectivo, desde el punto de vista de funcionamiento y eficiencia térmica, tratar térmicamente el cuerpo compuesto inmediatamente después de ser obtenido.

El tratamiento térmico con rodillos o placas calefactores es más efectivo porque hace posible el funcionamiento a velocidad elevada, es decir, una adhesión por fusión en corto tiempo, por lo que dichos rodillos o placas calefactores se pueden incorporar fácilmente en un sistema de fabricación industrial. Además, el calentamiento por contacto con los rodillos o placas calefactores es de excelente eficiencia

térmica y se puede mantener fácilmente constante, con lo que pueden eliminarse los efectos desfavorables ocasionados por la variación de temperatura. El contacto con los rodillos o placas calefactores hace que la resina de poliolefina específica fundida se adhiera al otro material componente. El cuerpo compuesto se pone en contacto con el dispositivo calefactor en la cara de la resina de poliolefina específica ó el otro material componente, preferiblemente en la hoja o lámina de aluminio. En el método para poner en contacto el dispositivo calefactor con la resina de poliolefina específica, puesto que esta resina está reblandecida o fundida, se debe tener la precaución de que la resina de poliolefina específica no sea transferida a los rodillos o placas calefactores. En la práctica de la presente invención no es siempre necesario fundir la resina de poliolefina específica perfectamente, aunque el término "fundir" se emplea en la descripción de la laminación de la presente memoria. Los rodillos o placas calefactores son preferentemente de tipo giratorio o rotatorio, sin embargo, pueden ser de tipo fijo. Pueden ser cilíndricos, semicilíndricos, de superficie plana o curvada, aunque no son de una forma particularmente limitada y están configurados de manera que establecen contacto con los materiales com-

ponentes (inclusive la resina de poliolefina específica) durante un período de tiempo necesario. Los rodillos calefactores preferibles son giratorios y cilíndricos. Los rodillos calefactores se pueden hacer girar mediante una fuente de accionamiento, por contacto a fricción con los materiales componentes o mediante un sistema de cinta de arrastre sin fin.

Los rodillos o placas calefactoras se pueden calentar con un medio caliente, un calefactor eléctrico, por calefacción por inducción, llama o análogos. Se puede utilizar cualquier fuente calefactoras que caliente los rodillos o placas calefactoras, de manera que su superficie se mantenga a una temperatura determinada oportuna. La temperatura superficial de los rodillos o placas calefactores pueden variar principalmente según la clase de la resina de poliolefina específica, la velocidad lineal y el tiempo de contacto. La temperatura superficial puede ser de aproximadamente 150 a 220° C para la resina de poliolefina específica en la que la poliolefina se deriva del polietileno o polibuteno de densidad elevada y puede ser de aproximadamente 180 a 250° C para la resina en la que la poliolefina se deriva de los copolímeros de polipropileno o etilénpropileno.

Los rodillos o placas calefactores pue

den hacerse de cualquier material satisfactoriamente resistente al calor, preferiblemente un metal, y se pueden hacer también de un material laminar de un polímero resistente al calor/metal. En los
5 casos en que la resina de poliolefina específica u otros materiales componentes son susceptibles de ser transferidos parcialmente a los rodillos o placas calefactores, es preferible que la superficie de los rodillos o placas sea una super-
10 ficie tratada con Teflón.

Los métodos mediante los que los rodillos p placas calefactores se ponen en contacto con los materiales componentes de los cuerpos laminares que se han de preparar se explicarán a continua-
15 ción con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

Las figuras 1 a 4 son vistas en sección de formas de realización de la invención;

La figura 5 es una vista en sección que
20 ilustra la laminación interlaminar obtenida extruyendo la resina de poliolefina específica entre una hoja de aluminio y una película de poliolefina;

La figura 6 es una vista en sección que
25 muestra la adhesión por fusión y la radiación de luz infrarroja; y

La figura 7 es una vista en sección que ilustra el calentamiento mediante un calefactor

eléctrico.

Las figuras 1 y 4 ilustran el método que utiliza un rodillo calefactor, La figura 2 representa el método que emplea una placa calefactora. La figura 3 muestra el método que utiliza una placa calefactora del tipo de cinta. La referencia numérica -1- indica la hoja o lámina de aluminio. (También se puede utilizar una hoja o lámina de aluminio laminada con una resina de polietileno o similar, aunque no se ilustra en los dibujos). La película de poliolefina resistente al calor se indica con -2-, la resina de poliolefina específica con -3-, el dispositivo para revestir o laminar la resina de poliolefina específica con -4-, el rodillo o placa calefactora con -5-, la fuente calefactora con -6- y el rodillo de caucho con -7-. La fuente calefactora -6- se ilustra en la figura 1; el medio calefactor del rodillo en las figuras 3, 5 y 6, la llama en la figura 2 y el calefactor eléctrico en la figura 4.

Se puede efectuar el calentamiento rápido mediante el empleo del rodillo o placa de calefactora -5- gracias a su conducción térmica. Este es un método de calentamiento eficiente. Si es necesario, se pueden utilizar en forma combinada el rodillo o placa calefactor -5- susceptible de rápido calentamiento, el dispo-

sitivo de radiación de luz infrarroja y el horno calefactor -8-. El dispositivo de radiación de luz infrarroja y/o el horno calefactor -8- se pueden emplear simultáneamente con, o después, del empleo del rodillo o placa calefactor -8- en la fusión y la adhesión. El empleo combinado del rodillo o placa calefactor -5-, el dispositivo de radiación de luz infrarroja y/o el horno calefactor -8- es efectivo para formar un revestimiento de resina de poliolefina específica de un grueso considerable. Las figuras 6 y 7 son vistas en sección transversal y la figura 6 ilustra el método con el que se utiliza el rodillo calefactor -5- y el dispositivo de radiación de luz infrarroja -8- en combinación para la fusión y la adhesión. La figura 7 muestra el método con el que se emplea el horno calefactor -8- inmediatamente después del uso de la banda calefactora -5- para la fusión y la adhesión. La figura 6 ilustra el método efectivo para formar la resina de poliolefina específica con un grueso grande, siendo más difícil obtener una adhesión segura mediante el empleo de los métodos convencionales.

Con referencia a los dibujos, se ha descrito el tratamiento térmico principalmente con relación al rodillo o a la placa calefactor. Sin embargo, el tratamiento puede efectuar-

se mediante el empleo de la radiación de luz infrarroja sola o del horno calefactor solo.

La presente invención se comprenderá mejor mediante los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son el peso, a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLO 1

100 partes de polipropileno (M.I. 10),
20 partes de anhídrido maleico y 375 partes de
xileno se mezclaron en un matraz de tres cuellos
de 1 litro provisto de una entrada de nitrógeno,
termómetro y agitador. La mezcla resultante se calentó a 130° C con agitación en una atmósfera de gas nitrógeno y luego se incorporó gota a gota una solución de 0,1 partes de peróxido de benzoilo en 40 partes de xileno durante un período de 90 minutos después de lo cual el conjunto fué calentado a 130° C y mantenido a esta temperatura con agitación durante 60 minutos. La mezcla de reacción así obtenida fué enfriada a temperatura ambiente para obtener una suspensión. La suspensión así obtenida fué filtrada para retirar de ella el xileno, se lavó repetidamente con metiletilcetona hasta que, mediante cromatografía líquida, se apreciaron muy escasamente en los lavados de metiletilcetona los homopolímeros de anhídrido maleico de bajo peso molecular, y el anhídrido maleico no reaccionado, con lo que se

obtuvo una resina de copolímero de anhídrido maleico y polipropileno (proporción de injerto del anhídrido maleico: 0,6%) que luego fué secada por aire. La resina de copolímero así secada por aire se incorporó con 6,5 partes de hidróxido de aluminio para formar una mezcla que se fundió a 180°C en un extrusor y se extrusionó para obtener una resina de poliolefina específica en forma de bolitas. Las bolitas de resina de poliolefina específicas obtenidas se extrusionaron mediante un extrusor (temperatura de la hilera, 240°C; temperatura de la resina, 210°C) sobre la superficie de una hoja de aluminio de un material laminar de película de hoja de aluminio/poliéster de 15 μ de espesor, para formar sobre el mismo un revestimiento de un grueso de 10 μ de la resina de poliolefina específica. Después de tratar térmicamente el todo a una temperatura de 180°C durante 5 segundos, se laminó sobre la capa de resina de poliolefina específica del mismo una película de polipropileno de 70 μ tratada por descarga en corona y luego el material laminar resultante se hizo pasar sobre un rodillo calefactor calentado a 180°C a una velocidad de 40m/min, con lo cual se obtuvo el material laminar para envasado.

La resistencia a la unión (resistencia a la adhesión) entre el polipropileno y la

5 hoja de aluminio del material laminar para envasado obtenido fué al menos de 1230 gr/15 mm. sin separación entre capas, si bien la película de polipropileno se alargó cuando se efectuó una prueba de exfoliación a 90° C a una velocidad de tracción de 100 mm/min. Del material laminar obtenido se fabricaron envases o bolsas. En los envases se dispusieron respectivamente agua, una mezcla (1 : 1) de aceite de ensalada y agua y una solución acuosa al 3% de ácido acético y estos productos se sometieron a una prueba a elevada temperatura de 120° C durante 30 minutos con los resultados que se indican en la Tabla 1.

15

TABLA 1

20

Contenido	Agua	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa al 3% de ácido acético
Resistencia a la adhesión después de la prueba a elevada temperatura (gr./15mm.)	1220	1140	1020

25

Luego, una solución acuosa de ácido acético al 4% y un condimento para alimento chino (fabricado por la sociedad A) se envasaron respectivamente

5 en envases o bolsas hechas del indicado material laminar para envasado y después se sometieron a una prueba de conservación a una temperatura de 66° C. El citado condimento, que contenía soja, aceite de soja, pasta de habas, vino de arroz, ajo, jengibre y similares, se tuvo que someter a un riguroso tratamiento a elevada temperatura en comparación con otros varios condimentos tales como curry y salsa de carne. El contenedor de la solución de ácido acético fué sometido a una prueba de resistencia a la unión o a la adhesión una semana después del inicio de la prueba y envase del condimento se sometió a una prueba de resistencia a la unión o a la adhesión dos semanas después. Los resultados se indican en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

20

Contenido	Solución de ácido acético al 4%	Condimento para comida china
Resistencia a la unión (gr/15mm)	970	1100

25

EJEMPLO 2

Muestras del material laminar para enva-

sado obtenido en el Ejemplo 1 fueron sometidas a una prueba a elevada temperatura a 140° C durante 20 minutos con los resultados que se indican en la Tabla 3.

5

TABLA 3

10

15

Contenido	Agua	Aceite para ensalada/agua	Solución acuosa al 3% de ácido acético
Resistencia a la adhesión después prueba a elevada temperatura (gr/15mm)	1040	1250	1090

20

Por los indicados resultados se confirmó que el material laminar de la presente invención fué satisfactoriamente resistente a la prueba a elevada temperatura de 140° C.

EJEMPLO 3

25

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se preparó una resina de poliolefina específica haciendo reaccionar anhídrido maleico, peróxido de benzoilo e hidróxido de aluminio a la vez en una solución de xileno del polipropileno, para obtener un material laminar para en-

vasado. El material laminar para envasado obtenido se probó de la misma manera que en el Ejemplo 1 y se obtuvieron aproximadamente los mismos resultados que en dicho Ejemplo 1.

5

EJEMPLO 4

Se siguió el procedimiento de prueba a elevada temperatura del Ejemplo 1, a excepción de que se substituyó el tratamiento térmico a 180° C durante 5 segundos por un tratamiento a 180° C durante 1 segundo con los resultados que se indican en la siguiente Tabla 4.

10

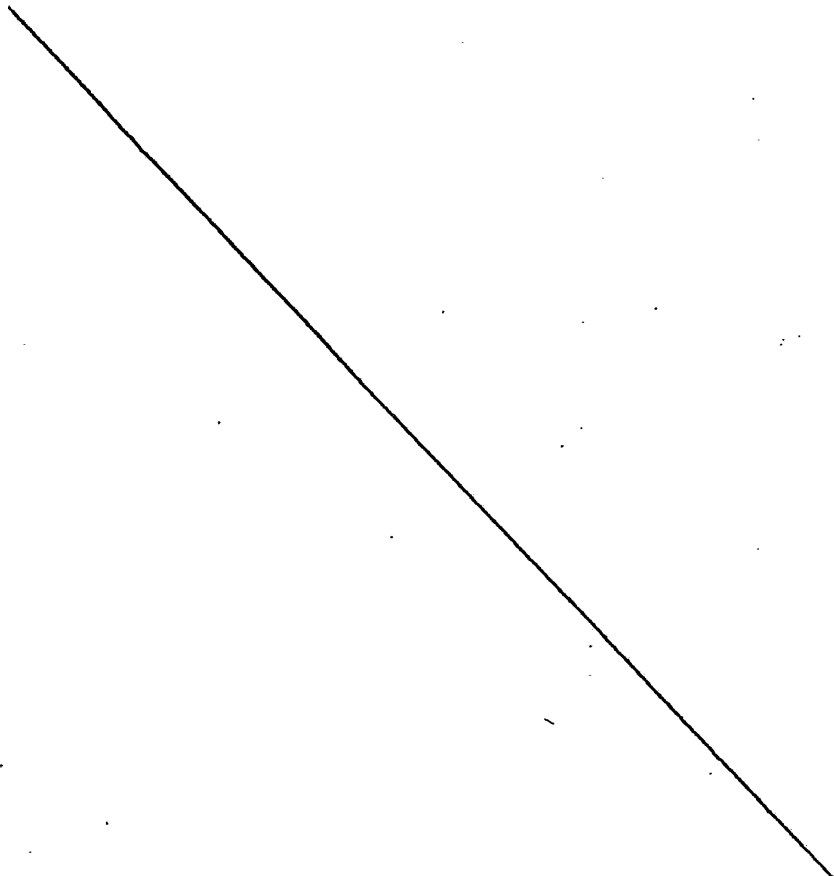


Tabla 4

Contenidos	Resistencia a la unión después de prueba a elevada temperatura.	Después de prueba e elevada temperatura			Después de prueba de conservación	
		Agua	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%	Solución acuosa de ácido acético al 4% (1 semana)	Condimento para comida china (2 semanas)
Resistencia a la unión (8/15 mm)	1180	1150	1120	1060	980	1040

EJEMPLO 5

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se empleó la resina de poliole-
fina específica obtenida en el Ejemplo 1 y se lle-
vó a cabo un tratamiento térmico por contacto con
un rodillo calefactor con una temperatura super-
ficial de 220° C a intervalos de 0,3 a 0,5 segun-
dos. Los resultados se indican en la siguiente
Tabla 5.

Tabla 5

Contenidos	Resistencia a la unión antes de la prueba a elevada temperatura	Prueba a elevada temperatura			Prueba de conservación	
		Agua	Aceite para ensalada (1:1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%	Solución acuosa de ácido acético al 4% (1 semana)	Condimento para comida china preparado por la sociedad A (Dos semanas)
0,3 seg	1350	1180	1250	1080	950	1030
0,5 seg	1260	1210	1190	1130	1080	1180

EJEMPLO 6

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se substituyó el polietileno de elevada densidad (M.I. 6,0) o el copolímero de propilén-etileno (propileno/etileno=95/5) por el poli-propileno para obtener una resina de poliolefina específica. Empleando cada una de las resinas de poliolefina específica así obtenidas se efectuó la misma prueba que en el Ejemplo 1 con los resultados que se indican en la siguientes Tabla 6.

10

En los productos laminares que se citan se utilizó una película de polietileno de densidad elevada en substitución de la película de poli-propileno cuando la poliolefina de la resina de poliolefina utilizada era polietileno de densidad elevada.

15

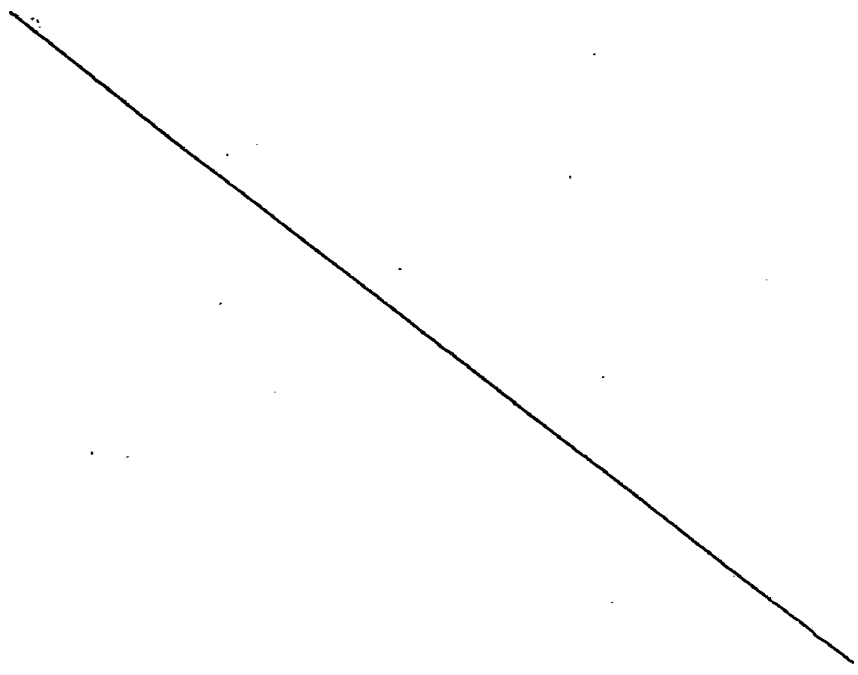


Tabla 6

Contenido*	Resistencia a la unión antes de la prueba a temperatura elevada	Después de prueba a temperatura elevada			Después de prueba de conservación	
		Agua	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%	Solución acuosa de ácido acético al 4% (1 semana)	Condimento para comida china (2 semanas)
Resina de poliolefina específica derivada del polietileno de densidad elevada	1250	1180	1110	1040	990	1100
Resina de poliolefina específica derivada del copolímero de etilén-propileno	1280	1230	1200	1120	960	1010

Ejemplo comparativo 1

5 El copolímero de anhídrido maleico-polipropileno (no reaccionado con el hidróxido de aluminio) fué revestido con un espesor de 10 μ mediante el empleo de un extrusor de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener un cuerpo laminar. Muestras del cuerpo laminar obtenido se trataron térmicamente a 180° C durante un segundo, a 180° C durante 5 segundos y a 220° C durante 20 segundos, respectivamente, después de lo cual, las muestras tratadas térmicamente se laminaron sobre el revestimiento de copolímero con una película de polipropileno de un espesor de 70 μ y el conjunto se hizo pasar a una velocidad de 40 m/min. sobre un rodillo calefactor a 180° C para obtener un producto laminar. La resistencia a la unión para la hoja de aluminio polipropileno para cada uno de los productos laminares obtenidos no fué mayor de 100 gr/15mm.

20 Ejemplos comparativos 2 - 6

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, se preparó un copolímero de poliolefina de ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β y luego se preparan productos laminares con una película de poliéster (capa exterior) hoja de aluminio/copolímero de poliolefina de ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α, β /película de polipropileno (capa interior).

Los productos laminares así preparados se sometie-
ron a una prueba a elevada temperatura de 120° C
durante 30 minutos con los resultados que se in-
dican en la siguiente Tabla 7. Los productos la-
minares obtenidos con el tratamiento a 180° C du-
rante 1 segundo o cinco segundos tuvieron una re-
sistencia a la unión antes de la prueba a tempe-
ratura elevada o pre-retorta, inferior a 100 g/
/15mm.

En el Ejemplo comparativo 6, el pro-
ducto laminar utilizado fué un producto compues-
to por una película de poliéster (capa exterior)/
/hoja de aluminio/copolímero de anhídrido maleico
y polietileno de densidad elevada y película de po-
lietileno de densidad elevada.

Tabla 7

Ejemplo comparativo	2	3	4	5	6
Resina de base (Partes de ácido carboxílico no saturado etilénicamente en α , β añadidas) (Partes)	Acido acrílico/ /polipropileno (2)	Acido acrílico/ /polipropileno (0,8)	Acido acrílico/ /polipropileno (6)	Acido acrílico/ co/polibuteno de no. (1)	Anhídrido maleico/ polibuteno de densidad elevada (10)
Compuesto metálico añadido (Partes)	- (0)	- (0)	- (0)	- (0)	- (0)
Resistencia a la unión antes de prueba a temperatura elevada	310	160	240	510	200
Agua	300	155	215	490	180
Resistencia a la unión después de prueba a temperatura elevada	160	120	140	480	150
Solución acuosa de ácido acético al 3%	290	310	320	430	240

(Resistencia a la unión: $\frac{g}{15 \text{ mm}}$)

Los datos indicados en la Tabla 7 son los obtenidos efectuando el tratamiento térmico a 220 °C durante 20 segundos.

Ejemplos comparativos 7- 20

5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo
1, con la diferencia de que las resinas de polio-
lefina excepto las resinas de poliolefina espe-
cífica de acuerdo con la presente invención, se
prepararon para obtener los productos laminares.
Los productos laminares obtenidos se probaron
como en el Ejemplo 1 con los resultados que se
indican en la siguiente Tabla 8.

10 En los referidos productos laminares
se utilizó una película de polietileno de densi-
dad elevada en substitución de la película de
polipropileno cuando la poliolefina de la resina
de poliolefina específica era polietileno de
15 densidad elevada.

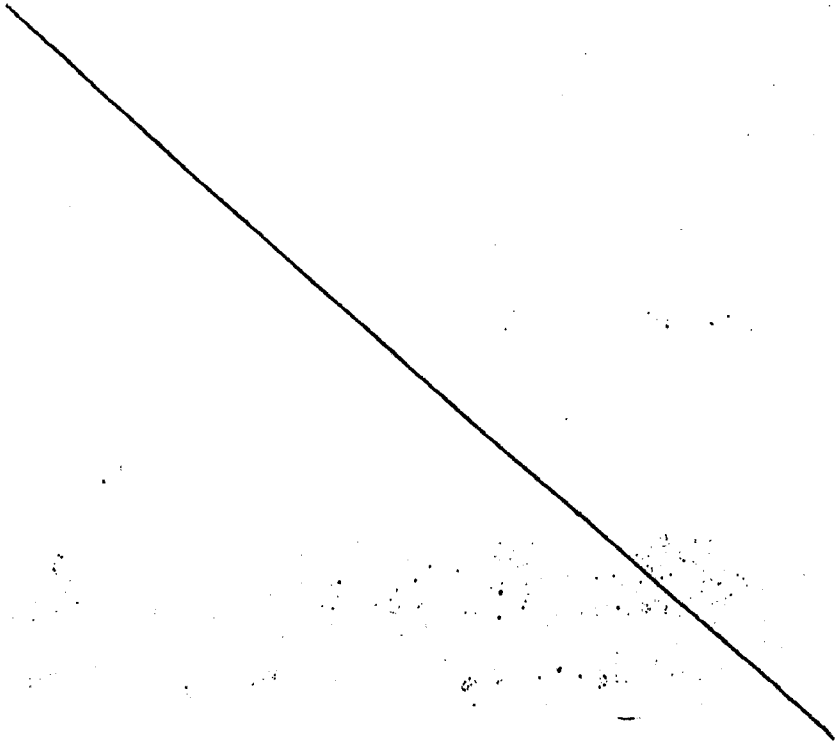


Tabla 8

Ejemplo comparativo	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(Partes añadidas de ácido carboxílico no saturado etilénicamente. α, β)	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Acido meta-cristalico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Anhídrido maleico-propileno	Acido acrílico-polietileno de densidad elevada
(Partes)	(3)	(5)	(10)	(20)	(1)	(0,3)	(10)	(5)	(20)	(1)	(5)	(10)	(10)	(1)
Compuesto metálico añadido	Hidróxido de cinc	Hidróxido de magnesio	Hidróxido de calcio	Hidróxido de potasio	Acetato de magnesio	Acetato de calcio	Oxido de magnesio	Sulfato de hierro	Hidróxido de magnesio	Acetato de calcio	Oxido de calcio	Hidróxido de cinc	Hidróxido de magnesio	Oxidado de cinc
(Partes)	(2)	(4,5)	(2)	(6,5)	(0,15)	(0,25)	(1,5)	(1)	(6,5)	(0,3)	(0,5)	(2)	(1)	(1)
Resistencia a la unión antes de prueba a temperatura elevada	1100	740	920	780	580	830	670	780	770	845	765	1160	745	880
Agua	980	705	830	650	560	720	635	760	830	650	595	800	825	635
Resistencia a la unión después de prueba a elevada temperatura (gr./15mm)	890	680	810	500	510	690	610	735	795	625	565	720	740	585
	500	510	520	420	485	630	460	480	490	535	530	580	460	400

Además, los productos laminares obtenidos en los Ejemplos comparativos 7 - 20 se trataron y sometieron a la misma prueba de conservación que en el Ejemplo 1 con el resultado de que los
5 dos contenedores que contenían una solución acuosa de ácido acético al 4% y los que contenían un condimento para comida china producidos por la Sociedad A ocasionaron exfoliación.

Los contenedores o bolsas hechos respectivamente de productos laminares que comprendían resina de poliolefina con magnesio y calcio formaron burbujas cuando se mantuvieron en una
10 solución acuosa de ácido acético al 3%. Los contenedores hechos en los Ejemplos comparativos
15 presentaron muy poca resistencia a la unión como se indica en la Tabla 9 después de haber sido sometidos a tratamiento a temperaturas elevadas y luego a una prueba de conservación a 40° C durante 30 días (cuya prueba de conservación
20 fué una prueba muy ligera en comparación con la del Ejemplo 1). Así, dichos contenedores comparativos fallaron en la prueba de conservación y, además, presentaron una resistencia a la unión después de la prueba a temperatura elevada que
25 resultó inferior a la de los contenedores de los Ejemplos.

Tabla 9

5

	Ejem- plo com- para tivo	Conte- nidos	Agua	Aceite pa- ra ensala- da/agua (1:1)	Solución acuosa de ácido acé- tico al 3%.
Resisten- cia a la unión gr/15mm)	7		310	210	160
	11		340	300	105
	12		290	280	120

10

15

20

Se siguió el procedimiento de los Ejemplos comparativos 10, 12, 15 y 20, excepto que la resina de polilefina se trató térmicamente a 180° C durante 1 segundo en substitución del tratamiento térmico a 180° C durante 5 segundos, para obtener los envases que fueron probados para resistencia a la unión con los resultados que se indican en la siguiente Tabla 10, Además, los envases que contenían respectivamente una solución acuosa de ácido acético al 4% y un condimento para comida china producidos por la sociedad A ocasionaron exfoliación cuando se sometieron a la misma prueba de conservación que en el Ejemplo 1.

TABLA 10

5
10
15

Ejemplo comparativo	Contenidos	Resistencia a la unión antes de prueba a temperatura elevada.	Después prueba a temperatura elevada.		
			Agua	Aceite para ensalada/agua (1:1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%
10		620	590	480	460
12		670	480	480	430
15		620	530	440	380
20		700	610	450	430

20
25

La realización del tratamiento térmico a 180° C durante 5 segundos en substitución del tratamiento térmico a 180° C durante 1 segundo no presentó apenas disminución de la resistencia a la unión en los Ejemplos y presentó una considerable reducción de la resistencia a la unión en los Ejemplos comparativos.

Ejemplos 7 - 8 y Ejemplos comparativos 21 - 28

Como se indica en la Tabla 11, se prepararon resinas de poliolefina (que contenían metal) y productos laminares para envasado hechos de una

película de poliéster (capa exterior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina/una película de polipropileno (capa interior). Los productos laminares para envasado así preparados se sometieron a una prueba a temperatura elevada a 120° C durante 30 minutos. Además, los contenedores hechos de los productos laminares fueron envasados respectivamente con una solución acuosa de ácido acético al 4% y un condimento para comida china producido por la sociedad A y fueron sometidos a una prueba de resistencia a la unión después de una prueba de conservación a 66° C durante una semana y dos semanas, respectivamente. Los resultados se indican en la Tabla 11.

Tabla 11

Ejemplo y Ejemplo comparativo	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Resina de base (partes añadidas de ácido carboxílico no saturado etilénicamente (1:1)).	PP-MAH (0,6)	PP-MAH (0,8)	PP-MA (2)	PP-AA (2)	PP-AA (2)	PP-AA (2)	PP-MAA (6)	PP-MA (0,7)	PB-AA (1)	P-E copolímero AA (4,5)
Compuesto metálico añadido (Partes)	Hidróxido de aluminio (0,3)	Hidróxido de aluminio (1,2)	Hidróxido de aluminio (0,9)	Oxido de aluminio (0,4)	Carbonato de aluminio (1,5)	Sulfato de aluminio (3,0)	Hidróxido de aluminio (1,0)	Oxido de aluminio (0,05)	Hidróxido de aluminio (15)	Hidróxido de aluminio (6,5)
Resist. a la unión ant. prueba ele. temp.	1020	1270	1250	1020	1230	1210	1080	1150	1160	960
Agua	990	1180	1080	1160	1180	1010	1000	1220	1280	890
Resistencia a la unión en agua a 1:1	1130	1260	1290	1040	1100	1170	1180	1310	1260	830
desp. pr. a. temperat. elevadas.	1120	1130	1020	980	1190	1050	1040	960	1110	760
Soluc. a ácido acético al 4%	1040	1090	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación	Exfoliación
Soluc. a ácido acético al 5%	1070	1180	250	230	210	220	190	150	200	250
Condición para la prueba de resistencia										

Nota: PP: polipropileno; MAH: anhídrido maleico; AA: ácido acrílico; MAA: ácido metacrílico; MA: ácido maleico; P-E: Copolímero de propileno-etileno.

Ejemplo 9

El copolímero de anhídrido maleico-polipropileno (proporción de injerto de anhídrido maleico: 0,6%) obtenido en el Ejemplo 1 se hizo reaccionar con 6,5 partes de hidróxido de aluminio de xileno a 130° C durante una hora para obtener una resina de poliolefina específica. La resina de poliolefina obtenida fué lavada, secada, dispersada en xileno (materia: sólida: 15%) y superpuesta sobre la misma hoja de aluminio que en el Ejemplo 1 para formar un revestimiento de un grueso de 5 μ que luego fué secado a 18° durante 5 segundos. La hoja de aluminio revestida de resina de poliolefina específica fué laminada sobre el revestimiento de resina con una película de polipropileno tratada con descarga en corona de un espesor de 70 μ y luego se hizo pasar a una velocidad de 40m/min. sobre un rodillo calefactor a 180° C. Los productos laminares para envasado obtenidos mostraron una resistencia a la unión de la película de polipropileno/hoja de aluminio de al menos 1150gr/15mm. cuando fueron sometidos a una prueba de exfoliación.

Con los productos laminares para envasado se hicieron contenedores que fueron envasados respectivamente con agua, aceite para ensalada/agua (1:1) y una solución acuosa de ácido acético al 3% y luego se sometieron a una

prueba a elevada temperatura de 120° C durante 30 minutos. Después, se midió la resistencia a la unión de los productos laminares para envasado de los contenedores probados con los resultados que se indican en la siguiente Tabla 12.

TABLA 12

Contenido	Agua	Aceite para ensalada/ agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%
Resistencia a la unión después de la prueba a temperatur. elevada (gr./15mm)	1190	1090	1040

Ejemplo 10

Las bolitas de resina de poliolefina específica obtenidas en el Ejemplo 1 se convirtieron en películas de un espesor de 70 μ a 190° C mediante el empleo de un extrusor de inflación. La película obtenida se aplicó sobre una hoja de aluminio de un espesor de 15 μ y se calentó a presión sobre un rodillo calefactor a 180° C durante 3 segundos para obtener un producto laminar de resina de poliolefina/hoja de aluminio. Se provó la resistencia a la unión del producto laminar obtenido que resultó ser de 1160 gr/15 mm. Con el

producto laminar se hicieron contenedores que envasaron respectivamente agua, aceite para ensalada/agua (1:1) y una solución acuosa de ácido acético al 3% y luego se sometieron a una prueba a temperatura elevada a 140° C durante 20 minutos. Después de la prueba a temperatura elevada, se midió la resistencia a la unión de los contenedores probados con los resultados de 1120 gr/15mm, 1010 gr/15 mm y 1050 gr/15 mm, respectivamente. Dichos contenedores dieron resultados satisfactorios cuando fueron sometidos a la misma prueba de conservación que en Ejemplo 1.

Ejemplo 11

La resina de poliolefina específica obtenida en el Ejemplo 1 se extrusionó por fusión según un espesor de 10 μ entre un producto laminar de hoja de aluminio/poliéster de un espesor de 15 y una película de prolipropileno de un espesor de 70 μ mediante el empleo de un extrusor y luego el conjunto fué laminado mediante el método que se ilustra en la figura 5 para obtener así un producto laminar para envasado. La laminación se llevó a cabo a una velocidad de laminación de 60m/min., contactando los materiales a laminar con un rodillo calefactor a una temperatura superficial de 220° C durante 1 segundo. El producto laminar para envasado así obtenido presentó resultados satisfactorios

de resistencia laminar, resistencia a la unión después de la prueba a elevadas temperaturas y a la prueba de conservación como en el Ejemplo 1.

5 Ejemplo 12

La resina de poliolefina obtenida en el Ejemplo 1 y el polipropileno se coextrusionaron para obtener un producto laminar de la resina de poliolefina específica de un espesor de 10 μ con el polipropileno de un espesor de 50 μ . Luego, el producto laminar obtenido fué aplicado sobre un producto laminar compuesto por una hoja de aluminio y poliéster de un espesor de 15 μ con la cara de la resina de poliolefina específica enfrentada a la cara de la hoja de aluminio y después el conjunto se puso en contacto con un rodillo calefactor que estaba a una temperatura superficial de 220° C durante 1 segundo para obtener un producto laminar para envasado. El producto laminar así obtenido presentó una resistencia a la unión satisfactoria como en el Ejemplo 1.

15 Ejemplo 13

El producto laminar de resina de poliolefina específica/polipropileno obtenido en el Ejemplo 12 se aplicó sobre una lámina de aluminio de un espesor de 100 μ con la cara de la resina de poliolefina enfrentada a la lámina

5 de aluminio, y el conjunto se puso en contacto con una placa calefactora con una temperatura superficial de 250° C durante 3 segundos para obtener así un producto laminar para envasado. El producto laminar obtenido se probó como en el Ejemplo 1 con los resultados que se indican en la Tabla 13.

Tabla 13

	Resistencia a la unión después de prueba a elevadas temperaturas		Después de prueba de conservación	
	Agua	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%	Solución acuosa de ácido acético al 4%
Resistencia a la unión antes de prueba a temperaturas elevadas	1260	1180	1130	Condimento para comida china producido por la Sociedad A
Resistencia a la unión	1310	1260	1080	1160

Ejemplo comparativo 29

El copolímero de ácido acrílico-propileno (contenido de ácido acrílico: 3 mol%) fué incorporado con 0,3 moles de hidróxido de aluminio en una dispersión en metanol por mol del ácido acrílico y el conjunto fué mezclado en un rodillo amasador (190° C) durante 30 minutos. La mezcla fundida así obtenida fué dispersada en xileno y aplicada en forma de revestimiento de un espesor de 5 μ sobre una hoja de aluminio de un espesor de 30 μ . La hoja de aluminio así revestida se puso en contacto con la cara de la hoja de aluminio en un rodillo calefactor a 190° C (giratorio a 10 r.p.m.). Luego, se aplicó una película de polipropileno de un espesor de 70 μ a la cara de la resina de poliolefina a 180° C para formar el producto laminar. La resistencia a la unión entre la hoja de aluminio y la película de polipropileno fué de 1030 gr/15 mm. Los productos laminares así obtenidos fueron sometidos a una prueba a elevada temperatura de la misma manera que en el Ejemplo 1 y los resultados se indican en la Tabla 14.

Tabla 14

Contenido	Agua	Aceite para ensalada/ agua (1:1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%
Resistencia a la unión después de prueba a elevada temperatura, (gr./15mm)	960	1210	990

A los productos laminares se efectuó la misma prueba de conservación que en el Ejemplo 1 con resultados que se estimaron insatisfactorios para su utilización práctica, como se indica en la Tabla 15.

Tabla 15

Contenido	Solución acuosa ácido acético al 4%	Condimento para comida china producida por la Sociedad A
Resistencia a la unión.	Exfoliación	250

Ejemplo 14

100 partes de polipropileno, 0,4 partes de anhídrido maleico y 0,1 partes de peróxido de benzoilo fueron amasadas por fusión en un rodillo

calefactor a 185° C durante 10 minutos. Al final del amasado por fusión, se extrajeron totalmente los materiales con acetona para retirar el anhídrido maleico no reaccionado y los homopolímeros de anhídrido maleico de bajo peso molecular para obtener un copolímero de anhídrido maleico y polipropileno. El copolímero así obtenido fué incorporado con hidróxido de aluminio en una cantidad de 1,5 partes por 100 partes del polipropileno para formar una mezcla que fué efectuada en un mezclador "Henschel".

La mezcla así obtenida fué mezclada por fusión y extruída por un extrusor a 180° C. Las bolitas de resina de poliolefina específica así obtenida fueron aplicadas en forma de capa por extrusión como adhesivo de un espesor de 10 μ sobre una hoja de aluminio de un espesor de 15 μ (un producto laminar de hoja de aluminio/poliéster) mediante el empleo de un extrusor (temperatura de la hilera: 235° C) para formar un producto laminar de resina/aluminio. Inmediatamente después de la aplicación del revestimiento, el producto laminar así formado fué puesto en contacto por la cara opuesta (poliéster) con un rodillo calefactor (temperatura superficial 180° C) durante un segundo, como se indica en la figura 1, para calentar (tratamiento térmico correspondiente a 60 m/min.)

el producto laminar, permitiendo ello la adhesión de la resina de poliolefina específica a la hoja de aluminio con seguridad.

5 Además, se aplicó una película de polipropileno de un espesor de 70 μ sobre el revestimiento de resina de poliolefina específica y el conjunto se hizo pasar sobre un rodillo calefactor (temperatura superficial: 180° C) a una velocidad de desplazamiento de 60 m/min. En el
10 producto laminar así obtenido se probó la resistencia a la unión de la película de polipropileno /hoja de aluminio que resultó ser de 1020 gr/15mm. El producto laminar para envasado se empleó para
15 hacer contenedores en los que se envasó respectivamente agua, aceite para ensalada/agua (1 : 1) y una solución acuosa de ácido acético al 3% y luego se sometieron a la prueba a temperatura elevada a 120° C durante 30 minutos. Después de la prueba a temperatura elevada, se sometió a
20 los productos laminares para envasado a la prueba de resistencia a la unión con los resultados que se indican en la siguiente Tabla 16.

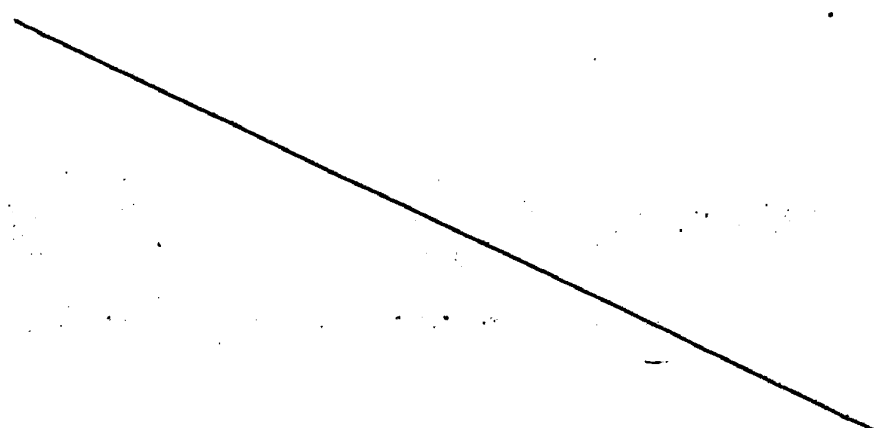


Tabla 16

5

10

Contenido	Agua	Aceite para ensalada/ agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%
Resistencia a la unión antes de la prueba a temperatura elevada (gr/15mm)	1040	1110	990

15

Además, los productos laminares para envasado fueron sometidos a la misma prueba de conservación que en el Ejemplo 1 con los resultados que se indican en la Tabla 17.

Tabla 17

20

Contenido	Solución acuosa de ácido acético al 4%	Condimento para comida china producido por la sociedad A
Resistencia a la unión (gr/15 mm).	960	1130

25

Ejemplo 15

El producto laminar para envasado obtenido en el Ejemplo 14 se empleó para hacer conte-

nedores en los que se envasaron respectivamente los siguientes materiales como se ilustra en la Tabla 18 y luego se sometieron a una prueba a temperatura elevada a 135° C durante 20 minutos.

5 Los resultados se indican en la Tabla 18.

10 Tabla 18

Contenido	Agua	Aceite para en- salada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acé- tico al 3%
15 Resistencia a la unión después de prueba a temperatura elevada (gr/15 mm)	1010	980	960

20

Por los resultados expuestos se confirmó que la resina de poliolefina específica de acuerdo con la presente invención fué satisfactoriamente resistente a la prueba a temperatura elevada a 135° C.

25

Ejemplo 16

Los productos laminares revestidos por extrusión de resina (productos laminares de resi-

5
10
na/aluminio) obtenidos en el Ejemplo 14 se trataron térmicamente como se indica en la Tabla 19 y luego se laminaron según una película de polipropileno de un espesor de 70 μ para obtener productos laminares para envasado. De los productos para envasado se hicieron contenedores en los que se envasaron los materiales indicados en la Tabla 19, cuyos contenedores se sometieron a una prueba de resistencia a temperatura elevada a 120° C durante 30 minutos y luego se sometieron a una prueba de resistencia a la unión. Los resultados se indican en la Tabla 19.

Tabla 19

15

Condiciones de tratamiento térmico.	Resistencia a la unión después de la prueba a temperatura elevada (gr/15mm.)	
	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%
20 160 (°C) 20 (seg)	1190	1180
180° C, 5 seg.	1110	980
200° C, 3 seg.	1140	1110
220° C, 3 seg.	1220	1170

25

Como se ve por los resultados expuestos, el producto laminar para envasado que contiene el producto laminar de resina/aluminio previamente tratado térmicamente a 200° C durante 3 segundos

presentó una elevada resistencia a la unión.

Ejemplos 17 - 18 y Ejemplos comparativos 30 - 35.

5 De la misma manera que en el Ejemplo 14,
se prepararon resinas de poliolefina específicas
bajo las condiciones que se indican en la Tabla
20. Los productos laminares para envasado obteni-
dos fueron una película de poliéster (capa exte-
rior)/hoja de aluminio/resina de poliolefina es-
pecífica/película de polipropileno (capa interior)
10 y se sometieron a una prueba de resistencia a
temperatura elevada a 120° C durante 30 minutos
con los resultados que se indican en la Tabla
20.

15 En los productos laminares para envasa-
do citados se utilizó como capa interior una po-
lícula de polietileno en substitución de la pelícu-
la de polipropileno cuando la poliolefina de la
resina de poliolefina específica era polietileno.

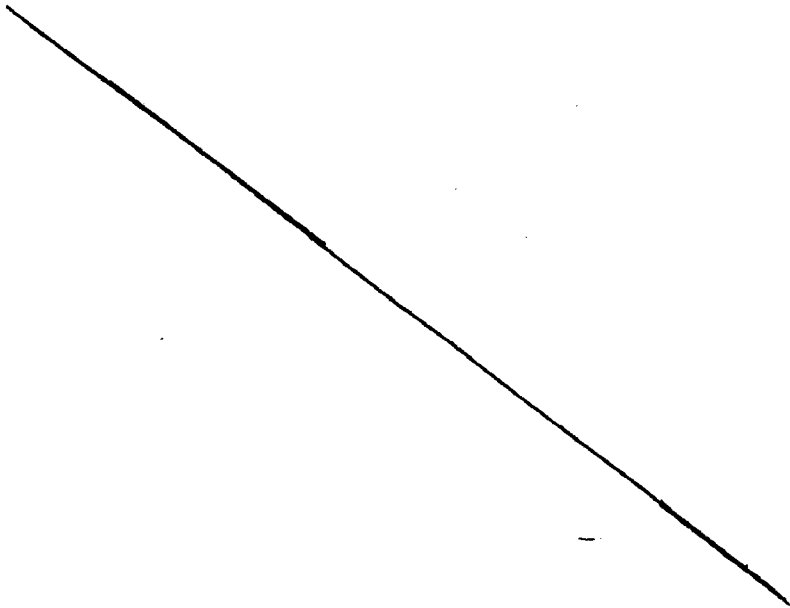


Tabla 20

Ejemplo y Ejemplo comparativo	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo comparativo 30	Ejemplo comparativo 31
Acido carboxilico de poliolefina- etilénicamente no saturado en α,β (Partes)	PP-MAH (0,3)	PB-MAH (0,4)	PP-AA (6,0)	PP-MA (0,5)
Compuesto de aluminio (Partes)	Hidróxido de aluminio (0,2)	Hidróxido de aluminio (0,4)	Hidróxido de aluminio (6,2)	Oxido de aluminio (0,6)
Condiciones de tratamiento térmico del producto laminar resina de po- liolefina específica.	Contacto con rodillo a 180°C factor 1 seg.	Radiación de luz infrarroja 10 KW 1 seg	Calentado en horno 180 °C 5 seg	Radiación de luz infrarroja 5 KW 2 seg
Resistencia a la unión antes de prueba a temperatura elevada	980	990	1120	960
Resistencia a la unión después de la prueba a tem- peratura ele- vada	1060	1110	1040	990
	1020	1140	1010	1020
	940	1020	980	980
Resistencia a la unión después de la prueba de conservación				
	890	920	Exfoliación	Exfoliación
	980	1030	250	240

Nota: PP: Polipropileno; PB: Polibuteno; PE: Polietileno de densidad elevada; MA: Acido maleico;
MAH: Anhídrido maleico; AA: ácido acrílico.

Tabla 20 (Cont.)

Ejemplo y Ejemplo comparativo	Ejemplo com- parativo 32	Ejemplo com- parativo 33	Ejemplo com- parativo 34	Ejemplo com- parativo 35
Acido carboxilico de poliolefina etiléricamente no saturado en α, β (Partes)	PE-MAH (0,3)	PP-MAH (0,5)	Copolímero de etileno-propileno MAH (0,1)	PE-MAH (0,5)
Compuesto de aluminio (Partes)	Acetato de aluminio (1,0)	Sulfato de aluminio (5,0)	Isopropóxido de aluminio (3,0)	Sulfato de aluminio (0,5)
Condiciones de tratamiento térmico para producto laminar de resina de poliolefina específica/hoja de aluminio	Calentado en horno 180 °C 3 seg	Contacto con rodillo calef. 200 °C 0,5 seg	Contacto con rodillo calef. 180 °C 1 seg	Calentado en horno 200 °C 2 seg
Resistencia a la unión antes de prueba a temperaturas elevadas	970	930	810	Película de polietileno rota
Resistencia a la unión después de la prueba a temperatura elevada	Agua	960	790	/
	Aceite para ensalada/agua (1:1)	940	650	
	Solución acuosa de ácido acético al 5%	860	580	
Resistencia a la unión después de prueba de conserv.	Solución acuosa de ácido acético al 4%	Exfoliación	Exfoliación	/
	Coñimiento para comida china producido por sociedad A	270	190	

Ejemplo 19

El copolímero de anhídrido maleico-polipropileno obtenido en el Ejemplo 14 fué incorporado con 1,5 partes de hidróxido de aluminio y xileno (material sólido: 15% en peso) y calentado a 130°C durante 60 minutos, después de lo cual la mezcla resultante fué aplicada en forma de capa de un espesor de aproximadamente 5 μ sobre una hoja de aluminio de un espesor de 15 μ (producto laminar aluminio/poliéster). La hoja de aluminio así revestida fué tratada térmicamente a 180°C durante 5 segundos y sobre la misma se aplicó una película de polipropileno de un espesor de 70 μ y luego se hizo pasar el conjunto a una velocidad de 60 m/min sobre un rodillo calefactor a 180°C para producir el producto laminar para envasado. El producto laminar para envasado así obtenido confirmó poseer una elevada resistencia a la unión de 1160 gr/15 mm. entre la película de polipropileno y la hoja de aluminio. Ulteriormente, el producto laminar para envasado se empleó para hacer contenedores en los que se envasaron aceite para ensalada/agua (1 : 1) y una solución acuosa de ácido acético al 3% y luego se sometieron a una prueba de resistencia a temperatura elevada a 120°C durante 30 minutos con resultados de resistencia a la unión de 1140 y 1020 gr/15 mm. También dieron buenos resultados en la misma

prueba de conservación que la citada.

Ejemplo 20

100 partes de polipropileno (M.I.,10),
16 partes de anhídrido maleico, 10 partes de
5 1,2-polibutadieno (peso molecular medio: 150.000)
y 875 partes de xileno se colocaron en un matraz
de tres cuellos de un litro dotado de una entra-
da para gas nitrógeno, de termómetro y de agita-
dor para formar una mezcla que fué calentada a
10 130° C con agitación en una atmósfera de gas
nitrógeno para obtener una mezcla de reacción.
A la mezcla de reacción así obtenida se añadió
gota a gota una solución de 1,5 partes de pe-
róxido de benzoilo en 40 partes de xileno du-
15 rante 90 minutos. Después se siguió calentando
la mezcla de reacción a 130°C con agitación du-
rante 30 minutos y luego se enfrió a temperatura
ambiente para obtener una suspensión. La sus-
pensión así obtenida se filtró para retirar
20 de ella el xileno y se lavó repetidamente con
acetona hasta que en los lavados de acetona
se apreciaron anhídrido maleico no reaccionado
y los homopolímeros de anhídrido maleico de
bajo peso molecular para obtener una resina
25 en polvo. La resina en polvo fué secada por
aire, disuelta de nuevo en xileno, incorpora-
da con 1,0 partes de hidróxido de aluminio y
calentada a 130° C con agitación durante 30

minutos en una atmósfera de nitrógeno para obtener una resina de poliolefina específica. Al término del calentamiento, la resina obtenida fué aplicada en forma de capa de un espesor de aproximadamente 5 μ sobre una hoja de aluminio de 15 μ (producto laminar de aluminio/poliéster) mientras estaba aún caliente, La hoja de aluminio con la resina aplicada fué calentada a 180° C durante 5 segundos, sobre la misma se aplicó una película de prolipropileno de un espesor de 70 μ y el conjunto se hizo pasar a una velocidad de 20 m/min (contacto de dos segundos) sobre un rodillo calefactor a 180° C para obtener un producto laminar para envasado. El conjunto película de polipropileno/hoja de aluminio del producto laminar para envasado presentó una elevada resistencia a la unión de 1360 gr/15 mm. cuando fué sometido a una prueba de exfoliación a 90° a una velocidad de tracción de 100 mm/min. Del producto laminar para envasado se hicieron contenedores en los que se envasaron los materiales indicados en la Tabla 21 y luego se sometieron respectivamente a una prueba de resistencia a temperatura elevada a 120° C durante 30 minutos y a una prueba de conservación a 66° C. La medición de la resistencia a la unión se efectuó como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla 21.

Tabla 21

Contenido	Prueba de resistencia a temperatura elevada			Prueba de conservación	
	Agua	Aceite para ensalada/agua (1 : 1)	Solución acuosa de ácido acético al 3%	Solución acuosa de ácido acético al 4% (una semana)	Condimento para comida china producido por Sociedad A.
Resistencia a la unión (2/15 mm)	1280	1210	1120	1010	1190

Además se probaron las propiedades higiénicas de algunos de los productos laminares que utilizaron la resina de polilefina como adhesivo en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos con los resultados que se indican en la Tabla 22 siguiente. Se efectuaron dos mediciones para cada una de las pruebas como se indica en la Tabla 22.

5

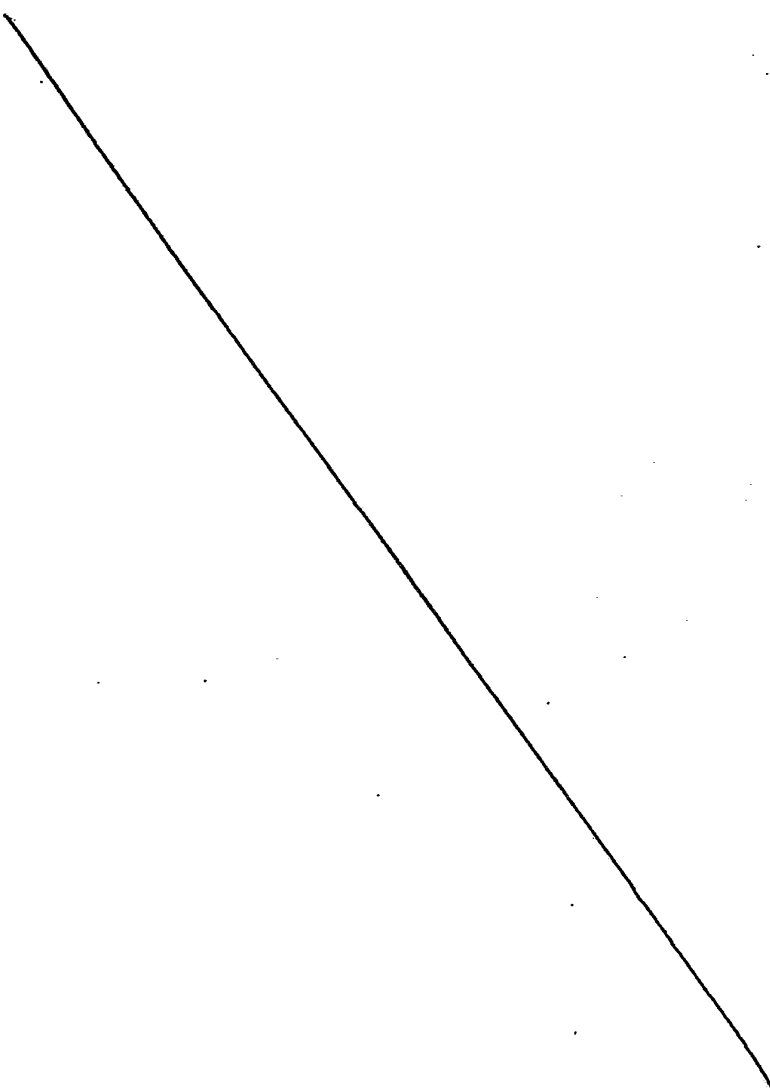


Tabla 22

Disolvente para elución de producto laminar para ensavado	Condiciones para elución	Ejemplo 14	Ejemplo 17	Ejemplo comparativo 31	Adhesivo tipo uretano
n-heptano	65 °C 2 hrs	18,8 (ppm) 18,2	13,1 (ppm) 17,9	18,0 (ppm) 18,5	18,2 (ppm) 17,0
Agua	120 °C 2 hrs	3,1 2,9	2,6 2,8	2,3 2,5	8,3 7,8
Solución acuosa de etanol al 50%	72 °C 2 hrs	0,5 0,3	1,1 0,8	0,9 0,7	3,1 3,2
Solución acuosa de ácido acético al 3%	Ebullición 2 hrs	2,1 1,8	2,4 2,1	3,2 2,9	8,4 7,2
Cantidad de permanganato de potasio consumida	120 °C 2 hrs	1,7 2,1	2,3 1,9	1,6 1,5	27,4 28,6

Como se aprecia en la Tabla 22, las resinas de poliolefina específica de acuerdo con la presente invención tienen propiedades higiénicas excelentes en comparación con el adhesivo del tipo uretano y además son adecuadas para empleos que requieran consideraciones higiénicas.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente Patente de Invención:

1.- Procedimiento para preparar un material laminar resistente a elevadas temperaturas para envasar productos alimenticios, que comprende la etapa de laminar una hoja o lámina de aluminio con al menos una película de poliolefina seleccionada del grupo que comprende copolímeros de polietileno, polipropileno y etilénpropileno de elevada densidad y películas de polibuteno, empleando como adhesivo una resina de poliolefina específica en estado fundido preparada empleando juntamente (A) al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende copolímeros de polietileno, polipropileno y etilénpropileno de elevada densidad y polibuteno, (B) anhídrido maleico y (C) hidróxido de aluminio.

2.- Procedimiento, según la reivindi-

5 cación 1, según el cual se preparan la resina de poliolefina específica empleando juntamente 100 partes en peso del compuesto (A), de 0,01 a 30 partes en peso del compuesto (B) y de 0,05 a 10 partes en peso del compuesto (C).

10 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, según el cual se hace copolimerizar por injerto el compuesto (A) con el compuesto (B) para formar un copolímero de injerto, se lava el copolímero así formado y se incorpora el copolímero lavado mediante calor con el compuesto (C).

15 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, según el cual se dispone la resina de poliolefina específica sobre la hoja o lámina de aluminio, poniendo en contacto los dos materiales con un cilindro o placa calefactora que tiene una temperatura superficial de 150 - 250° C para unirlos por fusión conjuntamente, obteniendo así una hoja o lámina de aluminio revestida de resina, y luego se lamina esta hoja o lámina de aluminio revestida de resina por la cara de la resina con al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende un copolímero de polietileno, polipropileno y etilénpropileno de densidad elevada y películas de polibuteno.

20

25

5 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, según el cual se extruye la resina de poliolefina específica entre la hoja o lámina de aluminio y al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende un copolímero de polietileno, polipropileno y etilénpropileno de elevada densidad y películas de polibuteno, empleando un extrusor para obtener un cuerpo compuesto, y poniendo en contacto el cuerpo compuesto así obtenido con un cilindro o placa calefactora que tiene una temperatura superficial de 150 a 250° C para obtener así el material laminar resistente a elevadas temperaturas.

15 6.- Procedimiento para preparar un material laminar resistente a elevadas temperaturas para envasar productos alimenticios.

20 Esta memoria consta de ochenta páginas escritas por una sola cara y dos hojas de dibujos que se acompañan a la misma.

BARCELONA, 26 MAR. 1979

P.A.



FIG. 1

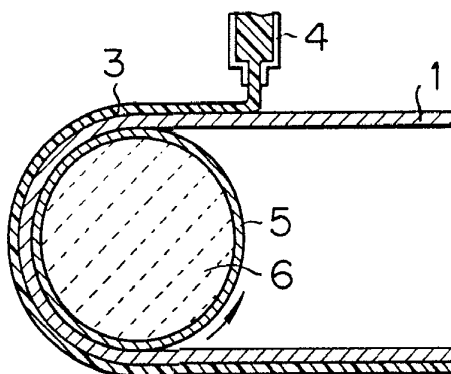


FIG. 2

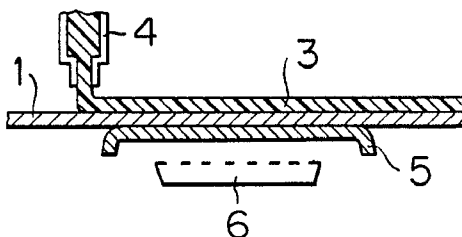


FIG. 3

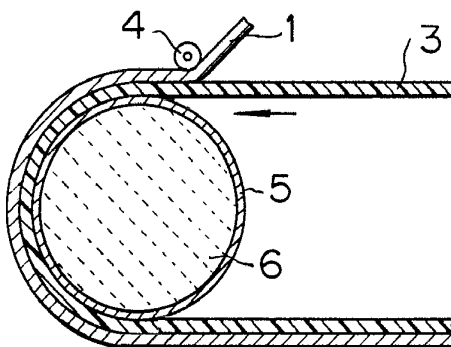
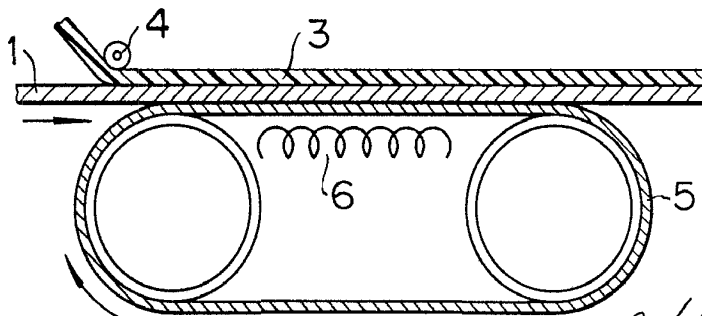


FIG. 4



FOR AUTHORIZATION

FIG. 5

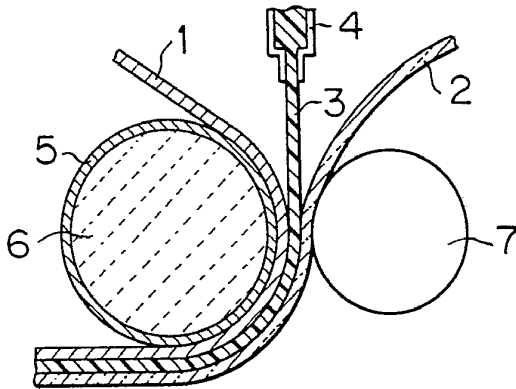


FIG. 6

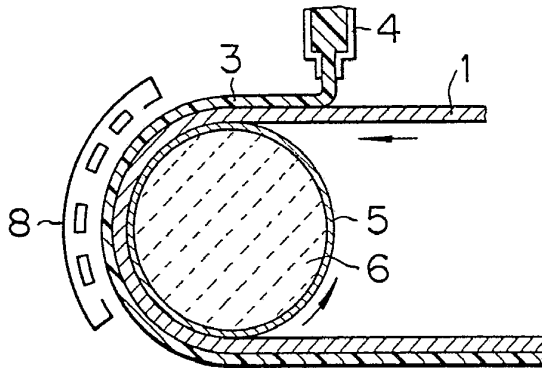
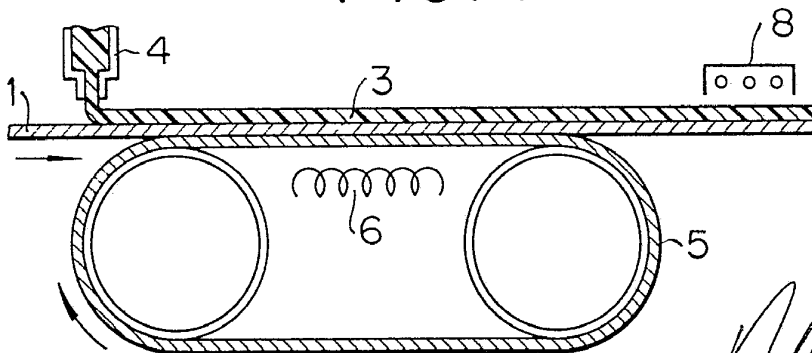


FIG. 7



[Handwritten signature]
FOR AUTOMATION