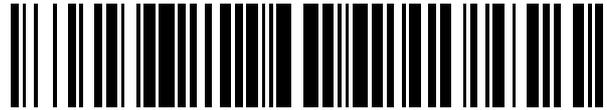


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 773**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08768256 .3**

96 Fecha de presentación: **09.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2164898**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2010**

54 Título: **Mezcla de EVOH que proporciona una mayor resistencia al oxígeno**

30 Prioridad:

11.06.2007 US 934113 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

13.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

13.12.2012

73 Titular/es:

**CRYOVAC, INC. (100.0%)
100 ROGERS BRIDGE RD.
POST OFFICE BOX 464 DUNCAN, SC, US**

72 Inventor/es:

BEKELE, SOLOMON

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Mezcla de EVOH que proporciona una mayor resistencia al oxígeno

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

El objetivo descrito se refiere generalmente al campo de los polímeros de barrera de oxígeno para emplear de acuerdo con el envasado de productos perecederos, como por ejemplo los artículos alimenticios y productos farmacéuticos. Más particularmente, el objetivo descrito en la presente está dirigido a las composiciones y películas adecuadas para emplear en el envasado final, comprendiendo dichas películas mezclas de un copolímero de etileno vinil alcohol, y métodos para fabricarlas y para emplearlas.

ANTECEDENTES

15 Es bien conocido que la limitación de la exposición al oxígeno de los productos sensibles al oxígeno, mantiene y potencia la calidad y la vida útil del producto. Por ejemplo, al limitar la transmisión del oxígeno desde el medio ambiente al interior de un artículo alimenticio o de un producto farmacéutico sensible al oxígeno en un sistema de envase, la calidad del producto puede ser mantenida y el deterioro puede ser evitado. Además, el envase con una alta barrera del oxígeno mantiene también el producto más tiempo en inventario, reduciendo con ello los costes ocasionados por los residuos y la reposición.

Los materiales poliméricos sintéticos se emplean extensamente en la fabricación de una variedad de artículos de uso-final que va desde los dispositivos médicos hasta los recipientes de alimentos. Dentro de la industria del envasado existe un número de aplicaciones únicas que inicialmente requieren polímeros fuertes substancialmente transparentes que pueden funcionar como una barrera frente a un ambiente externo. Una tal aplicación es la fabricación de recipientes y películas para emplear en el envasado de productos alimenticios perecederos. Los alimentos recién cortados respiran o mantienen un afluencia de oxígeno y una salida de dióxido de carbono. Diferentes tipos de alimentos frescos respiran a diferentes velocidades, por lo que requieren diferentes niveles de oxígeno para mantener la frescura, o para disminuir el proceso de envejecimiento.

A continuación, la atmósfera dentro de un recipiente de envase puede determinarse por las propiedades de barrera del material del envase como por ejemplo, la permeabilidad. "Las propiedades de barrera", por lo tanto pueden referirse a la permeabilidad de un material de un recipiente a los gases y a los líquidos como por ejemplo el oxígeno y el agua. Dichos recipientes de envase alcanzan el equilibrio entre las velocidades de intercambio de gas y líquido necesario para mantener la frescura del alimento y el producto farmacéutico, para minimizar los procesos detrimentales tal como por ejemplo el crecimiento microbiano. Desde un punto de vista comercial, es necesario a menudo equilibrar las propiedades mecánicas del material polimérico empleado para construir el producto de envase, con la necesaria funcionalidad. En consecuencia sería deseable desarrollar un material polimérico para las aplicaciones de envase para alimentos y productos farmacéuticos que tuviera mejores propiedades de barrera.

La patente EP 832. 928 A describe una película que comprende una capa que contiene un 60 - 99 % en peso de EVOH y un 1-40% en peso de EMA. Esta patente describe que el EVOH puede ser una mezcla de dos clases de EVOH - EVOH (a) y EVOH (b) en una relación de 2/1 a 50/1. El contenido de etileno de EVOH (a) es de 20-45 % molar y de EVOH (b) es de 45-65% molar, no siendo la diferencia menor de un 8 % molar. Ver en página 3, líneas 9-16. En consecuencia, esta patente no describe las mezclas de acuerdo con la presente invención.

La patente EP 545. 312 A describe una película que comprende por lo menos una capa que comprende un EVOH (A) que tiene un contenido medio de etileno del 20-60% molar. En la página 3, en las líneas de 25-35, esta patente describe que el EVOH(A) se obtiene empleando una composición que comprende por lo menos 2 EVOH, el EVOH(a) y el EVOH(b). El EVOH(a) y el EVOH(b) tienen cada uno un contenido en etileno de un 20-60% molar con la diferencia entre los contenidos de etileno no mayor de un 10% molar.

En consecuencia, este patente no describe las mezclas descritas en la presente solicitud.

55 La patente US 5. 302. 417 A parece estar limitada a un sustrato al cual se ha aplicado una dispersión. La dispersión comprende EVOH con 15-65% molar de etileno y un estabilizante de la dispersión de un producto saponificado de un copolímero etileno-éster vinílico que tiene un grupo iónico y un contenido en etileno del 10-70 % molar. Ver por ejemplo, la reivindicación 1.

60 La patente GB 2. 096. 616 A describe una espuma de resina termoplástica que tiene una forma rectangular y una estructura de la pared de la célula anisotrópicamente arrugada formada por un aplastamiento parcial de la espuma. Véanse por ejemplo, las reivindicaciones de esta patente. Por lo tanto, esta patente no describe una película que comprende las mezclas descritas en la presente solicitud.

RESUMEN

5 En algunas versiones, el objetivo descrito en la presente se refiere a una película barrera que comprende una mezcla de: (A) un componente primario de la barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 % en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de la barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol, y (B) un componente secundario de la barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35% en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de la barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero de etileno y vinil alcohol.

15 En algunas versiones, el objetivo descrito está dirigido a un método para fabricar una película barrera, comprendiendo dicho método: (A) la extrusión de una mezcla de un componente primario de barrera y de un componente secundario de barrera a través de una tobera de ranura, de manera que se forma un extrusionado; y (B) vertido del material extrusionado sobre un rodillo enfriado de manera que el extrusionado se enfría para formar una película de colada. En algunas versiones, el componente primario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de polímero etileno vinil alcohol y el componente secundario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el segundo componente de barrera desde un 41 hasta un 50% molar del copolímero etileno vinil alcohol.

25 En algunas versiones, el objetivo descrito en la presente se dirige a un método para fabricar una película de barrera, comprendiendo dicho método: (A) la extrusión de una mezcla de un componente primario de barrera y un componente secundario de barrera a través de una tobera anular de manera que se forma un extrusionado; y (B) orientación del extrusionado mientras se enfría y solidifica, de manera que se forma una película. En algunas versiones, el componente primario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar del copolímero etileno vinil alcohol, y el componente secundario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 15 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar del copolímero etileno vinil alcohol.

35 En algunas versiones, el objetivo descrito en la presente es dirigido a un método para fabricar una película barrera, comprendiendo dicho método: (A) extrusión de un sustrato termoplástico tubular, no orientado, contraíble; (B) enfriamiento del sustrato a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión; (C) inflado del sustrato para forma un sustrato tubular inflado; (D) paso del sustrato tubular inflado a través de una tobera de recubrimiento; (E) captura de la porción de dicho sustrato tubular inflado, que pasa a través de dicha tobera de recubrimiento entre dos pares espaciados de rodillos de arrastre; (F) extrusión de una capa de recubrimiento fundida de un material termoplástico a partir de la tobera de recubrimiento circular, sobre y alrededor del sustrato tubular inflado, de manera que se forma una película multicapa recubierta; y (F) calentamiento de la película multicapa recubierta a una temperatura desde aproximadamente 180°F hasta aproximadamente 220°F y orientación del producto de película multicapa recubierta mientras la película multicapa recubierta está en estado sólido, mediante lo cual se forma una película multicapa que se encoge con el calor. En algunas versiones, la capa de recubrimiento comprende una mezcla de: (1) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30 % molar de copolímero etileno vinil alcohol; y (2) un componente secundario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50 % molar de copolímero etileno vinil alcohol.

50 En algunas versiones, el objetivo descrito en la presente está dirigido a una composición de barrera de oxígeno que comprende una mezcla de: (A) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol; y (B) un componente secundario de barrera en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50 % molar de copolímero etileno vinil alcohol.

DESCRIPCION DETALLADA

1. Definiciones

5 A la vez que se cree que los términos siguientes son comprensibles para una persona normalmente experta en la técnica, se exponen las siguientes definiciones para facilitar la explicación del objetivo descrito en la presente.

10 A no ser que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos empleados en la presente tienen el mismo significado que comprende habitualmente una persona ordinariamente experta en la técnica a la cual pertenece el objetivo descrito en la presente. Aunque en la práctica o análisis del objetivo descrito en la presente puede emplearse cualquier método, dispositivo, y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente, se describen ahora métodos representativos, dispositivos y materiales.

15 Después de muchos años de la convención legal sobre patentes, los términos "un" "uno" y "el", pueden referirse a "uno o más" cuando se emplean en la especificación del objetivo, incluyendo las reivindicaciones. Así por ejemplo, cuando se hace referencia a "una película" (por ejemplo "una película barrera") se incluye una pluralidad de dichas películas, etc.

20 A no ser que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de componentes, condiciones, etc. empleados en la especificación y las reivindicaciones, deben comprenderse que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

En consecuencia, a no ser que se indique lo contrario, los parámetros numéricos mencionados en la presente especificación y las reivindicaciones anexas, son aproximaciones que pueden variar en función de las propiedades buscadas para ser obtenidas mediante el objetivo descrito en la presente.

25 Como se emplea en la presente, el término "aproximadamente" cuando se refiere a un valor o una cantidad de masa, peso, tiempo, volumen, concentración, o tanto por ciento, puede abarcar variaciones en algunas versiones de hasta un $\pm 20\%$, en algunas versiones de hasta un $\pm 10\%$, en algunas versiones de hasta un $\pm 5\%$, en algunas versiones de hasta un $\pm 1\%$, en algunas versiones de hasta un $\pm 0,5\%$, y en algunas versiones de hasta un $\pm 0,1\%$, de la cantidad especificada, cuando tales variaciones son adecuadas a la película y a los métodos descritos.

30 El término "capa de maltrato" como se emplea en la presente, se refiere a una capa de una película que es capaz de resistir la abrasión, la perforación y/o las potenciales causas de una reducción de la integridad del envase, y/o las potenciales causas de reducción de la calidad del aspecto del envase.

35 Como se emplea en la presente, el término "barrera" se refiere a una capa de una película que puede retrasar significativamente la transmisión de uno o más gases (por ejemplo el O_2).

40 Como se emplea en la presente, el término "capa de masa" se refiere a una capa de una película que puede aumentar la resistencia a los malos tratos, la dureza, o el módulo de la película.

El término "copolímero" como se emplea en la presente, se refiere a un polímero formado por la reacción de polimerización de por lo menos dos diferentes monómeros e incluye los copolímeros al azar, los copolímeros en bloque, los copolímeros de injerto, y similares.

45 Como se emplea en la presente, el término "copolímero etileno/alfa-olefina" se refiere a copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefinas de 3 a 10 átomos de carbono, incluyendo pero sin limitar a, el propeno, el buteno-1, el hexeno-1, y el octeno-1, en donde las moléculas de los copolímeros comprenden cadenas largas de polímero con relativamente pocas ramas de cadenas laterales surgiendo de la alfa-olefina que había reaccionado con el etileno. Esta estructura molecular puede ser contrastada con polietilenos convencionales de alta presión de baja o media densidad que están altamente ramificados con respecto a las etileno / alfa olefinas, los cuales polietilenos de alta presión, contienen tanto ramas de cadenas largas como ramas de cadenas cortas. Así, en algunas versiones, la etileno / alfa olefina puede incluir materiales heterogéneos como polietileno lineal de media densidad (LMDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), y polietileno de muy poca densidad y de ultra baja densidad (ULDPE y VLDPE), como por ejemplo las resinas DOWLEXTM ó ATTANETM suministradas por Dow, las resinas ESCORENETM ó EXCEEDTM suministradas por ExxonMobile, así como los copolímeros lineales homogéneos de etileno/alfa olefina (HEAO) como por ejemplo las resinas TAFMERTM suministradas por Mitsui Petrochemical Corporation, las resinas EXACTTM suministradas por Exxon, o las resinas de largas cadenas ramificadas (HEAO) AFFINITYTM suministradas por Dow Chemical Company, o las resinas ENGAGETM suministradas por DuPont Dow Elastomers.

60 Como se emplea en la presente, el término "película" se refiere a materiales de membrana de plástico, que tienen un grosor de aproximadamente 0,50 mm (20 mils) ó menos, como por ejemplo, aproximadamente 0,25 mm (10 mils) ó menos.

Como se emplea en la presente, el término "capa interna" se refiere a cualquier capa de una película multicapa que tiene sus dos superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película.

5 Como se emplea en la presente, el término "capa hacia dentro" se refiere a una capa externa de película de una película multicapa que envasa un producto la cual película está muy próxima al producto, en relación a las otras capas de la película multicapa. "Capa hacia dentro" se emplea también con referencia a la capa más al interior de una pluralidad de capas dispuestas concéntricamente coextrusionadas simultáneamente a través de una tobera anular o la capa interna de un tubo de película con costura.

10 Como se emplea en la presente, el término "laminación" se refiere a la unión de dos o más capas de película entre sí, por ejemplo, mediante el empleo de un adhesivo de poliuretano y similares.

15 "Polietileno lineal de baja densidad" se emplea en la presente con referencia a un polietileno que tiene una densidad entre aproximadamente 0,917 y aproximadamente 0,925 gramos por centímetro cúbico, producido mediante catálisis Zeigler/Natta.

20 Como se emplea en la presente, el término "dirección de la máquina" se refiere a la dirección a lo largo de la longitud de una película, por ejemplo, en la dirección de la película cuando ésta se forma durante la extrusión y/o recubrimiento.

Como se emplea en la presente, el término "mer" se refiere a una unidad de un polímero que deriva de un monómero empleado en la reacción de polimerización.

25 El término "ratio de orientación" (es decir el producto de la extensión a la cual una película está orientada en varias direcciones, habitualmente en dos direcciones perpendiculares entre sí), puede emplearse cuando se describe el grado de orientación de una película dada. La orientación en la dirección de la máquina puede ser denominada como de "arrastre", mientras que la orientación en la dirección transversal puede ser denominada como de "extensión". Para las películas extrusionadas a través de una tobera anular, la extensión puede obtenerse por soplado de la película para producir una burbuja. Para dichas películas, el arrastre se obtiene pasando la película a través de dos juegos de rodillos a presión motorizados, teniendo el juego de rodillos de más abajo una velocidad superficial mayor que el juego de rodillos de más arriba, siendo el ratio de arrastre el resultado de dividir el cociente de la velocidad superficial del juego de rodillos a presión de más abajo, por la velocidad superficial del juego de rodillos a presión de más arriba.

35 Como se emplea en la presente, el término "capa externa" se refiere a cualquier capa de la película que tiene menos de dos de sus superficies principales directamente adheridas a otra capa de la película. La frase incluye las películas monocapa y multicapa. Todas las películas multicapa tienen dos y solamente dos capas externas, cada una de las cuales tiene una superficie principal adherida solamente a otra capa de la película multicapa. En las películas monocapa hay solamente una capa, la cual, por supuesto, es una capa externa en la cual ninguna de sus dos superficies principales está adherida a ninguna otra capa de la película.

45 Como se emplea en la presente, el término "capa hacia fuera" se refiere a la capa más externa de una película multicapa que envasa un producto, la cual capa es la más lejana del producto con relación a las otras capas de la película multicapa. "Capa hacia fuera" se emplea también con referencia a la capa más exterior de una pluralidad de capas dispuestas concéntricamente de un tubo sin costura, o la capa más exterior de un tubo formado por una película con costura.

50 Como se emplea en la presente, "velocidad de transmisión del oxígeno" se refiere a la velocidad de paso del gas oxígeno a través de una estructura completa de películas. Para aplicaciones de envasado de alimentos perecederos, las velocidades de transmisión del oxígeno deben ser preferentemente minimizadas. Las películas típicas requieren tener una velocidad de transmisión de O₂ inferior a aproximadamente 20 cm³/m² durante un periodo de 24 horas a 1 atmósfera (1,01 bars), un 0 % de humedad relativa y 23 °C, de preferencia inferior a 15 cm³/m², con mayor preferencia inferior a 10 cm³/m². La transmisión del oxígeno puede medirse de acuerdo con la norma ASTM D-3985-81, que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.

Como se emplea en la presente, el término "envase" se refiere a una película configurada alrededor de un producto.

60 Como se emplea en la presente, el término "polímero" se refiere al producto de una reacción de polimerización, y en algunas versiones puede incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, y similares.

Como se emplea en la presente, el término "componente primario de barrera" se refiere a un componente particular de la barrera que representa un porcentaje en peso relativamente alto de la capa de barrera, comparado con un componente secundario de barrera.

Como se emplea en la presente, el término "sellado" se refiere a la unión de una primera superficie de película con una segunda superficie de película, estando creada dicha unión calentando (por ejemplo, mediante una barra caliente, aire caliente, radiación infrarroja, sellado por ultrasonidos, y similar), las correspondientes superficies a unir, a por lo menos sus respectivas temperaturas de iniciación al sellado.

El término "capa de sellado" como se emplea en la presente, se refiere a una capa de una película que puede estar implicada en el sellado de la película consigo misma, con otra capa de película de la misma película, o de otra película, y/o otro artículo que no es una película. En general, las capas sellantes empleadas en la técnica del envasado, tienen incluidos polímeros termoplásticos, como por ejemplo una poliolefina, una poliamida, un poliéster, y el cloruro de polivinilo.

Como se emplea en la presente, el término "componente secundario de la barrera" se refiere a un componente particular de barrera, que representa un tanto por ciento relativamente bajo de la capa de barrera, en peso, comparado con un componente primario de barrera.

El término "capa de sujeción" como se emplea en la presente, se refiere a una capa de una película que puede proporcionar la adhesión entre capas con las capas adyacentes que incluyen de otra manera polímeros no adherentes o débilmente adherentes. Capas de sujeción adecuadas pueden incluir, pero no están limitadas a, anhídrido modificado (es decir, anhídrido injertado) de polietileno lineal de baja densidad, anhídrido modificado de polietileno de alta densidad, poliamida, y combinaciones de los mismos.

"El encogimiento libre total" como se emplea en la presente, se refiere al cambio dimensional en tanto por ciento en una muestra de 10 cm x 10 cm de película, cuando el encogimiento a una temperatura de ensayo especificada como por ejemplo 85 °C (185 °F), se efectúa con la determinación cuantitativa de acuerdo con la norma ASTM D 2732, como se menciona en el 1990 Annual Book of ASTM Standards ("Libro anual de los estándares de las normas ASTM"), volumen 08. 02, 368-371. En algunas versiones, el "encogimiento libre total" puede referirse a la totalidad de encogimiento libre tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal. En alguna versión, la película descrita tiene un encogimiento libre total a 185 °F (85 °C) inferior a un 10%, de acuerdo con la norma ASTM D-2732. En algunas versiones, la película descrita tiene un encogimiento libre total a 185 °F desde aproximadamente un 10% hasta aproximadamente un 150%, medido de acuerdo con la norma ASTM D-2732.

Como se emplea en la presente, el término "dirección transversal" se refiere a la dirección a través de una película, es decir, la dirección perpendicular a la dirección de la máquina.

Como se emplea en la presente, la terminología empleando una "/" con respecto a la identidad química de un copolímero (por ejemplo, "un copolímero etileno/alfa-olefina"), identifica los comonomeros que se copolimerizan para producir el copolímero. De esta forma, como se emplea en la presente, "copolímero etileno alfa-olefina" es el equivalente a "copolímero etileno/alfa-olefina".

Todos los tantos por ciento de las composiciones empleadas en la presente están expresados con la base "en peso", a no ser que se indique otra cosa.

II. Películas barrera

II.A. Mezcla EVOH

En general, los copolímeros de etileno vinil alcohol ("EVOH"), tienen varias propiedades ventajosas, como por ejemplo, la impermeabilidad al oxígeno, gran fuerza mecánica, etc., y encuentran aplicación en muchos empleos, incluyendo películas, hojas, materiales para recipientes, fibras textiles, y similares. Como es fácilmente aparente a una persona ordinariamente experta en la técnica, EVOH representa una familia de copolímeros que pueden obtenerse por hidrolización de los copolímeros de etileno - acetato de vinilo ("EVA"), con un alto contenido en acetato de vinilo ("VA"). Aquellos que contienen aproximadamente un 20-35% de etileno pueden ser útiles como barrera para muchos vapores y gases. En algunas versiones, el EVOH puede incluir copolímeros etileno / acetato de vinilo saponificados o hidrolizados, como aquellos que tienen un grado de hidrólisis de por lo menos aproximadamente un 50%. En algunas versiones, como se emplea en la presente, el EVOH puede tener un contenido en etileno que oscila desde aproximadamente un 21 a aproximadamente un 50 por ciento molar.

En algunas versiones, el objetivo descrito va dirigido a una película que comprende una mezcla de una cantidad relativamente alta de un 21 a un 30% molar (por ejemplo 27% molar) del copolímero EVOH y una cantidad relativamente pequeña de un 41 a un 50 % molar (por ejemplo 44% molar) del copolímero EVOH, basado sobre el peso total de la mezcla. Por ejemplo, la película puede comprender una cantidad relativamente alta de un 21% molar, un 22% molar, un 23% molar, un 24% molar, un 25% molar, un 26% molar, un 27% molar, un 28% molar, un 29% molar ó un 30% molar de copolímero EVOH y una cantidad relativamente pequeña de un copolímero EVOH 41% molar, 42% molar, 43% molar, 44% molar, 45% molar, 46% molar, 47% molar, 48% molar, 49% molar, ó 50%

molar, basado sobre el peso total de la mezcla. Así, en algunas versiones, el componente primario de barrera de la película descrita, puede comprender desde un 25 hasta un 28% molar de copolímero EVOH. A continuación, en algunas versiones, el componente secundario de barrera puede comprender desde un 43 hasta un 45% molar de copolímero EVOH.

Dicha mezcla de un 21 hasta un 30% molar de EVOH con un 41 hasta un 50% molar de EVOH, ha mejorado inesperadamente las propiedades de barrera de oxígeno con el 100% de humedad relativa, comparado con cualquiera de los materiales solos. En consecuencia, la mezcla presenta mejores propiedades barrera en condiciones húmedas, aunque no se afectan las propiedades de barrera en condiciones secas. Otras ventajas incluyen una mejor extrusionabilidad comparada con una calidad de un 21 a un 30% molar y la película resultante tiende a tener menos arrugas, menos pliegues y una mayor resistencia a los malos tratos.

La velocidad de transmisión del oxígeno de la mezcla con un 0% de humedad relativa es aproximadamente equivalente al OTR del copolímero EVOH de un 21 a un 30% molar. En algunas versiones, la velocidad de transmisión del oxígeno de las películas que comprenden la mezcla de EVOH descrita, es aproximadamente desde 0,1 a 30 cc/m² /día a 73°F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bares) y a 0% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM D- 3985. En algunas versiones, la composición y la cantidad de un 21 a un 30 % molar de copolímero EVOH con un 41 a un 50% molar de copolímero EVOH se seleccionan de forma que la capa barrera de oxígeno presenta una velocidad de transmisión de oxígeno igual o ligeramente mayor que una capa del mismo grueso compuesta del 100 por ciento en peso de un componente de un 21 a un 30% molar de EVOH.

La barrera de oxígeno de un 21 a un 30% molar de EVOH es la mejor entre las calidades de EVOH hasta aproximadamente un 80% de humedad relativa. Sin embargo la barrera de oxígeno de un 41 a un 50% molar de EVOH es mejor en el margen de aproximadamente 80-100 % de humedad relativa. Como se describe con más detalle más adelante en la presente, una mezcla de estas dos calidades, de aproximadamente un 65 por ciento en peso de EVOH del 21 al 30% molar y un 35 por ciento en peso de EVOH del 41 al 50% molar, presenta una mejor velocidad de transmisión del oxígeno húmedo. Así, las mezclas del 21 al 30% molar de EVOH con el 41 al 50% molar de EVOH tienen una mejor velocidad de transmisión de oxígeno con el 100 % de humedad relativa comparada con cualquiera de los otros materiales solos, o con cualquier otro EVOH de un % molar entre estos dos. La mejora es válida hasta aproximadamente un 35% en peso de EVOH 41 a 50% molar de EVOH en la mezcla. En este margen la velocidad de transmisión de oxígeno al 0% de humedad relativa es la misma que la de 21 al 30% molar o muy ligeramente por encima.

II.B. Componentes de barrera adicionales

Como se ha descrito hasta aquí, las películas barrera pueden comprender uno o más polímeros de barrera que disminuyen la velocidad de transmisión del oxígeno a través de la capa barrera y de esta forma, la película que incorpora la capa barrera. En algunas versiones la capa barrera puede ser la única capa de una película monocapa. Por ejemplo el objetivo descrito en la presente puede incluir películas barrera monocapa que comprenden una mezcla de : (A) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol, y (B) un componente secundario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero etileno vinil alcohol.

En algunas versiones, la capa barrera puede ser una capa interna de una película multicapa. Como se emplea en la presente, el término "capa interna" puede referirse a una capa de la película que está entre otras dos capas de la película. Así, en algunas versiones, la película de acuerdo con el objetivo descrito en la presente puede comprender un total desde aproximadamente 1 a 20 capas (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, ó 20 capas).

En algunas versiones, la película como se describe en la presente, puede tener cualquier grueso total deseado, con tal que la película proporcione las deseadas propiedades para la particular operación de envasado en la cual la película se emplea. Así, en algunas versiones, la película puede tener un grueso desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 10 mils, desde aproximadamente 0,05 hasta 2 mils, desde aproximadamente 0,05 mils hasta aproximadamente 0,5 mils, o desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 0,3 mils (un mil = 0,0254 mm).

En algunas versiones la película barrera descrita puede ser una película multicapa que comprende en primer lugar una capa que contiene un polímero termoplástico y una segunda capa que sirve como capa barrera, comprendiendo la segunda capa la mezcla del componente primario de barrera y del componente secundario de barrera descritos más arriba. En algunas versiones, la primera capa es una primera capa externa de la película y la segunda capa es una capa interna de la película, con la película multicapa comprendiendo además una tercera capa que es una

segunda capa externa de la película que sirve como una capa para malos tratos, comprendiendo la segunda capa externa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por el copolímero etileno / alfa-olefina, el etileno homopolímero, el copolímero propileno / alfa-olefina, el propileno homopolímero, y combinaciones de los mismos.

5 En algunas versiones, la película puede comprender además una cuarta capa que sirve como una primera capa de sujeción y que está entre la primera capa y la segunda, comprendiendo la cuarta capa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por (pero sin limitarlo a): un polímero modificado con anhídrido, una poliamida, mezclas de poliamidas y combinaciones de los mismos.

10 En algunas versiones, la película puede comprender además una quinta capa que sirve como una segunda capa de sujeción y que está entre la segunda capa y la tercera capa, comprendiendo la quinta capa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por (pero sin limitarlo a): un polímero modificado con anhídrido, una poliamida, mezclas de poliamidas, y combinaciones de los mismos.

15 En algunas versiones, la película puede comprender además una sexta capa que es una capa interior que sirve como capa para dar volumen, y que comprende por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por: un copolímero etileno/alfa-olefina, un etileno homopolímero, un copolímero propileno/alfa-olefina, un propileno homopolímero, y combinaciones de los mismos, estando la sexta capa situada o bien entre la primera capa y la cuarta capa o bien entre la segunda capa y la quinta capa.

20 Continuando, en algunas versiones, la película barrera puede contener ciertos aditivos por considerarlos necesarios para impartir deseadas propiedades físicas, tales como por ejemplo, pero sin limitarlos a, la facilidad de impresión, un mayor brillo o una menor tendencia al bloqueo. Ejemplos de aditivos pueden incluir los estabilizadores, los agentes de filtrado de rayos ultravioletas, oxidantes, antioxidantes, pigmentos / colorantes, rellenos, y/o similares, con otros componentes. Los aditivos pueden emplearse solos o en combinación para formar varias formulaciones del polímero. Cantidades efectivas de aditivo y los procesos para la inclusión de los aditivos en las composiciones poliméricas son ya conocidos por los expertos en la técnica.

30 En algunas versiones, la película del objetivo descrito en la presente, puede comprender una capa sellante (es decir una capa para sellado), adaptada para facilitar el sellado térmico de la película consigo misma o con otro objeto como por ejemplo un sustrato. En general, las capas selladas empleadas en la técnica del envasado han incluido el género de polímeros termoplásticos, incluyendo (pero sin limitar a) la poliolefina poliamida termoplástica, el poliéster, el cloruro de polivinilo, el copolímero etileno / alfa-olefina homogéneo, el copolímero etileno / acetato de vinilo, el ionómero, y combinaciones de los mismos.

35 En algunas versiones, la película barrera del objetivo descrito en la presente, puede comprender una capa de malos tratos. La capa de malos tratos puede ser una capa externa de la película y/o una capa interna de la película, con tal que la capa de película sirva para resistir la agresión, la perforación, u otras causas potenciales de reducción de la integridad del envase o de la calidad del aspecto del envase. En algunas versiones, las capas de malos tratos pueden comprender cualquier polímero, con tal que el polímero contribuya a lograr el objetivo de integridad y/o el objetivo del aspecto. En algunas versiones, la capa de malos tratos incluye, aunque no está limitado a, la poliamida, el copolímero etileno/propileno, el nylon 6, el nylon 6/6, el nylon amorfo, el copolímero etileno/ propileno, y combinaciones de los mismos.

45 En algunas versiones, la película descrita en la presente puede comprender una capa para dar volumen que funciona para aumentar la resistencia a los malos tratos, la dureza, y/o el módulo de la película. Las capas para dar volumen comprenden generalmente polímeros que son económicos en relación a otros polímeros de la película, lo cual proporciona algún objetivo específico sin relación con la resistencia a los malos tratos, al módulo, etcétera.

50 En algunas versiones, la película barrera del objetivo descrito en la presente puede comprender una capa de sujeción adaptada para aumentar la adherencia de una capa de dicha película a otra capa. Por ejemplo, la película barrera puede comprender una o más capas de sujeción, cada una directamente adherida a la capa barrera. En algunas versiones, las capas de sujeción pueden comprender cualquier polímero no polar que tenga un grupo polar injertado sobre el mismo, de manera que el polímero sea capaz de unirse covalentemente a los polímeros polares. En algunas versiones, las capas de sujeción pueden comprender por lo menos un miembro del grupo formado, pero no limitado a, una poliolefina modificada, un copolímero etileno / acetato de vinilo modificado, un copolímero etileno / alfa-olefina homogéneo y combinaciones de los mismos. En algunas versiones, las capas de sujeción pueden comprender por lo menos un miembro seleccionado del grupo incluyendo, pero sin limitarlo a, un polietileno lineal de baja densidad injertado modificado con anhídrido, un polietileno de baja densidad injertado con anhídrido, un copolímero etileno/alfa-olefina homogéneo, y/o un copolímero etileno/acetato de vinilo injertado con anhídrido.

60 La película puede tener un OTR de aproximadamente 0,1 - 30 (0,5 mils) cc por metro cuadrado por día por 1 atmósfera de oxígeno de presión diferencial medida a un 0% de humedad relativa y 73 °F (22,8 grados Celsius), e inferior a aproximadamente 50 cc por metro cuadrado por día por 1 atmósfera (1,01 bars) de presión medida a un

100% de RH y 73 °C. A no ser que se indique otra cosa, todas las referencias de la velocidad de transmisión del oxígeno en la presente, se miden en estas condiciones de acuerdo con la norma ASTM D- 3985. En algunas versiones, a una humedad relativa del 100%, se observan aumentos de aproximadamente un 5 a un 30%.

5 III. Fabricación de la película barrera

La composición de la película descrita puede ser extrusionada y procesada empleando cualquier número de métodos conocidos por los expertos corrientes en la técnica, por ejemplo, mediante los métodos descritos en las patentes U.S. n^{os} 3.741.253 de Brax et al., 4. 278. 738 de Brax et al., y 4. 284. 458 de Schirmer. Así cualquier método apropiado para fabricar una película que tenga una capa barrera para el oxígeno puede ser empleada para fabricar una película de acuerdo con el objetivo descrito en la presente con tal que el método utilice una composición mezcla de EVOH descrita anteriormente. Los métodos adecuados incluyen la coextrusión tubular de colada, como por ejemplo la descrita en la patente U.S. n^o 4. 551. 380 de Schoenberg, extrusión tubular o plana, extrusión de una burbuja soplada (para películas monocapa), o coextrusión (para películas multicapa), y mediante técnicas ya bien conocidas en la especialidad.

Por ejemplo, en algunas versiones la película descrita puede prepararse extrusionando en primer lugar un sustrato termoplástico colapsable, tubular, no orientado. El sustrato se enfría a continuación a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión. Se forma un sustrato tubular inflado mediante el inflado del sustrato. El sustrato tubular inflado se pasa a continuación a través de una tobera de recubrimiento y la parte inflada, tubular del sustrato pasa a través de dicha tobera de recubrimiento y es capturada entre dos pares de rodillos a presión separados aparte. Una capa de recubrimiento de un material termoplástico fundido se extrusiona a partir de la tobera de recubrimiento circular, sobre y alrededor del sustrato tubular inflado, de manera que se forma una película multicapa recubierta. A continuación, la película multicapa recubierta, se calienta a una temperatura desde aproximadamente 180 °F (82 ° C) hasta aproximadamente 220 °F (104 °C) y el producto de película multicapa recubierta se orienta en tanto la película multicapa recubierta está en estado sólido para formar una película multicapa térmicamente encogible. La capa de recubrimiento puede comprender una mezcla de: (1) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol, y (2) un componente secundario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 a un 35 por ciento en peso basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero etileno/ vinil alcohol.

En algunas versiones, la película descrita puede prepararse extrusionando en primer lugar una mezcla del componente primario de barrera y del componente secundario de barrera a través de una tobera de ranura, de manera que se forma un extrusionado. El extrusionado es colado a continuación sobre un rodillo enfriado de forma que el extrusionado se enfría para formar una película colada.

En algunas versiones, la película descrita puede prepararse mediante la extrusión de una mezcla del componente primario de barrera y del componente secundario de barrera a través de una tobera anular de manera que se forma un extrusionado. El extrusionado se orienta a continuación cuando se enfría y solidifica, de manera que se forma una película.

En algunas versiones la película puede ser reticulada o puede no ser reticulada, orientada o no orientada, encogida térmicamente o no encogida térmicamente. Cuando la película es incogible térmicamente, puede tener un encogimiento libre total a 85 °C (185 °F) entre 10 y 100%. Toda o una parte de la película descrita en la presente puede ser irradiada para inducir la reticulación. En el proceso de irradiación la película se somete a un tratamiento de radiación energético como por ejemplo una descarga corona, un plasma, una llama, rayos ultravioleta, rayos X, rayos gamma, rayos beta, y un tratamiento con electrones de alta energía, que induce el reticulado entre las moléculas del material irradiado. Así, en algunas versiones, la película descrita puede comprender una red polimérica reticular. El nivel de aplicación correcta puede determinarse mediante métodos de dosimetría estándar conocidos por los expertos en la especialidad, y la cantidad precisa de radiación que hay que emplear depende por supuesto de la estructura particular de la película y de su empleo final. Así, en algunas versiones la película puede irradiarse a un nivel de 0,5-15 megarads (MR) por ejemplo de 1-12 MR. Más detalles sobre la irradiación de películas poliméricas, puede encontrarse por ejemplo en las patentes U.S. n^{os} 4. 064. 296 de Bornstein et al., 4. 120. 716 de Bonet , y 4. 879. 430 de Hoffman.

En algunas versiones, puede ser deseable irradiar una o más capas de la película, por ejemplo una capa de película que comprende PVdC. Para terminar, pueden extrusionarse una o más capas del sustrato e irradiarse, y cualquiera de las capas que contienen PVdC puede aplicarse a continuación a los sustratos irradiados, por ejemplo mediante un proceso de revestimiento por extrusión.

En algunas versiones, la película puede orientarse o bien en la máquina (es decir longitudinalmente) o en dirección transversal, o en ambas direcciones (es decir orientada biaxialmente), por ejemplo, para potenciar la resistencia, la

5 óptica, y la durabilidad de la película. Una membrana o un tubo de la película puede orientarse uniaxialmente o biaxialmente imponiendo una fuerza de arrastre a una temperatura a la cual la película se ablanda (véase por ejemplo, la norma ASTM 1525), pero a una temperatura por debajo del punto de fusión de la película. La película puede a continuación enfriarse rápidamente para retener las propiedades físicas generadas durante la orientación y para proporcionar la característica de térmicamente encogible a la película. La película puede orientarse empleando, por ejemplo, un procedimiento de burbuja. Estos procesos son ya conocidos por los expertos en la técnica

IV. Empleos finales de la película barrera

10 La película barrera descrita puede convertirse en un artículo de empleo final mediante cualquier método adecuado (por ejemplo, un procedimiento de dar forma a los plásticos). El artículo de empleo final puede ser cualquiera de una amplia variedad incluyendo, pero sin limitar a: tuberías, películas, frascos, fibras, recipientes, vasos, tapas, platos, bandejas, y similares. Otros artículos de empleo final serán aparentes a los ordinariamente expertos en la técnica. Más particularmente, el artículo de empleo final puede ser una película que posteriormente puede ser conformada en un recipiente de envase para un producto de consumo, como por ejemplo (pero sin limitar a): alimentos recién cortados y/o productos farmacéuticos.

20 Un envase que comprende la película descrita en la presente puede encerrar un producto, como por ejemplo un producto alimenticio, incluyendo pero sin limitar a: queso, productos cárnicos, productos frescos, y similares. En algunas versiones, el envase puede ser una bolsa que comprende la película descrita. Por ejemplo la película puede estar formada dentro de una bolsa, como por ejemplo sellando la capa interior consigo misma en zonas seleccionadas, o sellando la capa interior consigo misma en zonas seleccionadas o sellando la capa interior a la capa exterior en zonas seleccionadas. La configuración de una bolsa de utilidad puede incluir una bolsa de sellado final, una bolsa de sellado lateral, una bolsa de sellado en forma de L, y una bolsa.

25 Así, una persona ordinariamente experta en la técnica comprenderá fácilmente que el artículo de envase comprendiendo la composición barrera de oxígeno puede ser empleada para envasar cualquier producto para lo cual es deseable inhibir durante el almacenamiento el daño causado por el oxígeno, por ejemplo, alimentos, bebidas, productos farmacéuticos, productos medicinales, metales corroibles, dispositivos electrónicos, baterías, y similares. El objetivo descrito en la presente puede ser además de utilidad para productos de envasado en donde es deseable mantener una barrera de oxígeno durante un largo período de tiempo, por ejemplo, cerveza, vino y otras bebidas.

35 Debe comprenderse que pueden llevarse a cabo, variaciones del objetivo descrito en la presente, sin apartarse del ámbito del descubrimiento descrito, lo cual no se limita a las versiones específicas y ejemplos descritos en la presente, sino que se extiende a las reivindicaciones que se formulan más adelante.

EJEMPLOS

40 La tabla 1 presenta un resumen de los polímeros empleados en los ejemplos

Tabla 1

Identificación de la resina		
ID	Fabricante	Nombre comercial
EVOH#1	EVALCA/Kuraray (Tokío, Japón)	Eval L171B
EVOH#2	Nippon Gohsei (Tokío, Japón)	SOARNOL ET3803
EVOH#3	Nippon Gohsei (Tokío, Japón)	SOARNOL AT4403
A	Ampacet (Cartersville, Georgia, Estados Unidos de America)	Ampacet 502835
B	Dow Chemical Company (Midland, Michigan, Estados Unidos de America)	Dow 6621
C	Dow Chemical Company (Midland, Michigan, Estados Unidos de America)	DOWLEX 2045.04
D	Equistar Chemicals (Houston, Texas, Estados Unidos de America)	PX3410
E	BASF Corporation (Florham Park, New Jersey, Estados Unidos de America)	ULTRAMID B40LN01
F	Topas Advanced Polymers, Inc.(Florence, Kentucky, Estados Unidos de America)	Topas 8007 F-04
G	INEOS BAREX, Delaware City, Delaware, Estados Unidos de America)	T50-200-178
H	Dow Chemical Company (Midland, Michigan, Estados Unidos de America)	Elite 5400G

45 EVOH#1 es un copolímero de etileno / vinil alcohol con un 27% molar de etileno, densidad de aproximadamente 1,19-1,21 g/cc y punto de fusión (DSC) de aproximadamente 191 °C.

EVOH#2 es un copolímero de etileno/vinil alcohol con 36,5-39,5 % molar de etileno, densidad de aproximadamente 1,17 G/cc, y un punto de fusión (DSC) de aproximadamente 173 °C.

50 EVOH#3 es un copolímero de etileno/vinil alcohol con 44 % molar de etileno.

ES 2 392 773 T3

A es un antibloque con una composición de 16% de Siltan JC30, 4 % de Clear Bloc 80 Talc, y 80% de Innovene T60-500-119 HDPE.

5 B es un polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de 0,918-0,920 g/cc, un punto de fusión de 108 °C y un punto de reblandecimiento Vicat de 93 °C.

C es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad de 0,918-0,922 g/cc.

10 D es un polietileno modificado con anhídrido maleico con un índice de fusión de 0,80-1,40 g/10 minutos y una densidad de 0,913-0,923g/cc.

E es una poliamida (nylon) con un peso específico de 1,12 a 1,16 y un punto de fusión DSC de 210-230°C.

15 F es un copolímero de olefinas cíclico con una densidad de 1,02 g/cc y un punto de fusión de 74-82°C.

G es un polietileno de alta densidad (HDPE) con una densidad de 0,950-0,954 g/cc y un índice de fusión de 1,8-2,4 g/10 minutos.

20 H es un copolímero lineal de etileno de baja densidad/octeno con una densidad de 0,914-0,918 g/cc y un punto de fusión de 123 °C.

EJEMPLO 1

25 Preparación de la capa 7 de las películas 1-13

Se empleó un procedimiento de coextrusión de multicapas soplado, para obtener una serie de películas de 7 capas.

La tabla 2, que sigue a continuación, proporciona la composición de varias películas.

30

Tabla 2

Construcción de películas 1-13 de 7 capas			
Película ID	Capa #	Componentes	Mils ¹⁾
Película 1	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	100% de EVOH#1	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 2	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100 % de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	85% de EVOH # 1 15% de EVOH # 2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 3	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55

	4	70% de EVOH#1 30% de EVOH#2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 4	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	55% de EVOH#1 45% de EVOH#2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 5	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	40% de EVOH#1 60% de EVOH#2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H A	0,55
Película 6	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	25% de EVOH#1 75% de EVOH#2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 7	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	100% de EVOH#2	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 8	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92

ES 2 392 773 T3

	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	85% de EVOH#1 15% de EVOH#3	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
	Película 9	1	8% de A 22% de B 70% de C
2		100% de D	0,39
3		100 % de E	0,55
4		70% de EVOH#1 30% de EVOH#3	0,55
5		100 % de E	0,55
6		100 % de D	0,99
7		60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 10	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	55% de EVOH#1 45% de EVOH#3	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 11	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	40% de EVOH#1 60% de EVOH#3	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
Película 12	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	25% de EVOH#1 75% de EVOH#3	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55

ES 2 392 773 T3

Película 13	1	8% de A 22% de B 70% de C	1,92
	2	100% de D	0,39
	3	100 % de E	0,55
	4	100% de EVOH#3	0,55
	5	100 % de E	0,55
	6	100 % de D	0,99
	7	60% de F 15% de G 20% de H 5% de A	0,55
1 ml = 0,0254			

EJEMPLO 2

5 OTR de películas 1-13 a 73°F y 0 % de RH

Se midió la velocidad de transmisión del oxígeno (OTR) por triplicado para las películas 1-13 a 73 °F (22,8 °C) y a 0% de RH. La OTR se midió de acuerdo con la norma ASTM D 3895. Los resultados están indicados en la tabla 3 más adelante. A, B, y C representan las tres repeticiones de cada película ensayada.

10 la figura 2 es una gráfica del % en peso de EVOH 44% molar en la capa de barrera de las películas 1, 8-13 frente a la OTR a 73 °F (22,8 °C) y 0% de RH. La figura 2 ilustra que hasta aproximadamente un 20% en peso de EVOH 44% molar no hubo ningún cambio en la OTR a 0% de RH, cuando se la comparó con la película 1. Además, hasta aproximadamente un 40% en peso, de EVOH 44% molar, no se observó ó solamente se observó una muy pequeña cantidad de cambio en la OTR cuando se la comparó con la película 1.

Tabla 3

OTR de las películas 1-13 a 73°F y 0 % de RH			
Muestra	Tipo	OTR (cc/m ² /día)	Galga, mils
Película 1	A	0,2	0,21
	B	0,2	5,97
	C	0,2	5,06
Película 2	A	0,2	6,07
	B	0,2	5,58
	C	0,2	5,19
Película 3	A	0,2	5,92
	B	0,2	5,83
	C	0,2	5,26
Película 4	A	0,9	5,74
	B	1,2	5,68
	C	1,2	4,76
Película 5	A	1,3	5,61
	B	1,2	5,73
	C	1,2	5,01
Película 6	A	0,6	5,79
	B	0,6	5,58
	C	0,6	5,08
Película 7	A	0,8	5,70
	B	0,7	5,74
	C	0,8	5,04
	A	<0,2	5,21

Película 8	B	<0,2	5,54
	C	0,2	5,50
Película 9	A	0,3	5,72
	B	0,3	5,97
	C	<0,2	5,44
Película 10	A	0,2	5,72
	B	0,4	5,81
	C	0,3	5,12
Película 11	A	0,5	5,96
	B	0,7	5,46
	C	0,4	5,37
Película 12	A	1,0	5,86
	B	1,1	6,06
	C	1,0	5,43
Película 13	A	2, 5	5,22
	B	2,4	5,53
	C	2,2	5,72

EJEMPLO 3

OTR de las películas 1-13 a 73 °F y 100 % de RH

5 La velocidad de transmisión del oxígeno (OTR) para las películas 1-13 se midió por triplicado a 73 °F (22,8 °C) y 100% de RH. La OTR se midió como en el ejemplo 2. Los resultados están indicados en la tabla 4 que sigue a continuación. A, B y C representan las tres repeticiones de cada muestra de película ensayada en el día 18 después que la OTR se hubo estabilizado.

10 La figura 1 es una gráfica del % en peso de EVOH 44 % molar en la capa de barrera de las películas 1, 8-13 frente a la OTR a 73 °F (22,8 °C) y 100 % de RH. La figura 1 muestra el aumento inesperado en la OTR en húmedo para las películas 8 y 9 comparadas con la película 1 ó bien con la película 13.

15 Tabla 4

OTR de las películas 1-13 a 73 °F y 100 % de RH			
Muestra	Tipo	OTR (cc/m ² /día)	Calibre, mils
Película 1	A	19	5,16
	B	17	5,49
	C	16	5,70
Película 2	A	18	5,47
	B	16	5,79
	C	15	6,10
Película 3	A	20	5,16
	B	19	5,32
	C	18	5,47
Película 4	A	19	5,15
	B	17	5,47
	C	14	5,84
Película 5	A	18	5,14
	B	16	5,39
	C	18	5,42
Película 6	A	19	5,02
	B	18	5,32
	C	18	5,60
	A	16	5,24

ES 2 392 773 T3

Película 7	B	15	5,51
	C	14	5,59
Película 8	A	12	5,82
	B	14	5,22
	C	14	5,12
Película 9	A	13	5,64
	B	12	5,67
	C	13	5,80
Película 10	A	16	5,22
	B	16	5,45
	C	13	5,71
Película 11	A	16	5,18
	B	13	5,86
	C	12	5,94
Película 12	A	14	5,27
	B	15,6	5,48
	C	13	5,70
Película 13	A	12	6,18
	B	14	5,98
	C	15	5,12

REIVINDICACIONES

1. Una película barrera que comprende una mezcla de:
 - 5 (A) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30 % molar de copolímero etileno vinil alcohol; y
 - 10 (B) un componente secundario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero etileno vinil alcohol.
2. La película barrera de la reivindicación 1, en donde el componente primario de la barrera comprende desde 15 un 25 hasta un 28 % molar de copolímero etileno vinil alcohol.
3. La película barrera de la reivindicación 1, en donde el componente secundario de la barrera comprende desde un 43 hasta un 45% molar de copolímero etileno vinil alcohol.
- 20 4. La película barrera de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno desde aproximadamente 0,1 a 30 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), 1 atmósfera (1,01 bars), y 0% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3985.
- 25 5. La película barrera de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno inferior a aproximadamente 50 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), 1 atmósfera (1,01 bars), y un 100% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3985.
6. Las película barrera de la reivindicación 1, en donde la composición y una cantidad del componente primario de barrera y el componente secundario de barrera se seleccionan de tal forma que la capa de barrera de 30 oxígeno tiene una velocidad de transmisión de oxígeno inferior a la capa del mismo grueso compuesta de un 100 por cien en peso del componente primario de barrera.
7. La película de barrera de la reivindicación 1, en donde la película es una película monocapa.
- 35 8. La película de barrera de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la película es una película multicapa que comprende una primera capa que contiene un polímero termoplástico y una segunda capa que sirve como capa de barrera, comprendiendo la segunda capa la mezcla del componente primario de barrera y el componente secundario de barrera.
- 40 9. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la primera capa es una primera capa de película externa y la segunda capa es una capa de película interna, con la película multicapa comprendiendo además una tercera capa que es una segunda capa de película externa que sirve como una capa de malos 45 tratos, comprendiendo la segunda capa externa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por el copolímero etileno/alfa-olefina, etileno homopolímero, copolímero propileno/alfa-olefina, propileno homopolímero, y combinaciones de los mismos.
- 50 10. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además:
 - (A) una cuarta capa que sirve como una primera capa de sujeción y que está entre la primera capa y la segunda capa, comprendiendo la cuarta capa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por, polímero modificado con anhídrido, poliamida, mezclas de poliamidas, y combinaciones de los 55 mismos; y
 - (B) una quinta capa que sirve como una segunda capa de sujeción y que está entre la segunda capa y la tercera capa, comprendiendo la quinta capa por lo menos un miembro seleccionado del grupo formado por: polímero modificado con anhídrido, poliamida, mezclas de poliamida, y combinaciones de los 60 mismos.
- 60 11. La película multicapa de acuerdo con la reivindicación 8, la cual comprende además una sexta capa que es una capa interna que sirve como capa de masa, y que comprende por lo menos de un miembro seleccionado del grupo formado por el copolímero etileno/alfa-olefina, etileno homopolímero, copolímero propileno/alfa-olefina, propileno homopolímero, y combinaciones de los mismos, estando la sexta capa o bien entre la primera capa y la cuarta capa, o bien entre la segunda capa y la quinta capa.
12. Un método para fabricar una película barrera, el cual método comprende:

(A) la extrusión de una mezcla de un componente primario de barrera y un componente secundario de barrera a través de una tobera de rendija o a través de una tobera anular, de manera que se forma un extrusionado, y

(B) ó bien:

(i) colada del extrusionado sobre un rodillo enfriado de manera que el extrusionado se enfría para formar una película de colada; o

(ii) orientando el extrusionado cuando se enfría y solidifica de manera que se forma una película;

en donde el componente primario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30 % molar de copolímero etileno vinil alcohol; y en donde el componente secundario de barrera está presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero etileno vinil alcohol.

13. El método de la reivindicación 12, en donde el componente primario de barrera comprende desde un 25 hasta un 28% molar de copolímero etileno vinil alcohol.

14. El método de la reivindicación 12, en donde el componente secundario de barrera comprende desde un 43 hasta un 45% molar de un copolímero etileno vinil alcohol.

15. El método de la reivindicación 12, en donde la película tiene una velocidad de transmisión del oxígeno de aproximadamente 0,1 a 30 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars) y 0% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3985.

16. El método de la reivindicación 12, en donde la película tiene una velocidad de transmisión del oxígeno de aproximadamente 50 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars) y 100% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM D-3985.

17. Un método de fabricación de una película barrera, el cual método comprende:

(A) extrusión de un substrato termoplástico tubular sin orientar, contraible;

(B) enfriado del substrato a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión;

(C) inflado del substrato para formar un substrato tubular inflado;

(D) paso del substrato tubular inflado a través de una tobera de revestimiento;

(E) captura de la porción de dicho substrato tubular inflado que pasa a través de dicha tobera de revestimiento entre dos pares espaciados de rodillos a presión; y

(F) extrusionado de una capa de revestimiento fundida de material termoplástico a partir de la tobera de revestimiento circular, sobre y alrededor del substrato tubular inflado, de manera que se forma una película multicapa revestida.

(G) calentado de la película multicapa revestida a una temperatura desde aproximadamente 180 °F hasta aproximadamente 220 °F y orientación del producto de película multicapa revestida en tanto la película multicapa revestida está en estado sólido mediante lo cual se obtiene una película multicapa térmicamente encogible; y en donde la capa de revestimiento comprende una mezcla de :

(1) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol;

y

(2) un componente secundario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 15 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50 % molar de copolímero etileno vinil alcohol.

18. El método de la reivindicación 17, en donde el componente primario de barrera comprende desde un 25 hasta un 28% molar de copolímero etileno vinil alcohol.

19. El método de la reivindicación 17, en donde el componente secundario de barrera comprende desde un 43 hasta un 45% molar de copolímero etileno vinil alcohol.

20. El método de la reivindicación 17, en donde la película tiene una velocidad de transmisión del oxígeno desde aproximadamente 0,1 hasta 30 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars), y un 0 % de humedad relativa medida de acuerdo con la norma ASTM D-3895.

ES 2 392 773 T3

21. El método de la reivindicación 17, en donde la película tiene una velocidad de transmisión del oxígeno desde aproximadamente 0,1 hasta 30 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars), y un 100 % de humedad relativa medida de acuerdo con la norma ASTM D-3895.
- 5 22. Un producto envasado que comprende:
- (A) un producto sensible al oxígeno; y
(B) un envase rodeando substancialmente el producto sensible al oxígeno, comprendiendo el envase una película que comprende:
- 10 (i) un componente primario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 65 hasta un 95 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente primario de barrera desde un 21 hasta un 30% molar de copolímero etileno vinil alcohol, y
- 15 (ii) un componente secundario de barrera presente en una cantidad desde aproximadamente un 5 hasta un 35 por ciento en peso, basado sobre el peso de la mezcla, comprendiendo el componente secundario de barrera desde un 41 hasta un 50% molar de copolímero etileno vinil alcohol.
23. El producto envasado de la reivindicación 22, en donde el componente primario de barrera comprende desde un 25 hasta un 28% molar de copolímero etileno vinil alcohol.
- 20 24. El producto envasado de la reivindicación 22, en donde el componente secundario de barrera comprende desde un 43 hasta un 45% molar de copolímero etileno vinil alcohol.
- 25 25. El producto envasado de la reivindicación 22, en donde la película tiene una velocidad de transmisión de oxígeno desde aproximadamente 0,1 hasta 30 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars), y un 0% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM-D- 3985.
- 30 26. El producto envasado de la reivindicación 22, en donde la película tiene una velocidad de transmisión del oxígeno inferior a aproximadamente 50 cc/m²/día a 73 °F (22,8 °C), a 1 atmósfera (1,01 bars), y un 100% de humedad relativa, medida de acuerdo con la norma ASTM-D- 3985.

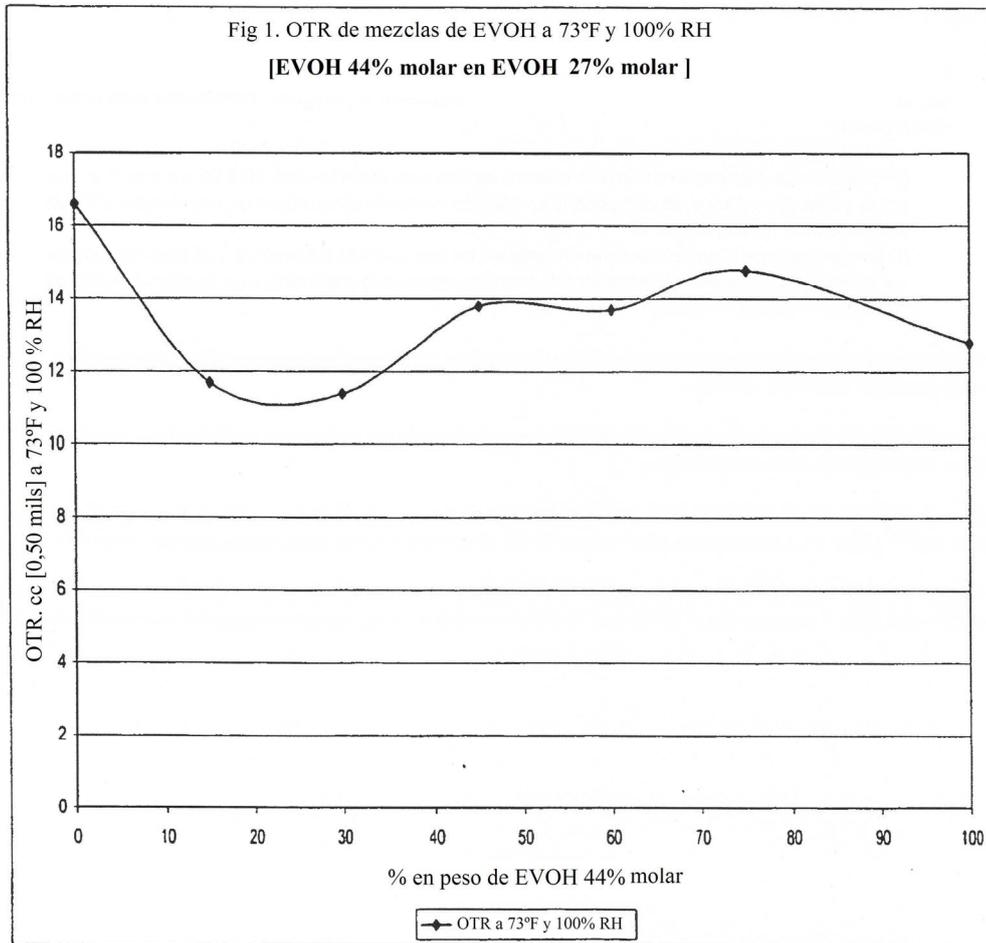


Figura 1

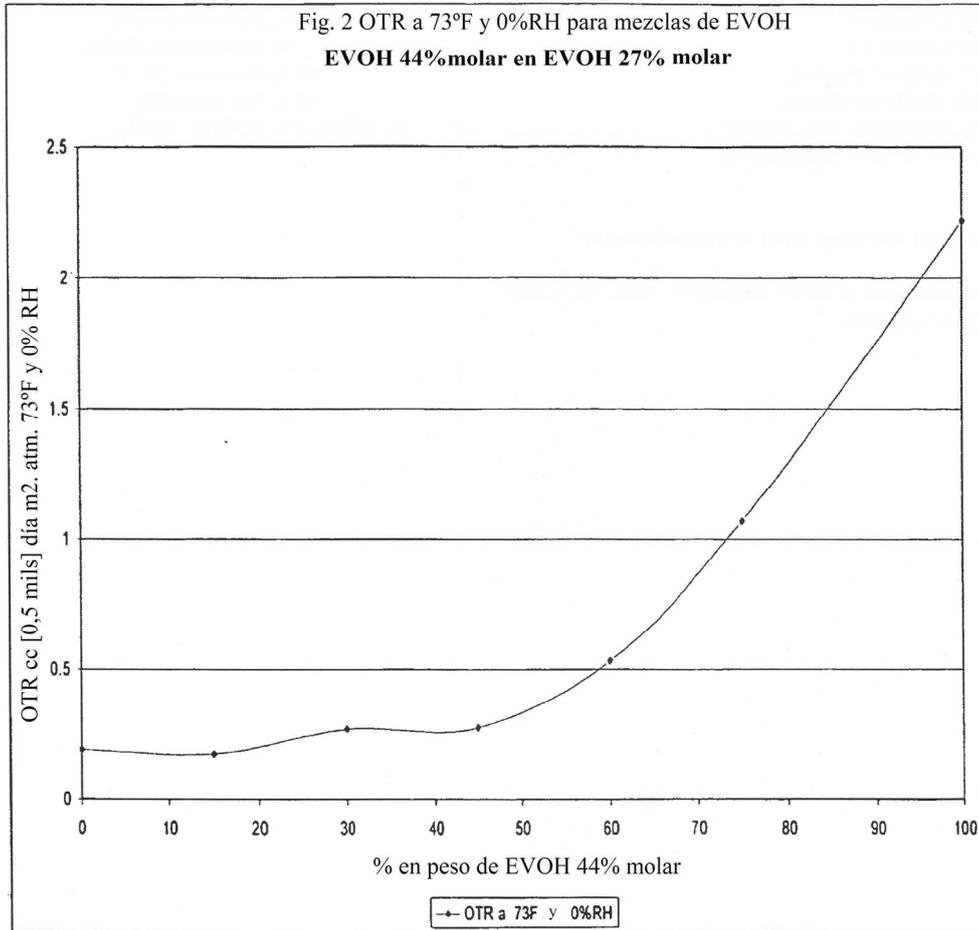


Figura 2