

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 900**

51 Int. Cl.:

B32B 7/02 (2009.01)
B32B 27/02 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2006 PCT/US2006/045179**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2007 WO07078454**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2006 E 06838255 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 1969186**

54 Título: **Películas de barrera de carbonato de calcio y usos de las mismas**

30 Prioridad:

29.12.2005 US 755659 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2019

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen , CH**

72 Inventor/es:

**ROUSSEL, MICHAEL, D.;
CARA, JAMES, E.;
GUY, ALLEN, R. y
SHAW, LANE, G.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 734 900 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).

DESCRIPCIÓN

Películas de barrera de carbonato de calcio y usos de las mismas

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 60/755.659, presentada el 29 de diciembre de 2005.

Campo de la invención

Esta invención se dirige a una estructura pelicular que comprende poliolefina y carbonato de calcio que tiene una tasa de transmisión de vapor de humedad reducida y es adecuada para envasar materiales sensibles a la humedad, tales como alimentos secos, alimentos para animales y productos farmacéuticos.

10 Antecedentes de la invención

A lo largo de esta solicitud se hace referencia a diversas publicaciones entre paréntesis. Pueden encontrarse las citas completas de estas referencias al final de la memoria descriptiva inmediatamente antes de las reivindicaciones.

15 Para el envasado de alimentos secos y otros materiales sensibles a la humedad, es deseable tener un embalaje de barrera que evite la entrada de vapor de humedad y, por lo tanto, evite que los contenidos pasen a estar empapados. El envasado debe permitir que el material alimenticio se transporte en contenedores en una caja de cartón para exhibirlo en estantes y facilitar su manejo.

20 Se han desarrollado películas poliméricas con el objetivo de aumentar, en lugar de disminuir, la transmisión de vapor de humedad a través de la película (por ejemplo, la publicación internacional PCT n.ºs WO 02/10275 A2, 03/020513 A1 y WO 03/031134 A1). Por el contrario, se ha logrado una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR, por sus siglas en inglés) reducida utilizando un sustrato de cartón laminado, que es adecuado como un recipiente para bebidas (publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2004/0105942). También se han obtenido WVTR reducidas mediante orientación de películas de polietileno de alta densidad (HDPE) (patente estadounidense n.ºs 4.183.893, 4.870.122, 6.391.411). El documento US 6.569.527 describe un método para producir una película transpirable que comprende las etapas de: (a) producir un material de carga inorgánico tratando partículas de un material particulado inorgánico que comprende un compuesto de carbonato de metal alcalinotérreo mediante reacción con un agente de tratamiento superficial hidrofobizante que comprende uno o más ácidos carboxílicos alifáticos que tienen al menos 10 átomos de carbono de cadena para producir un recubrimiento hidrófobo sobre las partículas en condiciones tales que el material de carga inorgánico producido tiene un nivel de humedad superficial total que comprende la humedad adsorbida sobre las partículas y atrapada dentro del recubrimiento hidrófobo del mismo no superior al 0,1% en peso basándose en el peso seco del material particulado inorgánico; (b) producir una composición termoplástica con carga mezclando el material de carga inorgánico producido en la etapa (a) con un polímero termoplástico calentado; y (c) conformar la composición producida en la etapa (b) mediante procesamiento térmico para formar un producto en película.

35 El documento US2002/022084 describe un método para producir una película transpirable que incluye producir un material de carga inorgánico tratando partículas de un material particulado inorgánico que comprende un compuesto de carbonato de metal alcalinotérreo mediante reacción con un agente de tratamiento superficial hidrofobizante que comprende uno o más ácidos carboxílicos alifáticos que tienen al menos 10 átomos de carbono de cadena para producir un recubrimiento hidrófobo sobre las partículas que incluye una etapa de clasificación para dar como resultado un material de carga inorgánico que tiene un nivel reducido de partículas interferentes. El documento EP1375579 describe un método para producir una película transpirable que comprende las etapas de: (a) producir un material de carga inorgánico tratando partículas de un material particulado inorgánico que comprende un compuesto de carbonato de metal alcalinotérreo mediante reacción con un agente de tratamiento superficial hidrofobizante que comprende uno o más ácidos carboxílicos alifáticos que tienen al menos 10 átomos de carbono de cadena para producir un recubrimiento hidrófobo sobre las partículas en condiciones tales que el material de carga inorgánico producido tiene un nivel de humedad superficial total que comprende la humedad adsorbida sobre las partículas y atrapada dentro del recubrimiento hidrófobo del mismo no superior al 0,1% en peso sobre el peso seco del material particulado inorgánico; (b) producir una composición termoplástica con carga mezclando el material de carga inorgánico producido en la etapa (a) con un polímero termoplástico calentado; y conformar la composición producida en la etapa (b) mediante procesamiento térmico para formar un producto en película. El documento US5972444 describe una película retráctil mejorada que tiene propiedades equilibradas, en particular, el documento US5972444 se refiere a una película retráctil de poliolefina orientada de manera biaxial hecha a partir de una mezcla de polímeros particular que incluye un primer componente de polímero de etileno que tiene un único pico de fusión de calorimetría diferencial de barrido (DSC) o un único pico de fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (ATREF) y un segundo componente de polímero de etileno con uno o más picos de fusión de DSC, en donde el diferencial de densidad entre los dos polímeros componentes es de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,03 g/cc. El documento EP1482005 describe productos peliculares microporosos permeables al vapor de humedad y que actúan como barreras para líquido. El documento US6106956 describe una película polimérica que comprende al menos primera y segunda porciones contiguas y coextruidas, en donde la primera porción se extruye a partir de una primera composición

polimérica que contiene un material de carga en una cantidad suficiente para aumentar la permeabilidad al vapor de agua de la primera porción con respecto a la segunda porción, y la segunda porción se extruye a partir de una segunda composición polimérica de manera que la resistencia a la tracción de la segunda porción es mayor que la resistencia a la tracción de la primera porción. Dichas películas poliméricas permiten una alta permeabilidad al vapor, mientras que proporcionan porciones con suficiente resistencia para permitir el encintado o la unión de dispositivos de sujeción. El documento US 2005/101206 describe un material laminado de película/capa de soporte elástico transpirable que incluye una lámina de película de elastómero termoplástico de un elastómero termoplástico y un polímero predominantemente lineal, semicristalino y con carga. El documento US 5.558.930 describe una película termosellable de múltiples capas que se produce mediante coextrusión y orientación por laminación por compresión. La película del documento US 5.558.930 comprende al menos una capa de barrera de un material termoplástico resistente a la humedad y/o al gas y al menos una capa sellante de un material termoplástico termosellable.

Si bien existen diferentes tecnologías que proporcionan una barrera contra el vapor de humedad en las películas de envasado, existe la necesidad de películas de barrera mejoradas para el envasado de alimentos secos y otros materiales sensibles a la humedad donde la película sea tanto resistente a la humedad y como económica.

15 **Compendio de la invención**

La presente invención satisface esta necesidad utilizando carbonato de calcio (CaCO_3) para proporcionar películas de barrera de poliolefina mejoradas. La película de barrera ofrece buenas propiedades de resistencia al vapor de humedad, termosellado y manejo. La estructura de barrera está compuesta por una película de poliolefina que contiene carbonato de calcio en una construcción pelicular de una única o múltiples capas. En estructuras que tienen una pluralidad de capas de barrera pelicular que comprenden CaCO_3 , el CaCO_3 proporciona en cada una de las múltiples capas de barrera una velocidad reducida de transmisión de vapor de humedad a través de las respectivas capas de barrera. Las películas son especialmente útiles en el envasado de alimentos, el envasado de alimentos para animales, el envasado de productos farmacéuticos y el envasado de otros materiales sensibles a la humedad. La presente invención se refiere a una película de múltiples capas que comprende a) al menos una primera capa que comprende uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA), y b) al menos una segunda capa que comprende, portador de poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3) mezclado con la resina; en donde el CaCO_3 y la resina portadora de poliolefina están presentes en una razón de 15/85 a 50/50 en peso; en donde el CaCO_3 está presente en la película de múltiples capas en una concentración total del 20%-35% en peso. Además, la invención se refiere a una película de múltiples capas de envasado que comprende la película de múltiples capas de la presente invención, en donde la película de envasado es preferiblemente para materiales sensibles a la humedad tales como una película de envasado alimentario, una película de envasado de alimentos para animales o una película de envasado de productos farmacéuticos, y más preferiblemente es para productos alimenticios secos tales como cereales o galletas saladas.

Los objetos adicionales de la invención serán evidentes a partir de la descripción que sigue a continuación.

35 **Descripción detallada de la invención**

La presente invención está dirigida a películas de múltiples capas que comprenden poliolefina y carbonato de calcio, donde las películas tienen una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) reducida.

Las poliolefinas son una familia de polímeros compuestos por monómeros de olefinas. Los ejemplos incluyen polietileno (PE), polipropileno y polisopreno. El PE puede ser PE de alta densidad (HDPE, densidad $\geq 0,95 \text{ g/cm}^3$), PE de densidad media (MDPE, densidad de 0,934 a $<0,95 \text{ g/cm}^3$) y PE de baja densidad (LDPE, densidad $<0,934 \text{ g/cm}^3$). El LDPE puede ser LDPE lineal (LLDPE). El HDPE es una poliolefina preferida. El HDPE de peso molecular medio (MMW-HDPE) es un HDPE preferido.

Tal como se usa en el presente documento, los polímeros de peso molecular medio (MMW) tienen las siguientes distribuciones de peso: peso molecular promedio en número (M_n) de 6.000 a 13.000, peso molecular promedio en peso (M_w) de 50.000 a 120.000 y peso molecular promedio Z (M_z) de 175.000 a 500.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número (M_n) es de 8.000 a 11.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso (M_w) es de 70.000 a 100.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio Z (M_z) es de 250.000 a 400.000.

Una película de múltiples capas preferida comprende a) al menos una primera capa que comprende uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA) y b) al menos una segunda capa que comprende una resina portadora de poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3) mezclado con la resina, en donde el CaCO_3 y la resina portadora está presente en una razón de 15/85 a 50/20 en peso; en donde el CaCO_3 está presente en la película de múltiples capas en una concentración total del 20%-35% en peso. Preferiblemente, la resina base y la resina portadora son resinas diferentes. La resina base y la resina portadora pueden diferir, por ejemplo, en peso molecular, densidad, índice de fluidez y/o índice de polidispersidad. El índice de polidispersidad es el peso molecular promedio en peso (M_w) dividido entre el peso molecular promedio en número (M_n). La resina portadora puede tener una razón M_w/M_n de, por ejemplo, 6,82 y la resina base puede tener una razón de, por ejemplo, 9,35. La resina portadora y la resina base pueden diferir en el peso molecular promedio Z (M_z) donde, por ejemplo, la resina portadora tiene un M_z de 203.000 y la resina base tiene un M_z de 332.000.

- 5 Otra película comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3), en donde la película comprende: a) una resina base de poliolefina que tiene un índice de fluidez de 0,05-2,0 dg/min y una densidad de 0,958-0,963 g/cm³; b) una resina portadora de poliolefina para CaCO_3 , en donde la resina portadora tiene un índice de fluidez de 4-10 dg/min y una densidad de 0,958-0,963 g/cm³; y c) CaCO_3 ; en donde el CaCO_3 está presente en la película en una concentración total del 5% -35% en peso.
- 10 Una película adicional comprende: a) una resina base de polietileno de alta densidad (HDPE), en donde la resina base de HDPE tiene un índice de fluidez de 0,05-2,0 dg/min y una densidad de 0,958-0,963 g/cm³; b) una resina portadora de HDPE para carbonato de calcio (CaCO_3), en donde la resina portadora de HDPE tiene un índice de fluidez de 4-10 dg/min y una densidad de 0,958-0,963 g/cm³; y c) CaCO_3 , en donde el CaCO_3 tiene una mediana de tamaño de partícula de 0,7-2,5 μm , un corte superior d98 de 4-15 μm , un área superficial de 3,3-10,0 m²/g, y una concentración total en la película del 5-35% en peso, en donde el CaCO_3 se ha tratado con un agente de tratamiento superficial a un nivel de tratamiento del 0,3-2,3% en peso, y en donde el CaCO_3 y la resina portadora de HDPE está presente en una razón de 15/85 a 80/20 en peso. Preferiblemente, el CaCO_3 se ha tratado con el agente de tratamiento superficial a un nivel de tratamiento de 1,5-3 mg de agente de tratamiento superficial/m² de CaCO_3 . Preferiblemente, el CaCO_3 se ha molido en húmedo y/o molido en seco antes de la incorporación de CaCO_3 en la película. La molienda en húmedo puede llevarse a cabo en ausencia de un auxiliar de molienda o en presencia de un auxiliar de molienda que comprende, por ejemplo, una sal de ácido poliacrílico y/o una sal de un copolímero de ácido acrílico. Preferiblemente, el carbonato de calcio se seca después de la molienda. El CaCO_3 puede tratarse con el agente de tratamiento superficial antes y/o durante y/o después de la molienda del CaCO_3 .
- 15
- 20 Otra película comprende a) un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,958-0,963 g/cm³ y b) carbonato de calcio (CaCO_3) que tiene una mediana de tamaño de partícula de 0,7-2,5 μm , un corte superior d98 de 4-15 μm , un área superficial de 3,3-10,0 m²/g, y una concentración total en la película del 5-35% en peso.
- 25 CaCO_3 y la resina portadora pueden estar presentes en las películas en una razón de 15/85 a 80/20 en peso, por ejemplo de 40/60 a 80/20 en peso. Son intervalos preferidos de razones de CaCO_3 /resina portadora de 15/85 a menos de o 50/50 en peso.
- 30 CaCO_3 puede estar presente en las películas en una concentración total, por ejemplo, del 25%-35% en peso. Estas concentraciones se aplican tanto a las películas de una sola capa como a las películas de múltiples capas, donde algunas capas pueden no contener ningún CaCO_3 o donde diferentes capas pueden contener diferentes cantidades de CaCO_3 .
- 35 La resina base de la presente descripción puede tener un índice de fluidez, por ejemplo, de 0,05-2,0 dg/min, preferiblemente 1 dg/min. La resina base puede tener una densidad de 0,958-0,963 g/cm³, preferiblemente 0,962 g/cm³. Preferiblemente, la resina base es un polietileno de alta densidad (HDPE). Preferiblemente, el HDPE es un polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW-HDPE). Pueden producirse resinas base, tales como resinas de MMW-HDPE, a través de las químicas de catalizadores Ziegler-Natta y generalmente se encuentran en el intervalo de 0,85 a 1,5 dg/min de índice de fluidez, y densidades de 0,9580 g/cm³ y superior hasta los límites máximos para polietileno fabricado sin comonomeros. Una resina base preferida es una resina que tiene las propiedades de la resina A (véase la tabla 1, a continuación). En aplicaciones tradicionales, pueden elaborarse películas extruyendo este material, o material similar en su forma pura (sin ningún otro aditivo o mezclas madre). Tal como se usa en este documento, este material se denomina "resina base".
- 40 La resina portadora para CaCO_3 puede tener un índice de fluidez de 4-10 dg/min, preferiblemente 6,5-8,0 dg/min, y lo más preferiblemente 6,5 dg/min. La resina portadora puede tener una densidad, por ejemplo, de 0,958-0,963 g/cm³, preferiblemente 0,962 g/cm³. Preferiblemente, la resina portadora es un polietileno de alta densidad (HDPE). Preferiblemente, el HDPE es un polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW-HDPE).
- 45 El CaCO_3 en las películas pueden tener una mediana de tamaño de partícula de 0,7-2,5 μm , preferiblemente 1,4-2,0 μm , y más preferiblemente 1,4 μm . El CaCO_3 puede tener un corte superior d98 de 4-15 μm , preferiblemente 8-10 μm , y más preferiblemente 8 μm . El corte superior d98 se refiere al diámetro promedio de las partículas de carbonato de calcio en el 98º percentil en masa. El CaCO_3 puede tener un área superficial de 3,3-10,0 m²/g, preferiblemente 3,3-5,5 m²/g, y más preferiblemente 5,5 m²/g.
- 50 El carbonato de calcio puede ser un carbonato de calcio molido natural tal como, por ejemplo, mármol, piedra caliza o tiza molidos, y/o carbonato de calcio precipitado (por ejemplo, aragonita, vaterita o calcita). Preferiblemente, el carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido natural. El carbonato de calcio puede estar molido en seco y/o molido en húmedo. La molienda en húmedo se refiere a la molienda del carbonato de calcio en un medio líquido. La molienda en húmedo se puede llevar a cabo en ausencia de un auxiliar de molienda o en presencia de un auxiliar de molienda. Pueden incluirse uno o más agentes auxiliares de molienda, tales como, por ejemplo, poliacrilato de sodio,
- 55 una sal de ácido poliacrílico y/o una sal de un copolímero de ácido acrílico. Por ejemplo, el carbonato de calcio puede derivar de mármol, que se muele finamente en un medio acuoso con alto contenido de sólidos utilizando auxiliares de dispersión para mantener las partículas suspendidas durante el proceso. Luego, el material se deshidrata, se seca, se trata y se desaglomera para dividir finamente de nuevo las partículas individuales. El secado puede tener lugar utilizando cualquier equipo de secado adecuado y, por ejemplo, puede incluir secado térmico y/o secado a presión

reducida utilizando equipos tal como un horno, un secador por pulverización (tal como un secador por pulverización vendido por Niro y/o Nara), y/o secado en cámara de vacío. El secado puede ser en discontinuo y/o continuo.

Pueden añadirse agentes de tratamiento superficial al CaCO_3 para facilitar la dispersión del CaCO_3 en la resina. Los agentes de tratamiento superficial pueden ser, por ejemplo, uno o más ácidos grasos que tengan de 8 a 24 átomos de carbono. Estos agentes incluyen, por ejemplo, uno o más de ácido araquídico, ácido behénico, ácido cáprico, ácido cerótico, ácido isoesteárico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido montánico, ácido palmítico y ácido esteárico. Los agentes de tratamiento preferidos incluyen ácido esteárico y una combinación de ácido esteárico y ácido palmítico. El ácido graso puede ser de una fuente vegetal. El ácido graso puede ser kosher. El CaCO_3 puede tratarse con el agente de tratamiento superficial a un nivel de tratamiento del 0,3-2,3% en peso de agente de tratamiento y del 97,7-99,7% en peso de CaCO_3 . Preferiblemente, el nivel de tratamiento es del 0,8-1,1% en peso de agente de tratamiento (89,9%-99,2% en peso de CaCO_3), y más preferiblemente 1,1% en peso de agente de tratamiento (89,9% en peso de CaCO_3). Preferiblemente, el nivel de tratamiento es de 1,5-3,0 mg de agente de tratamiento superficial por m^2 de CaCO_3 , más preferiblemente 2-2,4 mg de agente/ m^2 de CaCO_3 . Para CaCO_3 molido, el CaCO_3 puede tratarse con el agente de tratamiento superficial antes y/o durante y/o después de la molienda del CaCO_3 .

La construcción de las películas de envasado de barrera de vapor de humedad es o bien monocapa o bien de múltiples capas. La presente invención está dirigida a películas de múltiples capas que comprenden cualquiera de las películas de poliolefina y carbonato de calcio descritas en el presente documento. Las películas de múltiples capas generalmente utilizan una capa de contacto interna para promover el sellado, donde la capa de contacto interna comprende uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA). El contenido de acetato de vinilo en esta resina de capa de contacto es normalmente de aproximadamente el 18% en peso. Dependiendo de la configuración de la extrusora en un proceso de coextrusión, puede haber entre 2 y 7 o más capas.

Una película de múltiples capas preferida comprende una capa interna que comprende uno o más de etileno-vinilo acetato (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA), una capa central que comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3), y una capa externa que comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3). Tal como se usa en el presente documento, los términos "interna", "central" y "externa" se utilizan para describir y aclarar la posición relativa de diversas capas en una construcción pelicular de múltiples capas. El término "interna" se refiere a la superficie de una película de envasado que entra en contacto con el producto contenido; mientras que el término "externa" se refiere al exterior de la película de envasado que está en contacto con la atmósfera circundante. "Central" describe la capa intercalada eficazmente entre las capas interna y externa. La película de múltiples capas puede tener una distribución de peso por capa, por ejemplo, del 25-35% de capa externa, el 50-60% de capa central y el 10-20% de capa interna, por ejemplo el 30% de capa externa, el 55% de capa central y el 15% de capa interna.

La concentración de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) o etileno-ácido acrílico (EAA) en la capa pelicular que contiene EVA, EEA o EAA puede ser, por ejemplo, el 15-20% en peso. El etileno-acetato de vinilo (EVA) puede tener una densidad, por ejemplo, de 0,95 g/cm^3 . El etileno-acetato de vinilo (EVA) puede tener un índice de fluidez, por ejemplo, de 1,5 dg/min.

Otra película de múltiples capas comprende al menos una primera capa que contiene uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA) y al menos una segunda capa que contiene poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3), en donde el CaCO_3 está presente en la película de múltiples capas en una concentración total del 5%-35% en peso, preferiblemente 20%-30% en peso, y más preferiblemente 25% en peso.

La descripción también proporciona métodos para elaborar composiciones de mezcla madre para preparar las películas, donde los métodos comprenden mezclar cualquiera de los CaCO_3 y resinas portadoras de poliolefina descritas en el presente documento. Por sí mismo, el carbonato de calcio es un polvo finamente dividido y puede ser difícil de manipular, medir y alimentar a un sistema de extrusión. Para facilitar la introducción de mineral finamente molido en el proceso de extrusión, puede producirse una mezcla maestra de gránulos a partir de resina(s) de poliolefina (por ejemplo, polietileno) y carbonato(s) de calcio seleccionados. Las mezclas madre de gránulos contienen carbonato de calcio y la "resina portadora" para unir el gránulo. Normalmente se añade una pequeña cantidad de antioxidante para prevenir la degradación polimérica.

Un método preferido comprende mezclar CaCO_3 con una resina portadora de poliolefina, en donde el CaCO_3 y la resina portadora están presentes en una razón de 15/85 a 80/20 en peso, más preferiblemente de 15/85 a \leq 60/40 en peso. Otro método preferido comprende mezclar CaCO_3 con una resina portadora de HDPE, en donde el CaCO_3 y la resina portadora de HDPE están presentes en una razón de 15/85 a 80/20 en peso, más preferiblemente de 15/85 a \leq 60/40 en peso. Los métodos pueden incluir conformar las composiciones de mezcla madre en gránulos.

La descripción proporciona composiciones de mezclas madre preparadas mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento. Una composición de mezcla maestra preferida, por ejemplo, comprende el 50% en peso de carbonato de calcio con un tamaño de partícula de mediana de diámetro de 1,4 μm , un tamaño de partícula de corte superior d98 de 8,0 μm , con un 1,1% en peso de tratamiento superficial de ácido esteárico, en un 50% en peso de resina portadora de polietileno de alta densidad (HDPE) de 0,962 g/cm^3 de densidad y 6,5 dg/min de índice

de fluidez. Un nivel de tratamiento del 1,1% en peso de ácido esteárico significa el 1,1% en peso de ácido esteárico y el 98,9% en peso de carbonato de calcio.

5 La descripción proporciona además métodos para elaborar una película que comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3), en donde el método comprende combinar cualquiera de las composiciones de mezcla maestra descritas en el presente documento con cualquiera de las resinas base de poliolefina descritas en el presente documento. La composición de mezcla madre y la resina base puede estar cada una en forma de gránulos, que pueden combinarse en una razón deseada. Los gránulos combinados se funden y luego se extruyen o estiran en una película intermedia, que luego puede estirarse para formar una película final.

10 La selección de la resina portadora es crítica para determinar las propiedades físicas resultantes de la película, especialmente a niveles de carga de CaCO_3 mayores. Tal como se describe en la presente invención, es ventajoso usar una resina portadora que sea diferente de la resina base con el fin de obtener o bien mejores eficiencias de producción o bien calidad de la mezcla madre, y/o propiedades físicas deseadas de los productos extruidos resultantes. Las resinas portadoras preferidas son polietilenos de mayor índice de fluidez (peso molecular más bajo), que funcionan para mejorar las propiedades de barrera de MVTR. Una resina portadora preferida es una que tenga las propiedades de la resina B (véase la tabla 1, a continuación).

15 Una alternativa al uso de un sistema de mezcla madre de gránulos para liberar calcio es usar una resina totalmente formulada. En este caso, una resina estaría compuesta de la cantidad deseada de carbonato de calcio y se granularía. Luego, los gránulos se añadirían directamente a una extrusora para producir un material extruido del tipo deseado.

20 Los métodos de fabricación de películas pueden incluir la coextrusión de una capa pelicular que comprenda poliolefina y carbonato de calcio con una capa pelicular que comprenda uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA). Por ejemplo, una capa pelicular interna que comprende uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA) se coextruyen con una capa pelicular central que comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3) y una capa pelicular externa que comprende poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3).

25 La coextrusión como técnica de procesamiento de materiales poliméricos utiliza múltiples extrusoras para alimentar un bloque de troquelado para combinar múltiples corrientes de flujo de polímero antes de conformar la masa fundida combinada en un troquel. La ventaja de usar la coextrusión es la capacidad de formar estructuras bien unidas a partir de múltiples materiales de diferentes propiedades en una única etapa. El método de producción mediante coextrusión según esta descripción puede llevarse a cabo, por ejemplo, llevando dos o más clases de resinas de olefina, plastificadas por medio de dos o más extrusoras, a un troquel común y haciendo que entren en contacto dentro o en la apertura del troquel para formar así en la primera etapa una película con dos o más capas.

30 Preferiblemente, la película se procesa a una razón de soplado (BUR) de desde 1,6:1 hasta 2,2:1, más preferiblemente 1,6:1. Preferiblemente, la película se procesa a un calibre de 50,8-76,2 micrómetros (2,0-3,0 mil), más preferiblemente de 50,8-63,5 (2,0-2,5).

35 La invención proporciona películas elaboradas mediante cualquiera de los métodos descritos en el presente documento.

40 Las películas de carbonato de calcio-poliolefina preferidas de la presente invención tienen una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) reducida en comparación con la película en ausencia de CaCO_3 . Tal como se usa en este documento, la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) y la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) se usan de manera intercambiable. Preferiblemente, el MVTR se reduce en el 10-30% en comparación con el MVTR de la película en ausencia de CaCO_3 . Más preferiblemente, el MVTR se reduce en el 20-30% en comparación con el MVTR de la película en ausencia de CaCO_3 . Incluso más preferiblemente, el MVTR se reduce en el 25-30% en comparación con el MVTR de la película en ausencia de CaCO_3 .

45 Las películas pueden tener una tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de, por ejemplo, 0,838-0,906 g de vapor de agua-micrómetro/100 cm^2 (0,213-0,230 g de vapor de agua-mil/100 pulgadas²) de película/día, más preferiblemente 0,838 g de vapor de agua-micrómetro/100 cm^2 (0,213 g de vapor de agua-mil/100 pulgadas²) de película/día, a 37,5°C y 100% de humedad relativa. Tal como se usa en este documento para los valores de MVTR, el término "mil" se refiere al grosor de la película, donde 1 mil = 1/1.000 de una pulgada (25,4 micrómetros) de grosor de película.

50 La invención proporciona envases de múltiples capas que comprenden cualquiera de las películas descritas en el presente documento. Las películas son especialmente útiles en el envasado de alimentos, el envasado de alimentos para animales, el envasado de productos farmacéuticos y el envasado de otros materiales sensibles a la humedad. Los productos alimenticios pueden ser productos alimenticios secos, tales como cereales o galletas saladas. El MVTR reducido de las películas descritas en el presente documento ayuda a prevenir la entrada de vapor de humedad y, por lo tanto, evita que el contenido de los alimentos pase a estar empapado. El envasado pelicular permite que el material alimenticio se transporte en contenedores en una caja de cartón para exhibirlo en estantes y facilitar su manejo. Las películas permitirán una vida útil prolongada del producto en un embalaje rentable que satisfaga las múltiples

necesidades de rendimiento. Las películas descritas en el presente documento pueden servir como películas independientes, que no están laminadas a un soporte tal como un sustrato de cartón u otro soporte rígido.

La presente invención se ilustra en la siguiente sección de detalles experimentales, que se presenta para ayudar en la comprensión de la invención, y no debe interpretarse como que limita de ninguna manera el alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones que siguen a continuación.

Detalles experimentales

Perspectiva general

Para ilustrar las propiedades de una película de poliolefina que tiene un aditivo de carbonato de calcio, se comparó un estudio comparativo de una película de MMW-HDPE de 3 capas extruida con una de construcción similar que incorporaba el 20-30% en peso de carbonato de calcio en la construcción total de la película. El carbonato de calcio estaba contenido solo en las capas externa y central y no en la capa interna. El carbonato de calcio se incorporó como mezcla maestra de carbonato de calcio.

Se coextruyó una película de tres capas utilizando una resina base de MMW-HDPE (resina A en la tabla 1) que tenía una densidad de 0,962 g/cm³ y un índice de fluidez de 1,0 dg/min para las capas externa y central, con una capa interna de etileno-acetato de vinilo (EVA) (Dupont Evlax® 3169Z) con una densidad de 0,95 g/cm³, 1,5 dg/min de índice de fluidez y 18% en peso de comonomero de acetato de vinilo. El propósito de la capa de EVA interna es proporcionar un sellado potenciado permitiendo temperaturas de iniciación de sellado más bajas y un tiempo de permanencia de sellado más corto en el proceso de fabricación de bolsas.

La distribución de la capa de coextrusión consistió en el 30% de capa externa, el 55% de capa central y el 15% de capa de EVA interna en peso. La carga mineral total se dirigió al 25% en peso de carbonato de calcio en la mayoría de las películas (véase la tabla 4, a continuación); por lo tanto, fue necesario el 29,5% en peso de carbonato de calcio en las capas externa y central para componer la cantidad eficaz. En consecuencia, el sistema de alimentación de aditivo se dirigió al 58,8% en peso de concentrado de mezcla madre y el 41,2% en peso de MMW-HDPE (resina A en la tabla 1) para las extrusoras de capa externa y central para obtener el 29,5% necesario en estas capas respectivas para alcanzar la cantidad eficaz del 25% en peso en las películas.

Las películas resultantes se evaluaron por su rendimiento físico, incluyendo la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) utilizando un instrumento Mocon PERMATRAN-W® modelo 3/33. La comparación de las películas estándar sin carbonato de calcio a un calibre de 76,2 micrómetros (3,0 mil) extruidas en una razón de soplado de 1,6 frente a las películas extruidas a un calibre menor (63,5 micrómetros) (2,5 mil) usando el 25% en peso de carbonato de calcio extruidas en razones de soplado similares, dio como resultado mejoras en MVTR tal como se presenta a continuación.

Tener carbonato de calcio presente en la capa externa de la capa pelicular contribuye a un efecto de rugosidad superficial, lo que hace de manera eficaz que las películas sean más fáciles de manejar en los equipos de fabricación de bolsas de operaciones secundarias, y permite una capacidad de impresión y un registro de impresión más sencillos y mejorados. Además, esta modificación de la superficie mediante la adición de carbonato de calcio ha mostrado disminuir el coeficiente de fricción.

Aunque se hace una realización preferida con referencia a una película de poliolefina coextruida que tiene aproximadamente el 25% de carga en peso de carbonato de calcio, se reconoce que pueden utilizarse otros porcentajes relativos de carbonato de calcio en monocapa o diversas formas de construcción de múltiples capas. A modo de ejemplo, cambiar la distribución de la capa de construcción pelicular o la ubicación del carbonato de calcio (carbonato de calcio solo en la capa central) proporcionaría una estructura que tendría propiedades similares a la de la realización a modo de ejemplo expuesta.

Detalles del trabajo experimental

Mediciones del índice de fluidez, densidad y peso molecular: Se midió el índice de fluidez utilizando el método de la norma ASTM D1238-04, método de prueba estándar para velocidades de fluidez de termoplásticos mediante plastómetro de extrusión. Esta norma puede encontrarse en el Annual Book of ASTM Standards 2005, sección ocho - volumen de plásticos 8.01. Se midió la densidad utilizando el método de la norma ASTM D1501-03, método de prueba estándar para densidad de plásticos mediante la técnica de gradiente de densidad. Este estándar puede encontrarse en el Annual Book of ASTM Standards 2005, sección ocho - volumen de plásticos 8.01. El peso molecular se determinó utilizando un cromatógrafo de permeación en gel Waters. La bomba utilizada era una 150C hecha funcionar a un caudal de 1,00 ml/min en un volumen de inyección de 250 µL a 135°C. La muestra se preparó utilizando 12 mg de una muestra de polietileno disuelta en 4 ml de 1,2,4-triclorobenceno. Las columnas utilizadas eran Waters Styragel HT3, HT4, HT5 y HT6E. El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio Z (Mz) se calcularon tal como sigue.

El peso molecular promedio en número (Mn) es el peso total de todas las moléculas de polímero en una muestra, dividido entre el número total de moléculas de polímero en la muestra. Mn se expresa matemáticamente como

$$Mn = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} MiNi}{\sum_{i=1}^{\infty} Ni}$$

donde Ni es equivalente al número particular de moléculas en una masa molecular dada y Mi es el peso en moles de las moléculas respectivas.

El peso molecular promedio en peso (Mw) es el siguiente peso molecular más alto expresado matemáticamente como

$$Mw = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^2}{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi}$$

5

donde cada molécula contribuye a Mw en proporción al cuadrado de su masa respectiva.

El peso molecular promedio Z (Mz) es el siguiente peso molecular más alto con respecto a Mw y se expresa matemáticamente como

$$Mz = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^3}{\sum_{i=1}^{\infty} NiMi^2}$$

10 donde cada molécula contribuye a Mz en proporción al cubo de su masa respectiva.

Medición de la tasa de transmisión de vapor de humedad: La evaluación del rendimiento de la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) de las películas se realizó en un instrumento Mocon Permatran-W modelo 3/33. Las muestras se sometieron a prueba según la norma ASTM, método de prueba estándar F1249-05 para la tasa de transmisión de vapor de agua a través de película y láminas plásticas utilizando un sensor infrarrojo modulado, hecho funcionar a 37,8°C y 100% de humedad relativa. Esta norma puede encontrarse en el Annual Book of ASTM Standards 2005, volumen 15.09.

15

Medición de la distribución del tamaño de partícula: La evaluación de la distribución del tamaño de partícula (PSD) se realizó mediante una técnica de sedimentación de rayos X utilizando un instrumento Sedigraph 5100, según las normas ISO 13317-1 Principios generales y directrices, y 13317-3 Técnicas gravitacionales de rayos X. Las mediciones utilizando Sedigraph se realizaron en el modo de control de análisis de alta velocidad utilizando tubos Tygon flexibles de larga duración. Se prepararon muestras en un dispersante de hexametáfosfato de sodio al 0,2% en peso. Se evaluó una muestra de 5,0 gramos a 35°C utilizando una fuente/detector interno de rayos X de posición fija. Los diámetros de punto de inicio/final de la muestra miden 50-0,5 µm, respectivamente.

20

Equipo:

Extrusora Extrusión en instrumento Battenfeld Gloucester Co-ex, extrusora interna de 5,08 cm (2"), extrusora central de 8,89 cm (3,5") (media) y extrusora externa de 5,08 cm (2").

Razón de capa: A (interior)-30%, B (central)-55% y C (exterior)-15%

Tamiz: Malla de 20/80/20. Misma configuración de tamiz utilizada en las tres extrusoras

Troquel: Battenfeld Gloucester de 20,32 cm (8") c/ ranura de troquel de 2,032 mm (80 mil)

Anillo de aire: Egan Davis-Standard de doble labio

25 Resinas

Tabla 1. Resinas

Resina	Densidad	MI	Mn	Mw	Mz
Resina A	0,962	1,0	8799	82314	331501
Resina B	0,962	6,5			
Resina C	0,962	8,0	9132	62247	203165
Resina D	0,962	8,0			

ES 2 734 900 T3

Densidad en g/cm³, MI = índice de fluidez (dg/min), Mn = peso molecular promedio en número, Mw = peso molecular promedio en peso, Mz = peso molecular promedio z

La resina D contiene un auxiliar de procesamiento de polímero fluoroelastómero (un promotor de flujo) y mostró una mala respuesta con respecto a MVTR.

Minerales de carbonato de calcio:

Tabla 2. Minerales de carbonato de calcio

Tipo de carbonato de calcio (CC)	Descripción	Mediana de tamaño de partícula (µm)	Corte superior d98 (µm)	Área superficial (m ² /g)	Nivel de tratamiento
CCA	Molienda húmeda de mármol finamente dividido al 70% de sólidos en presencia de dispersante de poliacrilato de sodio y secado y tratado en la superficie	1,4	8	5,5	1,1% en peso 2 mg/m ²
CCB	Molienda húmeda de mármol finamente dividido en ausencia de dispersante al 20% de sólidos y secado y tratado en la superficie	2,0	10	3,3	0,8% en peso 2,4 mg/m ²

El corte superior d98 se refiere al diámetro promedio de las partículas de carbonato de calcio en el 98° percentil en masa. El nivel de tratamiento se refiere al tratamiento superficial de CaCO₃ con combinación de ácido esteárico/ácido palmítico.

5 Proceso:

Anillo de aire: Temperatura de enfriamiento 11,1-12,2°C (52-54°F) con 125,46 MPa (3,5 pulgadas de presión (psig)).

Línea congelada: Intervalo de altura – de 45,72 a 48,26 cm (de 18 a 19 pulgadas)

Velocidad de salida: Constante a 250 #/h.

Condiciones: Combinaciones de razón de soplado (BUR) y calibre (grosor medido en micrómetros/(mil))

Tabla 3. Condiciones de procesamiento

Condiciones	BUR	PLANO	Calibre
1	1,60		50,8 (2,00)
2			63,5 (2,50)
3	2,20		50,8 (2,00)
4			63,5 (2,50)
5	1,60		76,2 (3,00)
6	2,2		76,2 (3,00)

BUR = Razón de soplado.

Muestras:

Tabla 4. Muestras

Muestra	% en peso de CaCO ₃ objetivo en película	Mezcla madre de CaCO ₃ CaCO ₃ /Resina	Razón de mezcla madre Mineral/Resina
Control	0	-	-
Muestra A	20	CCA/Resina B	50/50
Muestra B	25	CCA/Resina B	50/50
Muestra C	30	CCA/Resina B	50/50
Muestra D	25	CCB/Resina C	50/50
Muestra E	25	CCA/Resina C	50/50
Muestra F	25	CCA/Resina D	60/40
Muestra g	25	CCA/Resina B	50/50
Muestra H	25	CCA/Resina B	75/25

La descripción de los tipos de resina y los tipos de carbonato de calcio (CC) en la mezcla madre se encuentran en las tablas 1 y 2, respectivamente.

5 Notas de prueba: Se extruyeron nueve muestras que incluían un control y cinco mezclas madre de carbonato de calcio diferentes en una línea de películas de soplado de coextrusión de Gloucester Battenfeld. A excepción de las muestras A y C, cada una de estas muestras se extruyeron en las cuatro condiciones diferentes (calibre 2,0 y 2,5, y una razón de soplado de 1,6 y 2,2). Las muestras A y C se procesaron en el calibre de 2,5 mil con la razón de soplado de 1,6 y 2,2, respectivamente. Las condiciones 5 y 6 (tabla 3) se usaron solo para los controles.

Resultados y discusión

10 El objetivo de la evaluación fue determinar qué conjunto de extrusión y combinaciones de material de concentrado de carbonato de calcio proporcionaron la mayor resistencia a la tasa de transmisión de vapor de humedad. Se demostró que una película construida a partir de resina A con el 25% en peso de carbonato de calcio incorporado mediante una mezcla maestra 50/50 de o bien resina B o bien C (tabla 1) con carbonato de calcio (CC) tipo A (tabla 2) proporcionó las mejores mejoras con respecto a MVTR cuando se procesó a la razón de soplado de 1,6 y calibre de 2,5 mil. La tabla 5A-C resume el rendimiento de película, que incluye la respuesta de tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR). Los códigos en la tabla 5A-C para las muestras y condiciones del proceso se encuentran en las tablas 3 y 4.

15 Las películas descritas en el presente documento proporcionan medios rentables, en comparación por ejemplo con el uso de películas metalizadas, para proporcionar películas con MVTR reducidas que pueden usarse para envasar productos sensibles a la humedad tales como alimentos secos.

Tabla 5A. Resultados de rendimiento de la película (continuación en las tablas 5B y 5C)

CONDICIÓN DE MUESTRA Y DE PROCESO	Carga de MB de CaCO ₃	Resina base para MB	Tipo de CaCO ₃ (CC)	CaCO ₃ en película	CaCO ₃ en película mediante ceniza	BUR	Calibre de película						
							Objetivo		Medido		Peso base		
							µm	mil	µm	mil	µm	mil	
Control	1			0	0,19	1,6	50,8	2	51,0	2,01	27,1	1,46	
Control	2			0	0,16	1,6	63,5	2,5	66,8	2,63	54,6	2,15	
Control	3			0	0,15	2,2	50,8	2	50,0	1,97	40,6	1,6	
Control	4			0	0,15	2,2	63,5	2,5	62,7	2,47	53,6	2,11	
Control	5			0	0,03	1,6	76,2	3	79,0	3,11	58,7	2,31	
Control	6			0	0,12	2,2	76,2	3	77,7	3,06	64,5	2,54	
A	2	50	B	CCA	20	20,20	1,6	63,5	2,5	65,3	2,57	67,8	2,67
A	4	50	B	CCA	20	19,45	2,2	63,5	2,5	62,4	2,46	63,8	2,51
B	1	50	B	CCA	25	24,19	1,6	50,8	2	49,8	1,96	53,6	2,11

ES 2 734 900 T3

B	2	50	B	CCA	25	23,70	1,6	63,5	2,5	61,7	2,43	70,4	2,77
B	3	50	B	CCA	25	25,70	2,2	50,8	2	51,6	2,03	57,4	2,26
B	4	50	B	CCA	25	24,43	2,2	63,5	2,5	62,2	2,45	70,9	2,79
C	2	50	B	CCA	30	28,52	1,6	63,5	2,5	65,5	2,58	72,9	2,87
C	4	50	B	CCA	30	28,62	2,2	63,5	2,5	65,3	2,57	70,6	2,78
D	1	50	C	CCB	25	26,58	1,6	50,8	2	51,3	2,02	55,4	2,18
D	2	50	C	CCB	25	25,20	1,6	63,5	2,5	65,0	2,56	68,6	2,7
D	3	50	C	CCB	25	24,71	2,2	50,8	2	51,6	2,03	55,1	2,17
D	4	50	C	CCB	25	25,64	2,2	63,5	2,5	64,3	2,53	69,8	2,75
E	1	50	C	CCA	25	23,90	1,6	50,8	2	51,8	2,04	55,6	2,19
E	2	50	C	CCA	25	24,23	1,6	63,5	2,5	65,3	2,57	69,1	2,72
E	3	50	C	CCA	25	23,83	2,2	50,8	2	51,8	2,04	56,1	2,21
E	4	50	C	CCA	25	24,28	2,2	63,5	2,5	63,8	2,51	66,0	2,6
F	1	60	D	CCA	25	21,60	1,6	50,8	2	50,5	1,99	56,6	2,23
F	2	60	D	CCA	25	21,78	1,6	63,5	2,5	64,5	2,54	71,1	2,8
F	3	60	D	CCA	25	26,27	2,2	50,8	2	50,0	1,97	55,9	2,2
F	4	60	D	CCA	25	23,98	2,2	63,5	2,5	62,5	2,46	66,8	2,63
G	1	50	B	CCA	25	25,62	1,6	50,8	2	48,5	1,91	56,6	2,23
G	2	50	B	CCA	25	27,20	1,6	63,5	2,5	61,0	2,4	72,4	2,85
G	3	50	B	CCA	25	24,70	2,2	50,8	2	49,0	1,93	56,9	2,24
G	4	50	B	CCA	25	26,02	2,2	63,5	2,5	64,8	2,55	72,6	2,86
H	1	75	B	CCA	25	22,82	1,6	50,8	2	50,0	1,97	48,5	1,91
H	2	75	B	CCA	25	26,70	1,6	63,5	2,5	64,0	2,52	71,9	2,83
H	3	75	B	CCA	25	25,24	2,2	50,8	2	52,6	2,07	55,6	2,19
H	4	75	B	CCA	25	30,25	2,2	63,5	2,5	64,5	2,54	71,9	2,83

Tabla 5B. Resultados de rendimiento de la película (continuación de la tabla 5A)

CONDICIÓN DE MUESTRA Y DE PROCESO		MVTR		nMVTR		nMVTR (2)		Efecto de CaCO ₃	Efecto de BUR
				Medido		Objetivo		nMVTR	nMVTR
		g/100cm ² /d	g/100in ² /d	g- µm/100cm ² /d	g-mil/100 in ² /d	g- µm/100cm ² /d	g-mil/100 in ² /d	% de mejora	% de mejora
Control	1	0,027	0,177	1,402	0,356	1,394	0,354		
Control	2	0,017	0,108	1,118	0,284	1,063	0,270		
Control	3	0,020	0,132	1,024	0,260	1,039	0,264		26,91
Control	4	0,015	0,097	0,945	0,240	0,957	0,243		8,45
Control	5	0,015	0,094	1,150	0,292	1,110	0,282		
Control	6	0,012	0,075	0,906	0,230	0,886	0,225		
A	2	0,016	0,1	1,012	0,257	0,984	0,250	9,52	
A	4	0,014	0,092	0,890	0,226	0,906	0,230	12,97	11,94
B	1	0,021	0,135	1,043	0,265	1,063	0,270	25,63	

ES 2 734 900 T3

B	2	0,014 0,091	0,870 0,221	0,898 0,228	22,15	
B	3	0,017 0,107	0,854 0,217	0,843 0,214	16,47	17,91
B	4	0,013 0,087	0,839 0,213	0,858 0,218	18,03	3,61
C	2	0,015 0,095	0,965 0,245	0,937 0,238	13,71	
C	4	0,015 0,097	0,980 0,249	0,957 0,243	4,13	-1,71
D	1	0,018 0,123	0,976 0,248	0,969 0,246	30,16	
D	2	0,014 0,095	0,957 0,243	0,937 0,238	14,38	
D	3	0,022 0,115	0,917 0,233	0,906 0,230	10,23	6,04
D	4	0,015 0,092	0,917 0,233	0,906 0,230	10,49	4,29
E	1	0,022 0,139	1,118 0,284	1,094 0,278	20,30	
E	2	0,015 0,096	0,972 0,247	0,945 0,240	13,14	
E	3	0,018 0,118	0,949 0,241	0,929 0,236	7,43	15,11
E	4	0,015 0,097	0,957 0,243	0,957 0,243	6,37	1,32
F	1	0,025 0,161	1,260 0,320	1,268 0,322	9,94	
F	2	0,018 0,115	1,150 0,292	1,134 0,288	-2,84	
F	3	0,021 0,134	1,039 0,264	1,055 0,268	-1,52	17,61
F	4	0,016 0,104	1,008 0,256	1,024 0,260	1,62	12,41
G	1	0,021 0,135	1,016 0,258	1,063 0,270	27,52	
G	2	0,015 0,095	0,898 0,228	0,937 0,238	19,73	
G	3	0,018 0,115	0,874 0,222	0,906 0,230	14,65	13,92
G	4	0,014 0,089	0,894 0,227	0,878 0,223	12,72	0,46
H	1	0,030 0,195	1,512 0,384	1,535 0,390	-7,98	
H	2	0,019 0,121	1,201 0,305	1,193 0,303	-7,35	
H	3	0,020 0,129	1,051 0,267	1,016 0,258	-2,69	30,49
H	4	0,014 0,091	0,909 0,231	0,898 0,228	11,11	24,20

Tabla 5C. Resultados de rendimiento de la película (continuación de las tablas 5A y 5B)

CONDICIÓN DE MUESTRA Y DE PROCESO		CaCO ₃ de 63,5 micrómetros (2,5 mil) que contiene película de HDPE frente a película de HDPE de 76,2 (3,0)	Mejora de nMVTR promedio	Mejora de nMVTR promedio
		nMVTR		
		% de mejora	% de mejora	% de mejora
Control	1			
Control	2			
Control	3			
Control	4			
Control	5			
Control	6			
A	2			11,24
A	4			
B	1		23,89	20,57
B	2	24,36		

B	3		17,25	
B	4	7,12		
C	2	16,16		8,92
C	4	-8,62		
D	1		22,27	
D	2	16,81		16,31
D	3		10,36	
D	4	-1,42		
E	1		16,72	
E	2	15,61		11,81
E	3		6,90	
E	4	-6:09		
F	1		3,55	
F	2	0,08		1,80
F	3		0,05	
F	4	-11,48		
G	1		23,63	
G	2	22,01		18,66
G	3		13,69	
G	4	1,11		
H	1		-7,66	
H	2	-4,30		-1,73
H	3		4,21	
H	4	-0,71		

5 Notas a la tabla 5B: "MVTR" es la MVTR bruta. "nMVTR" es la MVTR corregida utilizando un calibre medido. "nMVTR (2)" es la MVTR corregida utilizando un calibre objetivo. "Efecto de CaCO₃" muestra la mejora en MVTR (calibre medido corregido) frente a película de control al mismo calibre y orientación de película (BUR). "Efecto de BUR" muestra la mejora en MVTR resultante de BUR en calibre y carga de CaCO₃ equivalente. Un número positivo indica una mejora (es decir, MVTR reducida); un número negativo indica una deficiencia.

10 Notas a la tabla 5C: La comparación en la columna 3 es entre una película de 63,5 micrómetros (2,5 mil) que contiene CaCO₃ frente a un HDPE de 76,2 micrómetros (3,0 mil) puro a BUR equivalente. La "mejora de nMVTR promedio" en la columna 4 es la mejora promedio en MVTR de muestras que contienen CaCO₃ frente a control a un BUR dado. La "mejora de nMVTR promedio" en la columna 5 es la mejora promedio en nMVTR de muestras que contienen CaCO₃ frente a control a lo largo de tanto calibres como BUR utilizados. Un número positivo indica una mejora (es decir, MVTR reducida); un número negativo indica una deficiencia.

Referencias

- Publicación internacional PCT n.º WO 02/10275 A2, publicada el 7 de febrero de 2002, Eastman Chemical Company.
- 15 Publicación internacional PCT n.º WO 03/020513 A1, publicada el 13 de marzo de 2003, Kimberly-Clark Worldwide, Inc.
- Publicación internacional PCT n.º WO 03/031134 A1, publicada el 17 de abril de 2003, Imerys Minerals Limited.
- Publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2004/0105942 A1, publicada el 3 de junio de 2004.
- Patente estadounidense n.º 4.183.893, expedida el 15 de enero de 1980.
- 20 Patente estadounidense n.º 4.870.122, expedida el 26 de septiembre de 1989.
- Patente estadounidense n.º 6.391.411 B1, expedida el 21 de mayo de 2002.

REIVINDICACIONES

1. Una película de múltiples capas que comprende:
 - a) al menos una primera capa que comprende uno o más de etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acetato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA), y
 - 5 b) al menos una segunda capa que comprende, portador de poliolefina y carbonato de calcio (CaCO_3) mezclado con la resina;
en donde el CaCO_3 y la resina portadora de poliolefina están presentes en una proporción de 15/85 a 50/50 en peso;
10 en donde CaCO_3 está presente en la película de múltiples capas en una concentración total del 20%-35% en peso.
2. La película de múltiples capas según la reivindicación 1, en donde la resina portadora de poliolefina tiene un índice de fluidez de 4-10 dg/min.
3. La película de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el CaCO_3 se ha tratado con un agente de tratamiento superficial a un nivel de tratamiento del 0,3-2,3% en peso, preferiblemente del 0,8-1,1% en peso, y más preferiblemente del 1,1% en peso, y en donde el agente de tratamiento superficial es opcionalmente uno o más ácidos grasos que tienen de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente es uno o más de ácido araquídico, ácido behénico, ácido cáprico, ácido cerótico, ácido isoesteárico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido montánico, ácido palmítico y ácido esteárico, y más preferiblemente comprende ácido esteárico.
- 15 4. La película de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la resina portadora es un polietileno de alta densidad de peso molecular medio (MMW-HDPE).
- 20 5. La película de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la concentración de carbonato de calcio (CaCO_3) en la película es del 20%-30%, y preferiblemente es el 25%.
6. La película de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resina portadora de poliolefina tiene un índice de fluidez de 6,5-8,0 dg/min, y preferiblemente de 6,5 dg/min.
- 25 7. Una película de múltiples capas de envasado que comprende la película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la película de envasado es preferiblemente para materiales sensibles a la humedad tales como película de envasado alimentario, una película de envasado de alimento para animales o una película de envasado de productos farmacéuticos, y más preferiblemente es para productos alimenticios secos tales como cereales o galletas saladas.