



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 197 929**

51 Int. Cl.:
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **96106511 .7**

96 Fecha de presentación : **25.04.1996**

97 Número de publicación de la solicitud: **0739713**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.10.1996**

54 Título: **Lámina multicapa no de PVC.**

30 Prioridad: **26.04.1995 DE 195 15 254**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.01.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **15.10.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **15.10.2009**

73 Titular/es: **Fresenius AG.**
Else-Kroner-Strasse 1
61352 Bad Homburg v.d.H., DE

72 Inventor/es: **Heilmann, Klaus;**
Nicola, Thomas y
Kreischer, Thomas

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 197 929 T5

ES 2 197 929 T5

DESCRIPCIÓN

Lámina multicapa no de PVC.

5 La invención se refiere a una lámina multicapa no de PVC que presenta una capa exterior, al menos una capa central, una capa de soporte, así como dado el caso una capa de sellado, estando todas las capas esencialmente libres de PVC y conteniendo preferentemente como componentes esenciales homopolímeros de poliolefina y/o copolímeros de poliolefina. La invención se refiere además a un procedimiento para fabricar la lámina multicapa, así como a su utilización.

10 Las láminas multicapa tienen un amplio campo de aplicación desde hace muchos años. Así se utilizan por ejemplo láminas multicapa en la industria alimenticia para empaquetar alimentos. Pero también en el campo de la medicina encuentran aplicación las láminas multicapa desde hace mucho tiempo, por ejemplo para la fabricación de bolsas medicinales.

15 Las láminas multicapa para estas bolsas se fabricaban hasta ahora en la mayoría de los casos de cloruro de polivinilo (PVC). No obstante, la utilización de cloruro de polivinilo presenta algunos inconvenientes. Así, por un lado existe el peligro de que los plastificantes contenidos en la lámina de PVC se liberen y -en el caso de la utilización de las láminas para bolsas medicinales- por ejemplo se difundan en la solución medicinal allí contenida. Además, resulta el problema de que al sellar con el calor se forme ácido clorhídrico. Además, el PVC tiende a la absorción de medicamentos en soluciones de infusión.

Debido a estos inconvenientes, se utilizan cada vez más otros materiales para láminas multicapa.

25 Respecto al correspondiente estado de la técnica, citamos la

EP-A-0 179 639 = D1

EP-A-0 474 376 = D2 y la

30 US-A-4,643,926 = D3.

35 Así, en el documento EP-A-0 179 639 se describe una lámina multicapa que por ejemplo presenta dos capas exteriores y una capa interior, siendo las capas exteriores respectivas mezclas de al menos un polímero a base de propileno y al menos un polietileno lineal de baja densidad (LDPE, Low Density Polyethylen), y conteniendo la capa interior al menos un polímero que presenta una elevada barrera al gas. Como polímero con una elevada barrera al gas se utiliza por ejemplo un copolímero de alcohol de vinilo de etileno (EVOH).

40 En las láminas multicapa conocidas por la D1, es un inconveniente que debido al contenido en LDPE en la mezcla de la capa exterior puede llegarse a una falta de estabilidad con la temperatura bajo las condiciones de un tratamiento de esterilización. Además, hay que partir de que la lámina conocida por la D1 con una capa intermedia como barrera al gas (es decir, E > 2000) tiene una insuficiente resistencia a los golpes.

45 En la D2 se da a conocer una lámina multicapa con un total de 5 a 7 capas. Esta lámina multicapa presenta una capa interior así como dos capas exteriores. Entre las capas exteriores y la capa interior pueden estar dispuestas en cada caso entre una y dos capas adicionales. La capa interior presenta una mezcla de a) un homopolímero de propileno o bien copolímero y b) un copolímero de etileno o polibuteno. Ambas capas exteriores son sellables y contienen un plastificante. Como material para las capas exteriores se utilizan entre otros copolímeros de estirobutadieno. En la lámina multicapa según la D2 existe por un lado una estructura simétrica, con dos capas de sellado. Por otro lado, se necesita para ambos copolímeros de estirobutadieno un plastificante y además las capas exteriores de la lámina no tienen según D2 ningún punto definido de reblandecimiento. Además, según D2 falta una capa que actúe como capa de soporte. En total, presenta la lámina de D2 así una estructura más bien desfavorable, que puede dar lugar ante todo 1) a una mala transparencia, 2) a un pegado de las capas exteriores, por ejemplo con una bolsa medicinal bajo condiciones de esterilización, 3) a un proceso de sellado, que debido a la estructura simétrica, es claramente de configuración costosa, 4) a una absorción insuficiente de fuerzas a 121°C por parte de la lámina y finalmente 5) a problemas de eliminación de residuos debido a la composición del material.

55 Una lámina multicapa se da a conocer igualmente en el documento US-A-4,643,926. Las láminas de capas de la D3 presentan aquí una capa de sellado de copolímero de etilenpropileno, copolímero de etilenpropileno modificado o bien copoliéster flexible, una o varias capas interiores que incluyen materiales polímeros elásticos y una capa exterior de copolímero de etilenpropileno o de un copoliéster flexible.

65 Las capas de láminas interiores (capa central o capas interiores) no tienen entonces una capa de soporte, de manera que la capa o capas interiores o centrales de la lámina multicapa fluyen durante el sellado. Adicionalmente, y según el estado actual de conocimientos, para las combinaciones de materiales dadas a conocer para las capas, es necesaria la presencia de al menos una capa que confiera adherencia. Al respecto, puede tratarse por ejemplo de un copolímero de metacrilato de etileno (EMA) o bien de un copolímero de vinilacetato de etileno (EVA), que a su vez da lugar, de manera inconveniente, a que la lámina sin reticulación por irradiación no pueda esterilizarse al calor. En definitiva,

ES 2 197 929 T5

la elección del material dada a conocer según la D3 permite también suponer que puede llegarse a problemas de eliminación de residuos con las láminas ya usadas.

Además, se conoce por el documento EP-A-0 564 206 un recipiente que presenta una estructura multicapa. Desde luego este recipiente no presenta capa alguna de polímeros, cuya temperatura de reblandecimiento según Vicat es inferior a 70°C.

La publicación DE-A-39 23 464 describe láminas compuestas que se contraen con el calor. Puesto que estas láminas se contraen durante una esterilización por el calor, no son adecuadas para la fabricación de bolsas medicinales multicámara.

Por el documento US-A-4,778,697 se conocen láminas multicapa que contienen polipropileno o bien polietileno, así como otros componentes que aportan elasticidad. Aquí no se da a conocer ninguna capa de polímeros cuya temperatura de reblandecimiento según Vicat es inferior a 70°C.

La publicación EP-A-0 282 282 da a conocer láminas multicapa que se contraen con el calor, cuya capa central presenta una temperatura de reblandecimiento en la gama de 80°C a 115°C. Una lámina de este tipo no es adecuada para la fabricación de bolsas medicinales multicámara.

A la vista del estado de la técnica aquí mostrado y de los inconvenientes que implica este estado de la técnica, era por consiguiente tarea de la invención poner a disposición una lámina resistente a los golpes, esterilizable al calor, flexible y lo más transparente posible, que ha de estar libre de PVC y plastificantes, estar compuesta lo más posible por materiales con bastante facilidad de eliminación y que además permita la fabricación de bolsas o bolsas medicinales multicámara y similares, y que por lo tanto también presente ante todo una elevada resistencia a los golpes incluso tras un tratamiento de esterilización.

La tarea de la invención es también indicar un procedimiento para fabricar una tal lámina multicapa, así como la utilización de la lámina.

Las tareas antes citadas, así como otras no indicadas más en detalle, se solucionan mediante una lámina multicapa no de PVC del tipo mencionado al principio con las características de la parte caracterizadora de la reivindicación 1. Formas constructivas ventajosas son objeto de las reivindicaciones subordinadas que se refieren a la reivindicación 1, mientras la reivindicación 13 indica una solución al problema básico de la invención en cuanto al procedimiento. La utilización de las láminas multicapa no de PVC correspondientes a la invención, se pone bajo protección en las reivindicaciones 15 y 16.

Debido a que en una lámina multicapa (1) libre de PVC, esterilizable al calor al menos a 121°C, que presenta una capa exterior (2), una capa de soporte (4), así como al menos una capa central (3) dispuesta entre ellas, la capa exterior (2) y la capa de soporte (4) funden a temperaturas por encima de 121°C y presentan polímeros cuyas temperaturas de reblandecimiento según Vicat VST/A/50 según ASTM D1525 se encuentran por encima de 121°C y al menos una capa central (3) está compuesta por copolímero de polietileno, siendo el copolímero de polietileno una poliolefina, copolímero de polipropileno, homopolímero o copolímero de polipropileno, con en cada caso $\rho < 0,9 \text{ g/cm}^3$, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de bloque estirolo-etileno/butileno-estirolo, copolímero de bloque estirolo-etileno/propileno-estirolo, SIS, poliisobutileno (PIB) y/o mezclas de los polímeros citados entre sí o con polipropileno ($\rho > 0,9 \text{ g/cm}^3$) y/o polietileno, cuyos puntos de reblandecimiento según Vicat VST/A/50 se encuentran por debajo de 70°C según ASTM D1525, se logra poner a disposición una lámina multicapa excelentemente adecuada para aplicaciones en el sector medicinal, ante todo para el contacto con soluciones medicinales o líquidos corporales, que por lo demás puede someterse a autoclave, es flexible y ópticamente clara. Además, las láminas correspondientes a la invención no son permeables o sólo lo son muy poco al vapor de agua y finalmente dispone la lámina multicapa libre de PVC correspondiente a la invención de propiedades sobresalientes relativas a la soldadura y al sellado, lo que pone de relieve su adecuación para fabricar bolsas medicinales. Además, presenta la misma una elevada resistencia a los golpes para absorber energía en cargas por choque sin destrucción.

Según la invención, dispone en consecuencia una lámina multicapa no de PVC esencialmente de al menos tres capas, todas las cuales cumplen determinadas funciones. El núcleo de la estructura multicapa correspondiente a la invención es aquí una capa dispuesta en el interior que mucho más arriba en el texto se ha denominado también capa central, que confiere a la lámina terminada una elevada flexibilidad. Según su función, la capa central puede ser denominada también capa de flexibilidad. La capa central, de las que al menos existe una, según la invención, queda delimitada en el marco de la invención necesariamente por dos capas contiguas, es decir, a cada lado al menos una, y está dispuesta así entre dos capas exteriores.

La temperatura de reblandecimiento se determina para los materiales polímeros y de plástico de la invención según Vicat VST/A/50, es decir, se define como aquella temperatura en la que en una muestra de plástico progresivamente calentada penetra a una profundidad de 1 mm una espiga de acero definida de 1 mm² cargada según el método A con 10 N (antiguo: DIN 53460, nuevo: norma DIN-ISO 306, ASTM D1525). La temperatura de reblandecimiento es usualmente bastante inferior a aquella temperatura en la cual la sustancia polímera alcanzaría por completo un estado casi fluido. Así, durante el calentamiento de polímeros parcialmente cristalinos utilizados según la invención, se llega a un fluir incipiente de las zonas amorfas, mientras que las zonas cristalinas mantienen la estructura.

ES 2 197 929 T5

Al respecto, hay que partir de que por lo general mediante los polímeros con temperaturas de reblandecimiento de menos de unos 70°C se le confiere a la capa central, en cuanto a su comportamiento en fusión, la propiedad de que la misma funde a temperaturas < 121°C. Aquí no ha de entenderse bajo fusión que la capa central pase por completo a un estado de agregación líquido, tratándose más bien aquí esencialmente de un gelificado de la capa central a temperaturas de alrededor de 121°C, permaneciendo suficientes zonas de la capa central en estado de agregado sólido y provocando una estabilidad residual de forma con una flexibilidad sobresaliente de toda la lámina.

Las capas que delimitan la capa central, que son la capa exterior y la capa de soporte, pueden ser diferentes o iguales. No obstante, es esencial en el marco de la invención que las mismas presenten polímeros cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentren por encima de 121°C, con lo que se confiere a la correspondiente capa, por lo general, en cuanto a sus características de fusión, un comportamiento que puede considerarse como de elevada temperatura de fusión, es decir, en el sentido de la invención, como fusión a temperaturas de > 121°C. En cuanto a su función, sirven ambas capas según la invención para el soporte y la estabilización de la capa central interior.

Aún cuando mediante la combinación de 3 capas (capa soporte, capa central y capa exterior) ya resulta una lámina multicapa no de PVC con elevado valor de utilización, en un perfeccionamiento correspondiente a la invención puede presentar la capa central al menos 2 capas con baja temperatura de reblandecimiento, conteniendo las capas con bajas temperaturas de reblandecimiento polímeros, cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentran por debajo de unos 70°C. Éstas están separadas por una capa con elevada temperatura de reblandecimiento, que contiene polímeros, cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentran por encima de unos 121°C, estando dispuestas alternadamente en cada caso las capas de baja y alta temperatura de reblandecimiento. Es decir, la capa central interior puede estar estructurada en varias capas de soporte y centrales, de manera que la lámina multicapa no de PVC de la invención tiene al menos tres estratos, pero puede tener también 5, 7, etc estratos. Mediante esta multiplicidad de estratos de la capa central, no nos desviamos de la idea básica de la invención, sino que más bien mejora claramente la flexibilidad de toda la lámina mediante la estructuración de la capa central en el conjunto de la estructura general. Al respecto, en la estructura de 5 ó 7 estratos, las tres o bien cinco capas internas pueden presentar por ejemplo dos o tres capas con polímeros, que confieren a las capas que las contienen en total una temperatura de reblandecimiento de < 121°C, mientras en el primer caso entre ambas capas centrales está dispuesta una capa con uno o varios polímeros con temperaturas de reblandecimiento de > 121°C y en el segundo caso dos de tales capas para el soporte entre las tres capas centrales.

En cada uno de los casos se garantiza por lo tanto que una capa central siempre tiene capas contiguas cuya temperatura de reblandecimiento es > 121°C o bien que contienen polímeros con una temperatura de reblandecimiento según Vicat de > 121°C (VST/A/50(10 N)).

El espesor de las diferentes capas de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención no es en sí especialmente crítico. No obstante, en el marco de la invención es preferible que la capa intermedia tenga un espesor de al menos 90 µm y la capa exterior así como la capa de soporte en cada caso 10-20 µm. Pese a su espesor relativamente pequeño, permiten así la capa exterior y la capa de soporte, debido a sus propiedades de soporte, de manera especialmente ventajosa que, debido a la elevada capacidad de fluencia de la capa central con la acción del calor, se impida ampliamente una deformación de la capa central relativamente flexible y gruesa.

Cuando la lámina multicapa de estructura básica de 3 estratos pasa a una estructura de 5 o bien 7 estratos, pueden mantenerse para los diferentes estratos básicamente los valores citados para la estructura de 3 estratos. No obstante, es igualmente posible y a veces preferible realizar el espesor de las distintas capas que participan en la estructura de la capa central correspondientemente más delgado, para mantener el espesor total de las 3 ó 5 “capas centrales” aproximadamente en la gama de unos 100 µm.

En otro perfeccionamiento conveniente, la lámina multicapa no de PVC presenta según la invención adicionalmente una capa de sellado. Ésta está dispuesta como capa más externa, preferentemente sobre la capa soporte externa. De esta forma y de manera ventajosa es posible en esta cara la soldadura de la lámina multicapa de la invención. Para la capa de sellado se utilizan en general polímeros que son compatibles con la solución, ya que para una bolsa fabricada a partir de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, tras fabricar la bolsa, la capa de sellado se encuentra en la zona interior. Además, los polímeros han de ser muy propicios al sellado, para que se pueda generar un cordón de soldadura bueno y resistente. Entonces se realiza por tanto una estructura de 4, 6, 8, etc. estratos, resultando una lámina asimétrica.

En una forma constructiva preferente, la capa de sellado presenta polímeros, cuya temperatura de reblandecimiento se encuentra por debajo de las temperaturas de reblandecimiento de la capa exterior, de la capa de soporte así como de la capa, de las que al menos existe una, con elevada temperatura de reblandecimiento, que está dispuesta entre “dos capas centrales”. De manera conveniente, la capa de sellado tiene un espesor de 15 a 30 µm. A la vez, es ventajoso para la invención que el material de plástico de la capa de sellado presente una temperatura de reblandecimiento > 121°C. Al respecto, hay que tener en cuenta ante todo que la capa de sellado puede presentar perfectamente un porcentaje de caucho para alcanzar las propiedades deseadas. La capa de sellado se modifica preferentemente mediante al menos un 15% de caucho sintético de manera que se hace resistente a los golpes. En cualquier caso es no obstante ventajoso que el material de plástico para la capa de sellado esté elegido de tal manera que el material de la capa permanezca estable en cuanto a forma bajo las condiciones de la esterilización al vapor, es decir, a aprox. 121°C.

ES 2 197 929 T5

Tal como ya se ha mencionado al principio, se orienta la elección de los materiales para todas las capas de una lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención esencialmente a las temperaturas de reblandecimiento de los polímeros contenidos en las capas individuales formadas por materiales de plástico.

5 Haremos aquí la observación de que para la invención se entienden bajo “material plástico” tales materiales cuyos componentes esenciales están integrados por compuestos macromoleculares orgánicos, pudiendo denominarse también polímeros los materiales de plástico, a los cuales pertenecen en particular los homopolímeros, al igual que los copolímeros (polímeros de bloque y/o del corcho, estadísticos), así como mezclas (blends) de los citados materiales.

10 Junto a las temperaturas de reblandecimiento de los polímeros y con ellos de los materiales de plástico de las diferentes capas, juega también un papel importante para la invención la compatibilidad con el medio ambiente de los materiales que se utilizan para las diferentes capas.

15 Así materiales antes utilizados, como principalmente PVC, se veían afectados por múltiples inconvenientes debido a la problemática del medio ambiente (HCl, dioxina, furano), de la liberación de los plastificantes añadidos y de la falta de capacidad de reciclado.

20 Una forma constructiva muy especialmente preferente de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, se caracteriza porque todas las capas que participan en la estructura de la lámina contienen como componentes esenciales homopolímeros de poliolefina y/o copolímeros de poliolefina, que están combinados α -olefínicamente. Utilizando tales materiales, se logra mediante la invención una lámina multicapa completamente apta para fines medicinales y no obstante es absolutamente tolerable por el medio ambiente, ya que es susceptible de reciclaje.

25 Mientras las láminas de poliolefina conocidas no cumplían en cuanto a su flexibilidad o claridad las exigencias vigentes, todos estos criterios se cumplen en el marco de la invención.

30 Entre los materiales utilizables para la capa exterior, han de citarse los polímeros o bien mezclas de polímeros usuales para el especialista cuya temperatura de reblandecimiento es superior a la de los polímeros o mezclas de polímeros de las otras capas o bien es igual a la temperatura de reblandecimiento de los polímeros o mezclas de polímeros de la capa o capas de soporte.

35 A estos pertenecen preferentemente los homopolímeros de polipropileno, copolímeros de bloque de polipropileno, copolímeros aleatorios de polipropileno con contenido de etileno bajo a medio y/o polietileno de alta densidad (HDPE). Son especialmente preferentes los copolímeros aleatorios de polipropileno. Los citados polímeros pueden utilizarse solos o bien en forma de mezclas (las llamadas blends).

40 Para la capa central o la capa con baja temperatura de reblandecimiento de las capas centrales, capa de las cuales al menos existe una, se utilizan ante todo copolímeros de polietileno, homopolímeros de polipropileno o copolímeros con $\rho < 0,9 \text{ g/cm}^3$, polietilenos de baja densidad (LDPE), copolímeros de bloque de estirotileno/butilenestírol, copolímeros de bloque de estirotileno/propilenestírol, SIS (estírol-isopreno-estírol), poliisobutileno (PIBs) y/o mezclas de los polímeros citados con polipropileno con $\rho > 0,9 \text{ g/cm}^3$ y/o polietileno.

45 La capa soporte y/o la capa con elevada temperatura de reblandecimiento, de las que al menos existe una, están compuestas ventajosamente por un homopolímero de polipropileno, un copolímero de polipropileno, un polietileno de alta densidad (HDPE) o bien un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y/o mezclas de los citados polímeros.

50 Para la capa de sellado se utilizan ante todo materiales como copolímeros de polipropileno, polietilenos de alta densidad (HDPEs), polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) y/o mezclas de los citados polímeros con un copolímero de bloque de estirotileno/butilenestírol, un copolímero de bloque de estirotileno/propilenestírol, SIS (copolímeros de bloque de estírol-isopreno-estírol) y/o un copolímero de α -olefina, preferentemente a partir de una mezcla de un copolímero aleatorio de polipropileno y un caucho sintético.

55 Los materiales polímeros para las diferentes capas son, tal como ya se ha indicado, preferentemente poliolefinas. Al respecto, la lámina multicapa correspondiente a la invención se caracteriza de manera muy especialmente preferente porque puede estar libre de lubricantes, plastificantes, antibloqueantes, antiestáticos, así como de otros materiales de relleno. Al respecto, hay que resaltar especialmente que puede partirse básicamente de que entre las diferentes capas de los diversos materiales hay una adherencia suficiente. La adherencia entre las capas puede no obstante aumentarse de manera ventajosa haciendo que las diferentes capas presenten adicionalmente hasta un 70% en peso, referido al 100% de su composición, de aquellos materiales de plástico que sirven para configurar una o ambas capas contiguas de la lámina multicapa no de PVC.

60 Mediante esta “transmisión de material” o bien sustitución de material, aumenta claramente la compatibilidad de las capas conformadas entre sí para formar una lámina, sin cuestionar las demás propiedades. Especialmente mediante esta “mezcla” se logra generar una buena unión de las capas entre sí, sin que sea necesario un agente adhesivo.

65 La lámina multicapa no de PVC de la invención puede estar configurada básicamente según el procedimiento de conformación usual al especialista. En el marco de la invención, se prefiere la ejecución como lámina (soplada) plana o de tubo flexible.

ES 2 197 929 T5

El objeto de la invención es también un procedimiento para fabricar la lámina multicapa no de PVC que se caracteriza porque las diferentes capas se coextrusionan una con otra para obtener la lámina multicapa no de PVC. Al respecto, es importante para la invención que se logre mediante la coextrusión de varias capas entre sí reunir varias propiedades deseadas en una lámina, para aumentar así la calidad del producto obtenido.

Para ello, ofrece precisamente el procedimiento de coextrusión la posibilidad de poner a disposición una lámina multicapa confeccionada a medida, mediante la elección adecuada de los ingredientes de la extrusión, lámina que de manera única permite renunciar a cualquier adición de agentes adhesivos y no obstante influir sobre las propiedades exigidas y adicionalmente sobre otras propiedades importantes, como permeabilidad al gas y al vapor de agua, resistencia del material, soldabilidad, transparencia y resistencia a la temperatura.

La coextrusión de materiales de las capas correspondientes a la invención es ciertamente conocida en su base, pero no obstante no es predecible sin más, en base a experiencias precedentes, la realización con éxito de una lámina multicapa tan compleja como la correspondiente a la invención. En este sentido, el éxito correspondiente a la invención resultó sorprendente, ya que se había visto siempre en la práctica que incluso con la ayuda de propiedades tabuladas de polímeros, por ejemplo datos referentes a la adherencia del conjunto, el empleo de tales materiales no lleva necesariamente al éxito. Es decir, la solución a una tarea propuesta no es posible básicamente sin más mediante la simple elección de materiales conocidos para una lámina multicapa de coextrusión.

Además, en el procedimiento correspondiente a la invención es posible que la lámina se reelabore por los sistemas usuales tras el conformado propiamente dicho. Así, por ejemplo, la misma puede ser estirada. Preferentemente, no obstante, se somete tras el conformado a un enfriamiento de choque con agua. De esta manera se logra un compuesto óptimo con elevada flexibilidad y suficiente resistencia, pero sobre todo, debido al enfriamiento de choque de la lámina, mejora la transparencia de la lámina, porque la cristalización de los polímeros que componen la estructura de la lámina se impide cuando el enfriamiento es lento. Esto da lugar a un bajo grado de cristalinidad y con ello a una elevada transparencia y resistencia.

La lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención es apropiada de manera destacada para su utilización en el campo de la medicina. Los materiales de las diferentes capas de la lámina multicapa están elegidos de tal manera que la lámina es translúcida y flexible, pero en particular también esterilizable al calor, fundible y sellable. Se evita la utilización de PVC, que siempre contiene una proporción de plastificantes e igualmente tampoco se necesita un agente adhesivo, que dado el caso podría difundirse a través de las capas del material plástico, lo que es especialmente no deseable en su utilización en el campo de la medicina.

Debido a sus propiedades excelentes del material y de funcionamiento, se utiliza la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención de manera especialmente ventajosa para la fabricación de bolsas medicinales o bolsas medicinales multicámara.

A continuación se describe la invención más en detalle con referencia a las figuras adjuntas.

En las figuras se muestra:

figura 1 una sección esquemática a través de una primera forma constructiva de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención con capa de sellado,

figura 2 una sección esquemática a través de una segunda forma constructiva de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, habiéndose representado para simplificar sólo la estructura de la capa 3 de la figura 1, permaneciendo por lo demás invariable la estructura,

figura 3 una sección esquemática a través de una tercera forma constructiva de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, habiéndose eliminado también aquí para simplificar las capas exterior, de soporte y de sellado de la figura 1; y

figura 4 una sección esquemática a través de una cuarta forma constructiva de la lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, habiéndose representado también aquí a su vez sólo la capa central 3 correspondiente a la figura 1 ampliada, habiéndose eliminado la capa exterior, así como las capas de soporte y de sellado para simplificar.

En la figura 1 se representa una primera forma constructiva de una lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención en sección. La lámina se fabricó mediante coextrusión, y se reconocen en total cuatro capas 2, 3, 4 y 5. La capa 2 es la capa exterior, la capa 3 es la capa central, la capa 4 es una capa de soporte y la capa 5 es una capa de sellado.

La capa central 3 puede estar dividida en el marco de la invención en varias capas 6 y 7. Esto puede verse mejor en las figuras 2-4, que representan a escala ampliada respecto la figura 1 la capa central, eliminando las capas 2, 4 y 5. Las capas 4 y 7 pueden tener la misma estructura polímera.

La capa exterior 2 está compuesta usualmente por un polímero o una mezcla de polímeros cuyo punto de fusión es más elevado que el punto de fusión de los polímeros o mezclas de polímeros de las otras capas o bien es igual al punto

ES 2 197 929 T5

de fusión del polímero o mezcla de polímeros de la capa de soporte 4. El polímero o la mezcla de polímeros de la capa exterior 2 se rige por lo general por la temperatura de soldadura de la capa de sellado 5, de manera que cuando existe contacto de la capa exterior con la herramienta de soldadura, tiene lugar la soldadura o pegado de la capa exterior 2.

5

La capa intermedia 3 es preferentemente una capa blanda o flexible, que tiene un punto de reblandecimiento o bien un punto de reblandecimiento de los componentes inferior a la temperatura de esterilización de 121°C y que puede estar dividida mediante una o varias capas 7 en capas iguales o bien diferentes 6. Las capas 7 están compuestas por polímeros o contienen polímeros cuyos puntos de fusión se encuentran claramente por encima de los 121°C. Durante la esterilización las capas 7 forman con la capa exterior 2 y la capa de soporte 4 una matriz, que impide la fluencia de las capas 6. Las capas 6, 7 y 4 pueden tener igualmente propiedades que favorecen la unión con la capa contigua.

10

La capa de soporte 4 cumple con la tarea de ser una barrera a la fluencia durante el proceso de soldadura. Está compuesta usualmente por polímeros o mezclas de polímeros con un punto de reblandecimiento superior al correspondiente a la temperatura de soldadura.

15

La capa de sellado 5 está compuesta usualmente por un polímero o mezclas de polímeros propicios al sellado, que son adecuados en consecuencia para el contacto con alimentos, soluciones enterales o parenterales.

20 *Resultados de los ensayos de prueba*

A) Una lámina correspondiente a la invención a modo de ejemplo puede realizarse, entre otros, mediante elección y coextrusión de los siguientes materiales con las siguientes características:

25

a) Capa exterior 2

Novolen 1302 L (homopolímero de polipropileno atáctico con un Vicat A de 138°C), Novolen 1102 H (homopolímero de polipropileno isotáctico con un Vicat A de 154°C), PP 23 M 10 cs 259 (copolímero aleatorio de polipropileno con un Vicat A de 135°C);

30

b) Capa central 3

Teamex 1000 F (VLDPE con Vicat A = 66°C),

35

Exxact 4024 (copolímero de polietileno con Vicat A = 70°C),

Adflex 7029 XCP (copolímero de polipropileno con Vicat A = 55°C)

c) Capa de soporte 4 como a)

40

d) Capa de sellado 5

Novolen 3200 HX (copolímero aleatorio de polipropileno con Vicat A = 130°C).

45

B) En otro experimento se investigó la resistencia a los golpes de una lámina multicapa no de PVC correspondiente a la invención, mediante la prueba de caída. En base a un ejemplo se representó cómo se comporta una lámina multicapa resistente a los golpes correspondiente a la invención antes y después de la esterilización por vapor caliente, en el ensayo de caída desde una altura de 1 y de 2 m.

50

La muestra de prueba es una lámina multicapa coextrusionada, cuya estructura es como sigue:

Conjunto de siete capas según las figuras 1 y 3 con

55

PP-H como capa exterior 2;

mezcla de PE-C/PP como capa 6;

PE-C según la capa 7;

60

PP-H como capa de soporte 4

Mezcla de PP-R/SEBS como capa de sellado 5

65

Las proporciones porcentuales en cantidad (% en peso) de toda la lámina son como sigue:

28% PP-H

ES 2 197 929 T5

60% mezcla de PE/PP

12% PP-R modificado en cuanto a resistencia a los golpes.

5 Las abreviaturas del material significan en detalle:

PP-H, R: homopolímero de polipropileno, copolímero aleatorio

SEBS: copolímero de bloque estirolo-etileno-butileno-estirolo

10

PE-C: copolímero de polietileno.

La lámina se coextrusionó y se dispone de ella enrollada como lámina tubular flexible, con una anchura tendida de 180 mm y un espesor de lámina de 140-150 μm .

15

La lámina se orienta en el proceso de fabricación ligeramente de forma biaxial con una relación de estiramiento longitudinal/estiramiento transversal = 2,3/1,4.

20

De esta manera las láminas correspondientes a la invención, así como los materiales para las láminas correspondientes a la invención, son claramente diferentes de los materiales conocidos por el estado de la técnica. Por ejemplo el LLDPE descrito en la D3 es adecuado para las láminas que se contraen con el calor. LLDPE es un polímero lineal. En una cadena lineal hay polimerizados como mucho residuos de C_8 . LLDPE da lugar por lo tanto a láminas orientadas. Por lo general éstas son estiradas a más de cuarenta veces y tienen por lo tanto la propiedad de contraerse durante el tratamiento térmico en contra de su dirección de estiramiento. Esta propiedad no la muestra una lámina utilizable en el marco de la invención. Ésta puede estar ciertamente también ligeramente orientada (4:1), pero no estirada (>40:1). De esta manera no está orientada linealmente y no muestra propiedad de contracción alguna.

25

La muestra de la lámina tubular flexible se corta a medida a la correspondiente longitud y mediante soldadura indirecta de contacto térmico o bien soldadura de láser (la clase de soldadura no es crítica) se suelda para formar una bolsa con dos conexiones de tubo flexibles de manera que no pueden soltarse y a continuación se llena de agua, como material de llenado incompresible, de manera que resultan en cada caso las mismas cantidades de llenado. Ambas conexiones de tubo flexible se cierran herméticamente mediante conectores insertables.

30

En experimentos precedentes se han calculado para las diferentes muestras de ensayo los parámetros óptimos, como temperatura, tiempo, presión superficial, para la soldadura. Los mismos se relacionan en la siguiente tabla:

35

Temperatura	Tiempo [s]		Presión superficial [N/m ²]		Cantidad de llenado Agua [l]
	a	b	a	b	
130	6	8	8	9	2

40

45

50 La lámina se suelda mediante dos barras de soldadura que se calientan mediante patrones de caldeo por resistencia en un dispositivo de soldadura.

a) barras de soldadura rectas cordón inferior

55

b) barras de soldadura para soldar los tubos flexibles de conexión.

Por mitades se esterilizan las bolsas terminadas o bien no se esterilizan. La esterilización tiene lugar en un autoclave, a 121°C durante 35 minutos, bajo vapor húmedo.

60

El dispositivo de caída permite ajustar una altura variable de hasta 2 m. El mismo posee una unidad de chapaleta accionada neumáticamente, que sirve para apoyar la bolsa y que se abre cuando se carga con presión. Las bolsas se apoyan sobre el lado abombado, de manera que el golpe tiene lugar en la posición más desfavorable en el lado abombado.

65

Se observa que no se aprecia una influencia de la esterilización, por ejemplo en un descenso de la resistencia a los golpes. Tampoco se presenta una reducción de la incidencia. Solamente la rotura de la muestra tiene lugar en diversos puntos. Mientras antes de la esterilización preferentemente muestra daños la lámina, tras la esterilización el punto

ES 2 197 929 T5

débil se encuentra en el cordón de soldadura. Una posible razón para este comportamiento reside en el creciente grado de esterilización, así como en las superestructuras esferolíticas que se forman, con la consecuencia de una pérdida de la resistencia.

5 La capa de sellado se ha modificado en la lámina más inferior en cuanto a resistencia a los golpes con mezcla de PP-R/SEBS. La mejora de la resistencia a los golpes se logra mediante el contenido en caucho como fase discontinua en una matriz PP-R. Supuesta la buena compatibilidad de ambos componentes de la mezcla, las fases de caucho están en condiciones de absorber tensiones en la matriz quebradiza PP-R y de que la elasticidad sea elevada.

10 El aspecto más importante en cuanto a la resistencia a la caída es atribuible no obstante a la capa central 3. Dado por supuesto que la resistencia del cordón es suficiente, durante el golpe ha de absorberse la energía transmitida al material. La lámina probada posee como capa central una elevada proporción de mezcla de PE/PP. La energía absorbida puede determinarse mediante la ley de la conservación de la energía, de lo que se deduce:

15
$$W = m * g * (h_1 - h_2)$$

h_1 = altura de caída

h_2 = altura de rebote

20

m = peso de la bolsa

g = aceleración de la gravedad

25 Además, hay que tener en cuenta con qué velocidad de sollicitación son cargadas las muestras,

$$v = \sqrt{2 * g * h_1}$$

30 (despreciando la resistencia del aire)

resultando así la velocidad de la bolsa antes del golpe. En la prueba de caída se comportan las muestras de ensayo en parte elásticamente con una altura de rebote h_2 de 10-20 cm, de manera que hay que partir de que el choque es en parte elástico.

35

La sollicitación no provoca rotura alguna de las muestras. Debido a las elevadas velocidades de sollicitación y a la baja dilatación de las muestras, puede decirse con gran seguridad que la carga se realiza en la zona elástica de energía (zona de Hooke).

40

C) Por lo demás, se midió en la lámina descrita bajo B) también la resistencia a la tracción por impacto:

La medición de la resistencia a la tracción por impacto se realizó con un martillo pendular universal del tipo 6545/023 de la empresa Ceast (Turín/Italia). El principio de la medición se basa en la transformación de energía potencial en energía cinética. Una muestra de la lámina (dimensiones ver abajo) se sujeta de tal manera que el martillo oscilante al pasar por la posición cero ejerce de golpe una sollicitación por tracción sobre la lámina. La energía que se deriva de la destrucción de la lámina se calcula a partir del balance energético entre la energía potencial antes y tras la destrucción de la muestra, determinando la deflexión inicial h_1 a partir de la posición cero del péndulo, así como la deflexión final h_2 tras la rotura de la muestra.

50

Rige lo siguiente: $E_{pot1} = m * g * h_1$

$$E_{pot2} = m * g * h_2$$

55 y de ello resulta la siguiente energía de daño:

$$E_s = E_{pot1} - E_{pot2}$$

Las mediciones se realizaron con una deflexión de 90° desde la posición cero. La energía potencial E_{pot1} era entonces siempre de 15 J. El aparato está equipado de tal manera que tras finalizar la prueba se calcularon los valores de la resistencia a la tracción por impacto. El aparato utilizado funcionó en particular con el siguiente ajuste o bien presentó los siguientes parámetros:

65

Número DRWG (cód.): 6545/023

energía potencial: 15 J

peso medido a 90°C: 2181,7-2203,6 g

ES 2 197 929 T5

distancia entre rotación y golpe (impacto) ejes: $373,8 \pm 0,1$ mm.

tiempo para 50 oscil. inferior a $5^\circ = 60,98-61,59$ s

5

La resistencia a la tracción por impacto de una lámina correspondiente a la invención (no esterilizada, en cada caso cuatro muestras de 0,15 mm tensadas juntas con un espesor de $4 \times 0,15$ mm, una anchura de los cuerpos de las muestra de 4 mm y una sección perpendicular de $0,6 \text{ mm}^2$), fue de $12935,8 \text{ mJ/mm}^2$. Esterilizado, el valor de la resistencia a la tracción por impacto era de $5560,3 \text{ mJ/mm}^2$.

10

(Espesor: $4 \times 0,14$ mm, anchura invariable, sección: $0,56 \text{ mm}^2$).

15

Una lámina de PVC antes utilizada presenta usualmente una resistencia a la tracción por impacto del orden de 7150 mJ/mm^2 (no esterilizada) o bien 6973 mJ/mm^2 (esterilizada). De ello se deduce que en la lámina correspondiente a la invención se cumplen todas las exigencias de una resistencia a la tracción por impacto especialmente elevada incluso después de la esterilización.

20

D) Determinación del residuo de vaporización según DIN 58363 parte 15 (Julio 1982)

Una ventaja adicional no despreciable es la baja migración de los aditivos. La pérdida de aditivos al esterilizar es en una lámina de PVC de $0,55 \text{ mg/dm}^2$, y por el contrario en la lámina correspondiente a la invención sólo de $0,1 \text{ mg/dm}^2$ (a 121°C) medida en el residuo de vaporización según DIN 58363.

25

Otras ventajas y formas constructivas de la invención resultan de las siguientes reivindicaciones.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 197 929 T5

REIVINDICACIONES

1. Lámina multicapa (1) libre de PVC esterilizable al calor al menos a 121°C, que presenta una capa exterior (2), una capa de soporte (4), así como al menos una capa central (3) dispuesta en medio,

caracterizada porque las capa exterior (2) y de soporte (4) funden a temperaturas superiores a 121°C y presentan polímeros cuyas temperaturas de reblandecimiento según Vicat VST/A/50 según ASTM D1525 se encuentran por encima de 121°C y porque al menos una capa central (3) está compuesta por copolímero de polietileno, siendo el copolímero de polietileno una poliolefina, copolímero de polipropileno, homopolímero o copolímero de polipropileno, con en cada caso $\rho < 0,9 \text{ g/cm}^3$, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímero de bloque de estiroetileno/butilenestírol, copolímero de bloque de estiroetileno/propilenestírol, SIS, poliisobutileno (PIB) y/o mezclas de los polímeros citados entre sí o con polipropileno ($\rho > 0,9 \text{ g/cm}^3$) y/o polietileno, cuyo punto de reblandecimiento según Vicat VST/A/50 según ASTM D1525 se encuentra por debajo de 70°C.

2. Lámina multicapa libre de PVC según la reivindicación 1,

caracterizada porque la capa central (3) presenta al menos dos capas (6) con baja temperatura de reblandecimiento, que contienen polímeros cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentran por debajo de unos 70°C y que presenta al menos una capa (7) con una elevada temperatura de reblandecimiento, que contiene polímeros cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentran por encima de unos 121°C, estando dispuestas las capas (6) y (7) en cada caso alternadas.

3. Lámina multicapa libre de PVC según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizada porque la capa central (3) tiene un espesor de al menos 90 μm , así como las capas exterior (2) y de soporte (4) en cada caso 10-20 μm .

4. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque la lámina multicapa presenta adicionalmente una capa de sellado (5).

5. Lámina multicapa libre de PVC según la reivindicación 4,

caracterizada porque la capa de sellado (5) presenta polímeros, cuyas temperaturas de reblandecimiento se encuentran por debajo de las temperaturas de reblandecimiento de la capa exterior (2), de la capa de soporte (4) así como de la capa (7), de las que al menos existe una.

6. Lámina multicapa libre de PVC según la reivindicación 4 ó 5,

caracterizada porque la capa de sellado (5) tiene un espesor de 15-30 μm .

7. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque todas las capas contienen como componentes esenciales homopolímeros de poliolefina y/o copolímeros de poliolefina.

8. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque la lámina multicapa está esencialmente libre de plastificantes, antibloqueantes, antiestáticos, así como otros materiales de relleno.

9. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizada porque la capa exterior (2) está compuesta por un homopolímero de polipropileno, un copolímero de bloque de polipropileno, un copolímero aleatorio de polipropileno con bajo contenido en etileno y/o un polietileno de alta densidad (HDPE), preferentemente un copolímero aleatorio de polipropileno.

ES 2 197 929 T5

10. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones 2-8,

5 **caracterizada** porque la capa de soporte (4) y al menos una capa (7) con elevada temperatura de reblandecimiento están compuestas por un homopolímero de polipropileno, un copolímero de polipropileno, un polietileno de alta densidad (HDPE) o bien un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y/o mezclas de los citados polímeros.

11. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones 4 - 8,

10 **caracterizada** porque la capa de sellado (5) está compuesta por un copolímero de polipropileno, un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y/o mezclas de los citados polímeros con un copolímero de bloque de estiroetileno/butilenestirolo, un copolímero de bloque estiroetileno/propilenoestirolo, SIS y/o un copolímero de olefina a, preferentemente a partir de una mezcla de un copolímero aleatorio de polipropileno y un copolímero de bloque SIS.

15

12. Lámina multicapa libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

20 **caracterizada** porque la lámina multicapa es una lámina plana o de tubo flexible.

25

13. Procedimiento para la fabricación de una lámina multicapa (1) libre de PVC según una de las reivindicaciones precedentes,

25 **caracterizado** porque la lámina multicapa se fabrica mediante coextrusión.

14. Procedimiento para la fabricación de una lámina multicapa (1) libre de PVC según la reivindicación 13,

30 **caracterizado** porque la lámina fabricada se refrigera por choque con agua a continuación de la coextrusión.

35

15. Utilización de una lámina multicapa (1) libre de PVC según una de las reivindicaciones 1-12 para la fabricación de bolsas medicinales.

40

16. Utilización de una lámina multicapa (1) libre de PVC según la reivindicación 15 para la fabricación de bolsas multicámara medicinales.

45

50

55

60

65

70

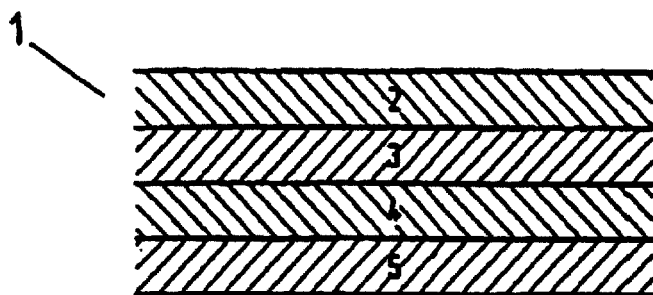


Fig. 1

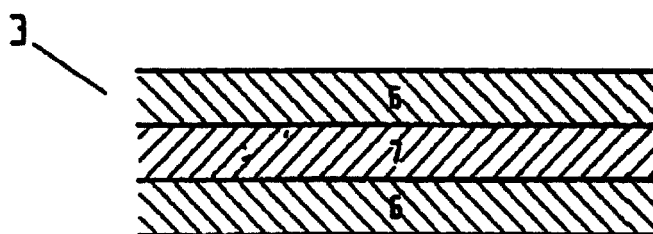


Fig. 2

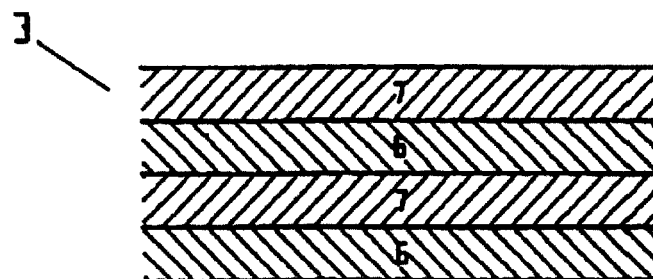


Fig. 3

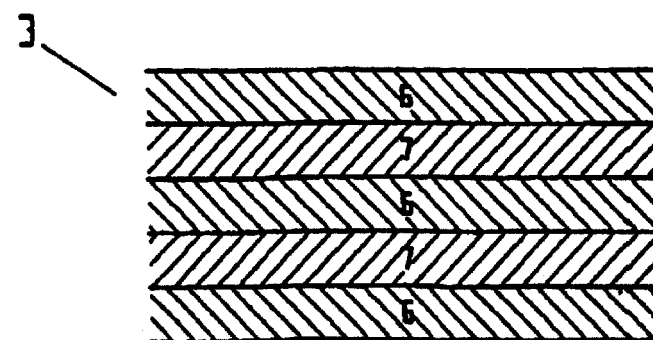


Fig. 4