DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 98 189

REQUERENTE: VISKASE CORPORATION, americana, (Estado de Pennsylvania), industrial, com sede em 6855 West 65th Street, Chicago, State of Illinois 60638, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA PELÍCULA TERMOPLÁSTICA DE VÁRIAS CAMADAS DESODORIZADA, COM UMA BARREIRA DE COPOLÍMERO DE CLORETO DE VINILIDENO E EMBALAGENS"

INVENTORES: JEFFREY MICHAEL SCHUETZ e STEPHEN JAMES VICIK

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

nos Estados Unidos da América em 3 de Julho de 1990 sob o Nº 07/547,703.

RESUMO

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma película termoplástica com várias camadas tendo uma camada de barreira de cloreto de vinilideno e pelo menos uma segunda camada de poliolefina laminada com a camada de barreira, em que pelo menos a camada de barreira é irradiada, se mistura hidrotalcite com a citada polilefina e se reduz substancialmente a produção de odor devido à irradiação ionizante da camada de barreira.

Campo Técnico da Invenção

Esta invenção refere-se a um processo para a preparação duma película termoplástica de várias camadas, com uma camada barreira de copolímero de cloreto de vinilideno e pelo menos uma segunda camada de poliolefina laminada com a camada barreira, em que pelo menos a camada barreira é irradiada. A película pode ser orientada biaxialmente e contraída por acção do calor, consequentemente é adequada para embalagens frescas comprimidas para carnes e alimentos processados.

Antecedentes da Invenção

Na embalagem de produtos alimentares com películas termoplásticas, barreiras de oxigénio e humidade vastamente usadas são os copolímeros de cloreto de vinilideno como por exemplo os produzidos com cloreto de vinilo ou o cromonómero acrilato de metilo. Por exemplo, uma película usualmente usada é uma de várias camadas do tipo comprimível por aquecimento incluindo uma camada barreira copolímero de cloreto de vinilideno - cloreto de vinilo com uma poliolefina tal como o acetato de etileno vinilo (EVA) laminada, para um lado da camada de barreira para formar uma camada impermeável por acção de calor.

Uma camada resistente ao abuso usa-se, também frequentemente, e é laminada com o lado oposto ao da barreira. Esta camada pode também ser formada por uma olefina como por exemplo EVA. A película de três camadas resultante é orientada biaxialmente se a capacidade de contracção por calor fôr desejada, e produzida dentro dum saco com a camada impermeável por aquecimento no interior para contacto directo com o produto alimentar e com a camada resistente a abuso no exterior.

Após a introdução do produto alimentar, tal como carne fresca ou alimentos processados num saco, o último pode ser evacuado para puxar a superfície interior da película em direcção ao produto alimentar fora da superfície, mas em qualquer caso o fundo do saco é vedado, mais usualmente pela aplicação de calor, isto é um vedante a quente. Em alguns casos o produto alimentar é também cozido no saco dedado por imersão num banho de água quente, isto é um sistema de "coze-

dura em".

É também usual irradiar a película antes da produção do saco, e se a produção de várias camadas afecta a reticulação das mesmas a vários graus, tal depende da composição da camada e da proximidade à fonte da irradiação. Existem duas razões principais para a irradiação: reforçar as propriedades físicas da película termoplástica, tal como resistência ao impacto e resistência à tensão, e ainda aumentar o ponto de amaciamento da película termoplástica. Por sua vez, tal facto, alarga o intervalo de selagem por aquecimento permitindo consequentemente a operação de dispositivos de selecção por aquecimento a altas temperaturas.

É sabido que como resultado da irradiação, desenvolve-se odor nos sacos termoplásticos pelo menos na parte formada por copolímeros de cloreto de vinilideno. Determinou-se, também, que uma película irradiada de três camadas de copolímero poliolefina / cloreto de vinilideno / tipo poliolefina, o odor deve-se sobretudo ao copolímero de cloreto de vinilideno. Apesar de tal não constituir um problema na maioria das embalagens alimentares porque os odores são relativamente fracos e não se entranham no próprio alimento, existem queixas esporádicas relativamente ao odor por parte dos processadores alimentares.

Crê-se que os odores derivam de compostos quer directa ou indirectamente formados a partir da decomposição parcial do copolímero de cloreto de vinilideno como um resultado da irradiação. Por exemplo, este material é termicamente instável e quando aquecido por irradiação origina ácido cloridrico ou cloreto sob a forma de sal, o que deixa um resíduo carbonoso. O processo de preparação do copolímero de cloreto de vinilideno e a sua purificação é uma reacção complicada e

afectada por alterações físicas no sólido. O polímero descolora gradualmente de branco para amarelo, e sob condições extremas torna-se castanho e eventualmente negro.

A análise dos componentes de odor nas películas de várias camadas do copolímero de cloreto de vinilideno do tipo camada barreira indicam a presença de ácidos orgânicos e de ácidos inorgânicos, alcoóis, cetonas, ésteres e aldeídos de tipos e quantidades variadas. A maior parte das espécies identificadas foram determinadas como evoluindo a partir da camada barreira do copolímero de cloreto de vinilideno.

A literatura de técnicas anteriores compreende várias teorias sobre a orígem destes compostos, mas é normalmente reconhecido que o HCL acima mencionado (como um co - - produto da decomposição do copolímero cloreto de vinilideno) é o reagente mais importante no mecanismo de decomposição. Se a película de várias camadas compreende acetato de etileno vinilo como pelo menos uma das camadas, o ácido resulta desta irradiação. Uma grande quantidade dos compostos químicos crê-se serem formados a partir da combinação de radicais livres e quebras de ligações dos aditivos na película como por exemplo processamentos adjuvantes. O ácido clorídrico reage com pelo menos algumas das espécies químicas para produzir pelo menos alguns componentes responsáveis pelo odor.

A estabilidade dos copolímeros de cloreto de vinilideno depende também do comonómero. Os copolímeros com cloreto de vinilo e acrilatos degradam lentamente. Os copolímeros de acrilonitrilo degradam mais rapidamente e libertam HCN bem como HCL.

A técnica de estabilizar os copolímeros de cloreto de vinilideno está altamente desenvolvida. Acreditava-se que o sistema estabilizador ideal deveria ser capaz de absorver ou combinar-se com HCL irreversivelmente sob condições de uso, mas não removendo o HCL da cadeia do polímero, e possivelmente possuindo uma actividade anti-oxidante no sentido de impedir a formação de grupos carbonilo e de outras estruturas activadoras de cloretos. Uma vasta variedade de compostos comercialmente disponíveis conhecidos pela sua eficácia como desodorizantes para sistemas de copolímeros de cloreto de polivinilideno foram ensaiados mas nenhum deles se mostrou satisfatório. Particularmente, os compostos do tipo de receptores de ácidos foram experimentados com resultados desconcertantes. Estes compostos incluem óleo de soja epoxidizado, citrato de sódio e pirofosfato tetrasódico.

Um outro ácido clorídrico absorvente bem conhecido é o hidrotalcite, que é conhecido como um mineral com a seguinte estrutura química $Al_2(OH)13\ 3.5H_2O$ produzido naturalmente em áreas muito limitadas tais como Suarum, Noruega e Montes Urais. A hidrotalcite é também sintetizada, produzida e vendida por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd de Tóquio, Japão. Tal como aqui é usado, o termo "hidrotalcite", designa o composto acima descrito independentemente da sua origem, isto é, existe como produção natural ou é sinteticamente preparado. Um processo para a produção de hidrotalcite é por exemplo descrito por Kumura et al., na Memória Descritiva da Patente Americana Nº 3.539.306, aqui incorporada por ser extremamente pertinente. Normalmente, este processo envolve a mistura (A) de um componente alumínio escolhido de entre hidróxido de alumínio, sais aminoácidos de alumínio, alcoolato de alumínio, aluminatos soluveis em água, nitrato de alumínio e sulfato de alumínio, com (B) um componente magnésio escolhido e (C) um alquilo carbonato. O componente magnésio é escolhido

de entre óxido de magnésio, hidróxido de magnésio e sais de magnésio solúveis em água. O processo de mistura é realizado num meio aquoso a temperaturas compreendidas no intervalo entre 0°C a 150°C a um pH de pelo menos 8. A mistura tem uma proporção molar em termos de Al_2O_3: MgO substancialmente igual a 1:6. A hidrotalcite é obtida sob a forma dum precipitado, é lavada com água, se desejado, e posteriormente o sólido é separado por meios de separação sólido - líquido bem conhecidos tais como centrifugação, seguida por secagem para se obter o produto seco.

De acordo com Kumura et al., a característica crítica do processo de produção de hidrotalcite é que a reacção do componente alumínio, componente magnésio e dióxido de carbono é realizada em água e sob condições básicas. É consequentemente possível produzir dióxido de carbono sob a forma de ião carbonato, e consequentemente condições de reacção suaves no que respeita à temperatura e pressão são plausíveis.

Os utentes seguiram os ensinamentos das técnicas anteriores e prepararam películas termoplásticas de três camadas orientadas biaxialmente e comprimiveis por acção do calor com uma pequena concentração tal como hidrotalcite a 0,1% em peso numa camada barreira copolímero de cloreto de vinilideno de várias camadas comprimiveis por acção de calor orientadas biaxialmente com as camadas internas e externas EVA. Isto foi parcialmente bem sucedido na redução do odor da película após irradiação a 3-4 MR. No entanto, persistia ainda um odor acentuado na película irradiada. Numa experiência realizada para posterior aperfeiçoamento, a hidrotalcite carregada foi então aumentada para 0,3 ppm na camada barreira do copolímero de vinilideno. Obteve-se uma redução posterior no odor mas infelizmente a carga de hidrotalcite foi tão elevada que originou a aglomeração de partículas e numerosas

quebras de bolhas causando interrupções no processo durante a orientação biaxial da película pela técnica de dupla bolha. A partir destas experiências torna-se evidente que o odor das películas irradiadas não pode ser simulâneamente iluminado pela adição de hidrotalcite à camada barreira de copolímero de vinilideno.

Crê-se que parte deste problema se deve ao facto de que a toda a quimica dos compostos produtores de odor na camada barreira de copolímero de vinilideno duma película de várias camadas irradiada é extremamente complexa. Foram identificados entre 50 a 70 compostos como constituintes do gás gerador de odores expelidos da película irradiante.

Um objectivo da invenção é o de desenvolver uma película termoplástica de várias camadas irradiadas possuindo uma camada barreira do tipo copolímero cloreto de vinilideno que é caracterizada por possuie um odor substancialmente mais baixo do que as películas de técnicas anteriores até aqui lançado.

Um outro objectivo é de desenvolver um processo aperfeiçoado duma película de varias camadas irradiadas orientadas biaxialmente, comprimivel pela acção do calor, possuindo uma camada barreira do copolímero cloreto de vinilideno, cuja película é carcaterizada por possuir um odor substancialmente mais suave do que as películas correspondentes preparadas pelas técnicas anteriores.

Um outro objectivo da invenção é o de desenvolver um saco termoplástico contraivel por acção do calor e biaxialmente orientado formado por uma película de várias camadas irradiadas possuindo odor (se algo) muito suave, e compreendendo uma camada barreira copolímero cloreto de vinili-

deno e camadas internas e externas de poliofina, sendo as três camadas recticuladas por irradiação e ionizante de toda a película.

Um outro objectivo da invenção é o desenvolver uma embalagem para produtos alimentares compreendendo um corpo alimentar inteiramente fechado dentro de um saco termoplástico, formado por uma película de várias camadas irradiadas como se descreve no parágrafo imediatamente precedente, sendo a película contraída por aquecimento em torno do corpo alimentar com a camada interna para dentro da superficie, em relação contígua com esse corpo, sendo ainda um saco desodorizado ou de odor muito suave.

Outros objectivos e vantagens da invenção mostrarse-ão evidentes a partir da descrição e reivindicações anexas. Como será posteriormente explicado, a invenção atinge todos os objectivos acima descritos de forma não esperada e não dispendiosa.

Sumário da Invenção

Descobrimos inesperadamente que os objectivos previamente descritos, se realizam numa película termoplástica de varias camadas, possuindo uma camada copolílero cloreto de vinilideno e pelo menos uma segunda camada de poliolefina laminada para a barreira em que, pelo menos, a camada barreira é irradiada. O aperfeiçoamento conpreende misturar-se hidrocalcite com poliolefina numa quantidade que compreende pelo menos cerca de 0,1 % em peso da mistura total. Ensaios comparativos demonstraram qua a hidrotalcite é muito mais efectiva como um agente supressor de odor na segunda camada

de poliolefina do que na camada copolímero cloreto vinilideno duma película irradiada. Isto é surpreendente, porque os odores são normalmente entendidos como resultantes principais dos compostos formados durante a irradiação do copolímero cloreto de vinilideno. Logo esperar-se-ia que um agente supressor de odores fosse mais efectivo se colocado contiguamente com a fonte de odor. É também surpreendente que a supressão de odor seja alcançada por meio da hidrotalcite da camada interna apesar de não ser retardado o aparecimento da cor amarela na camada barreira do copolímero cloreto polivinilico irradiado. Isto é, o amarelecimento resulta da quebra das moléculas de HCL e tal não é afectada pela invenção. Acredita-se que o ácido clorídrico inicia várias das reacções produtoras de compostos odoríferos, mas ainda assim o odor é drasticamente suprimido pela invenção.

Especula-se que a redução surpreendente destes odores deve-se pelo menos em parte à difusão de compostos odoríferos da camada barreira copolímero de cloreto de vinilideno de densidade relativamente elevada em que a concentração destes compostos é relativamente elevada, para a camada poliolefina menos densa em que a concentração dos compostos odoríferos é relativamente mais baixa. Por exemplo, a densidade da camada barreira de copolímero de cloreto de vinilideno é de cerca de 1,7, enquanto que a densidade da camada de poliolefina encontra-se na ordem dos 0,9. Um outro factor possível é que a camada de copolímero de cloreto de vinilideno cristaliza e forma uma estrutura ordenada que restringe a mobilidade das moléculas de gases odoríficos, enquanto que a poliolefina é amorfa e permite uma maior mobilidade destas moléculas.

Numa realização preferida, a camada barreira acima mencionada é a camada central duma película de três camadas com o acetato de etileno vinilo - tipo poliolefina formando pelo menos um componente da segunda camada interna e da terceira camada externa. Numa realização ainda mais preferida esta película de três camadas é comprimível biaxialmente e consequentemente comprimida por aquecimento. Esta pode ser usada para embalagens comprímiveis para vários produtos como por exemplo, produtos alimentares.

Outro aspecto da presente invenção refere-se a um saco termoplástico comprimivel por acção do calor e orientado biaxialmente. Este último compreende uma camada barreira copolímero de cloreto de vinilideno, uma camada interna de acetato etileno vinilo laminada num dos lados para a camada central e compreendendo pelo menos cerca de 0,1 % em peso de hidrotalcite, e uma camada externa laminada para o lado oposto da camada central. A película completa é irradiada. Os sacos podem, por exemplo, ser produzidos a partir de uma película de três camadas, desta invenção, por vedação a quente. Por exemplo, se a película desta invenção for produzida sob a forma de uma película tubular, os sacos podem ser produzidos a partir dela por vedação a quente de uma extremidade ao nível do comprimento da película tubular, ou vedando ambas as extremidades do tubo, abrindo então uma fenda para formar a boca do saco. Se a película desta invenção for preparada sob a forma de folhas planas, os sacos podem ser preparados a partir destas por vedação a quente das três fendas das duas folhas sobrepostas da película. Ao realizar-se a operação de vedação a quente, as superfícies que são coladas uma à outra para formar o saco, são as camadas internas anteriormente descritas das películas da invenção, logo, por exemplo, quando se produz um saco por colagem a quente, uma fenda duma película tubular em comprimento, a superfície interna do tubo, isto é,

a superfície que será vedada a quente por si só, será a camada interna da película.

Um outro aspecto da invenção refere-se a embalagens de produtos alimentares inteiramente fechadas com os sacos acima descritos, sendo a película comprimivel a quente em torno do corpo alimentar com a superfície de dentro da camada interna em relação contígua com esse corpo.

Esta invenção refere-se também a um processo para a preparação de películas termoplásticas de várias camadas comprimíveis por acção do calor compreendendo as seguintes fases:

a) providenciar-se uma resina copolímero de cloreto de vinilideno, uma mistura de acetato de etileno vinilo (EVA) e, pelo menos, cerca de 0,1% em peso de hidrotalcite, e uma resina pololefina;

b) Co-extrusão do copolímero de cloreto vinilideno como uma camada central, mistura de EVA-hidrotalcite como uma segunda camada num dos lados da camada central, e a pololefina como uma terceira camada na zona oposta da camada central, para assim se obter a película de três camadas. Esta última é aquecida, e então orientada biaxialmente, finalmente a película inteira é irradiada.

DESCRIÇÃO DETALHADA

O carregamento de hidrotalcite na segunda camada pololefina é de preferência inferior a cerca de 0,5% do peso total da camada (aqui abreviado "% em peso"). Carregamentos mais elevados não desenvolvem melhoria de redução de

odor e podem originar dificuldades na produção da película. O carregamento de hidrotalcite é de cerca de 0,2% em peso.

Apesar da invenção ser descrita especificamente sob a forma de uma película de três camadas no seu contexto mais alargado, apenas são requeridas duas camadas: a camada barreira copolímero de cloreto vinilideno e uma camada poliolefina. Mais do que três camadas são também contempladas, por exemplo, uma película de 5 camadas compreendendo camadas externas de polpropileno ou copolímero de etileno-propileno, o copolímero cloreto de vinilideno acima descrito como uma camada barreira e uma camada adesiva entre cada uma das camadas externas e camada barreira.

A película de várias camadas desta invenção pode ser produzida por técnicas conhecidas tal como a co-extrusão de camadas múltiplas através de uma matriz anular dentro de um tubo. Se se desejar uma película comprimivel por acção do calor, este tubo pode ser orientado biaxialmente de acordo com a técnica convencional de "dupla bolha" desvendada por Pahlke na Memória Descritiva da Patente Americana nº 3.456.044. Como alternativa, as películas podem ser fabricadas por revestimento por extrusão em que um tubo base é extrudido e revestido em superfície por camadas sucessivas na base do tubo da forma descrita na Memória Descritiva da Patente Americana acima mencionada nº 3.741.253 de Brax et al. A película de várias camadas pode ser também fundidas no sentido de se abrir uma fenda e de se orientar biaxialmente para se moldarem as folhas resultantes antes destas serem transformadas em sacos. Num outro aspecto, a película de várias camadas da invenção pode ser produzida por camadas produzidas separadamente e então laminadas em conjunto. A presente invenção contempla películas fluídas bem como películas orientadas biaxialmente ou uniaxialmente de, pelo menos, duas ca-

madas.

As películas de várias camadas comprimíveis por acção do calor preferidas desta invenção possuirão normalmente uma espessura total compreendida no intervalo entre cerca de 1,75 mils a cerca de 4,0 mils, e de preferência entre cerca de 2,0 mils a cerca de 4;0 mils, porque quando a espessura da película de várias camadas é superior a 4,0 mils, problemas de corte e torna-se difícil fechar em conjunto a extremidade aberta de um saco assim produzido. Quando a espessura da película de várias camadas é inferior a 1,75 mils, o saco possui uma resistência de corte diminuída.

Se a película de três camadas preferida é contraível por acção do calor para embalar produtos alimentares, a primeira camada externa terá de preferência uma espessura compreendida no intervalo entre cerca de 1,1 mils a cerca de 2,0 mils. A camada central terá depreferência uma espessura compreendida no intervalo entre cerca de 0,20 mils a cerca de 0,45 mils; e a segunda camada externa terá de preferência uma espessura compreendida no intervalo entre cerca de 0,4 mils a cerca de 1,5 mils. A espessura da primeira camada externa, que é a camada interior do saco, é de preferência situada no intervalo acima mencionado porque as propriedades de processamento e selagem da camada da película de outra forma serão diminuídas. A espessura da camada central encontar-se-à de preferência dentro do intervalo acima indicado porque a película providenciará propriedades de barreira inadequadas se a espessura da camada central for inferior a cerca de 0,20 mils. O limite superior preferido de 0,45 mils para a camada central é baseado na eficácia da barreira necessária para os usos pretendidos da película de várias camadas. A espessura da segunda camada externa, que é a camada externa do saco, será de preferência compreendida no intervalo acima mencionado para

conferir resistência de corte e tracção e, a espessura total será também mantida no intervalo entre cerca de 1,75 mils, até cerca de 4,0 mils.

A película inteira de várias camadas desta invenção é de preferência irradiada. Se a película é orientada biaxialmente devido à sua capacidade de contracção pela acção de calor, a fase de irradiação segue de preferência a fase de orientação biaxial. Tal como é explicado por Listing et al., na Memória Descritiva da Patente Americana Nº 4.737.391 esta sequência de post-irradiação é a preferida porque a película a ser irradiada é muito mais fina do que a película não orientad, logo pode ser obtido o mesmo grau de recticulação a uma voltagem mas baixa do que com a película não contraída. Usando apost-irradiação, a película de várias camadas desta invenção é de preferência irradiada a um nível de dosagem compreendido no intervalo entre 1 megarad a cerca de 5 megarad, e preferencialmente compreendido no intervalo entre 2 megarad e cerca de 4 megarad, usando qualquer processo adequado tal como usando um feixe de electrões. Quando o nível de energia é inferior ao do intervalo indicado, não é obtida uma recticulação suficiente para melhorar as características de selagem a quente e as propriedades de resistência de várias camadas. Quando o nível de energia é superior ao intervalo acima referido, o grau de contração da película é significativamente reduzido e os aperfeiçoamentos posteriores sobre as características de selagem a quente e sobre as proprieadés de resistência da película não são alcançadas.

Quando o copolímero de cloreto de vinilideno é ou compreende o copolímero cloreto de vinilo e se deseja que seja comprimivel e biaxialmente orientado, o peso molecular do último é de pelo menos 75.000 para se obter orientação

biaxial, prontamente e para se obter uma película resistente e é superior até cerca de 135.000 para facilitar o processo de extrusão. O intervalo preferencial de peso molecular está compreendido entre cerca de 120.000 e cerca de 130.000. O teor em cloreto de vinilo no copolímero está, também, compreendido no intervalo entre cerca de 5% em peso para facilitar a extrusão e até cerca de 35% em peso para obter as propriedades de barreira no seu máximo, estando o intervalo preferencial compreendido entre 15% a 30% em peso de cloreto de vinilo.

Quando o copolímero de cloreto de vinilideno é ou compreende o copolímero de acrilato de metilo, o peso molecular da última é de preferência de pelo menos cerca de 75.000 para se alcançar prontamente a orientação biaxial desejada e resistência de filme, e até cerca de 130.000 para fácil extrusão. O intervalo de maior preferência está compreendido entre cerca de 90.000 e cerca de 110.000 em termos de peso molecular. O teor em acrilato de metilo no copolímero está, também compreendido no intervalo entre cerca de 5% em peso para facilitar a extrusão e até cerca de15% em peso, que é o limite imposto pela U.S. Federal Food and Drug Administration. O intervalo preferencial para o teor em acrilato de metilo está compreendido entre cerca de 6% em peso e cerca de 10% em peso no copolímero com cloreto de vinilideno.

A camada de copolímero de cloreto de vinilideno da película da invenção pode também compreender uma mistura de dois copolímeros, por exemplo, como foi descrito por Schuetz na Memória Descritiva da Patente Americana Nº 4.798.751, uma mistura adequada pode ser o copolímero cloreto de vinilideno - acrilato de metilo e o copolímero cloreto de vinilideno - cloreto de vinilo, com entre cerca de 2,9 e cerca de 13,5 em peso de acrilato de metilo e entre cerca de 2,9% em peso

e cerca de 11,6% em peso de cloreto de vinilo. A mistura desenvolve um equilíbrio entre descoloração não significativa sob irradiação ou exposição a temperaturas elevadas por determinados períodos de tempo, e evita as dificulades de processamento durante a produção.

A camada central do copolímero de cloreto de vinilideno compreende menos do que 5% em peso de plastificador, sendo a percentagem baseada no peso total da mistura dos copolímeros e de todos os aditivos incluindo o agente plastificador, no sentido de maximizar as propriedades barreira da película fina. Os agentes plastificadores convencionais tais como sebacato de dibutilo e óleo de soja epoxidizado podem ser usados.

A camada poliolefina desta invenção pode ser preparada a partir de copolímeros de duas ou mais olefinas tais como polietileno a alfa olefinas de peso molecular mais elevado, por exemplo, tipos C_3 a C_{10}ou copolímeros de olefinas e dum outro hidrocarboneto, como por exemplo, acetato de etileno de vinilo (EVA), ou suas misturas. O mineiro inclui polipropileno, polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), e um polietileno de muito baixa densidade (VLDPE) algumas vezes referido como polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE).

As poliolefinas preferidas são LLDPE, VLDPE, EVA e suas misturas. O polietileno linear de baixa densiade (LLDPE) refere-se a copolímeros de etileno com um ou mais comonómeros escolhidos, de preferência, entre os alfa-olefinas em C_4a C_{10}tais como buteno-1, octeno, em que se formam longas cadeias do copolímero com relativamente poucas cadeias laterais ou reticuladas. O grau de ramificação é inferior ao encontrado nos polietilenos tipicos, convencionais, de densida-

de média ou baixa. O LLDPE pode também ser caracterizado por processos de baixa pressão e baixa temperatura conhecidos e usados par a sua preparação. O LLDPE é conhecido como possuindo uma densidade compreendida entre cerca de 0,91 gramas e cerca de 0,93 gramas por centímetro cúbico e um ponto de fusão de aproximadamente 120°C. O VLDPE é um copolímero de etileno e de pelo menos um comonómero escolhido de entre as alfa-olefinas em C_4 a C_{10} e possuindo uma densidade compreendida entre cerca de 0,86 g/cc e 0,91 g/cc e um ponto de fusão de aproximadamente 120°C. O EVA é um copolímero de etileno e acetato de vinilo. As resinas EVA preferidas contêm entre cerca de 1 a 20% de acetato de vinilo em peso e preferencialmente entre 3% a 12% em peso. Vantajosamente, o EVA pode ser misturado com LLDPE ou com VLDPE.

Os agentes adesivos podem também ser misturados nas camadas adesivas a serem laminadas, revestidas ou co-extrudidas. As resinas adesivas adequadas incluem resinas EVA e LLDPE anidricas.

Em geral, os vários aditivos convencionais, tais como agentes de ligação, agentes anti-aglomeração e pigmentos podem ser incorporados na película de várias camadas desta invenção, como é bem conhecido na técnica.

As resinas e qualquer aditivo são introduzidos num extrusor (normalmente um extrusor por camada) em que as resinas são plastificadas e, fundidas por aquecimento sendo, então, transferidas para o dispositivo de co-extrusão para preparação num tubo. As temperaturas de extrusão e de corante geralmente dependem da resina em particular ou da mistura que compreende a resina a serem processadas e intervalos de temperaturas adequados para resinas dísponíveis comercialmente

e normalmente conhecidas na técnica, ou através de folhetos técnicos fornecidos pelos produtores de resina. As temperaturas de processamento podem variar em função doutros parametros do processo escolhido. Na co-extrusão as temperaturas de tubagem e moldagem, por exemplo, podem estar compreendidas entre cerca de 150°C e 250°C. No entanto, em função do processo de produção usado e particularmente do equipamento e doutros parametros e processos utilizados, serão estabelecidas outras variações e parametros dos processos actuais incluindo temperaturas de processamento pelos peritos na técnica, sem se sair do ambito da experimentação.

Num processo de dupla bolha do tipo co-extrusão preferido como descrito na Memória Descritiva da Patente Americana Nº 3.456.044, o primeiro tubo de saída da tubagem é cheio por admissão de ar, arrefecido, colapsado, e de preferência orientado por re-enchimento para formar uma bolha secundária com reaquecimento ao intervalo de temperatura de orientação da película. A orientação por meio de uma máquina de direcção (M.D.) é produzida por tracção, exemplo, utilizando um par de rolos que funcionam a velocidades diferentes e em direcções inversas (T.D.) sendo a orientação obtida por expanção radial de bolha. A película orientada é então arrefecida. Máquinas de direcção adequadas e proporções de contracção de direcção inversa estão compreendidas nos intervalos entre cerca de 1,5:1 a cerca de 3,5:1 com proporção preferida a cerca de 2,5:1.

A invenção será mais completamente entendida através dos exemplos que se seguem.

EXEMPLO 1

Neste exemplo, tubos flexíveis de películas de três camadas de largura 10 3/4 compreendendo as amostras 1 a 4, foram preparados por co-extrusão usando equipamento à escala industrial em estruturas que possuiam entradas substancialmente idênticas, camadas externas e barreira central excepto para pequenos aditivos de desodorizantes em certas camadas como acima se discutiu.

As películas deste exemplo 1 eram não - simétricas em virtude de possuirem composições diferentes na camada interna (selagem e camada externa (excesso)). A camada interna (cerca de 1,4 mils de espessura era EVA a 100% com teor de acetato de vinilo de 10% em peso e o seu índice de fusão de 0,25 - preparado por Union Carbide Corporation resin product). A camada barreira central (cerca de 0,2 mils de espessura) foi preparada duma mistura compreendendo copolímero cloreto de vinilideno - cloreto de vinilo e copolímero cloreto de vinilideno - acrilato de metilo (ambos preparados por Solvay Chemical Company, Belgium). O acrilato de metilo compreendia 6,8% em peso e o cloreto de vinilo compreendia cerca de 2,3% em peso da mistura. A camada externa (cerca de 0,6 mils de espessura) era formada por uma mistura de EVA a 75% possuindo um teor de acetato de vinilo a 12% em peso (Dupont resin product Elvax 3135X) e EVA a 25% possuindo um teor em acetato de vinilo de 4,5% em peso (United States Industries, resin product NA 357). A amostra 1 possuia adicionalmente apenas na camada barreira hidrotalcite sintética a 0,1% em peso vendida pela Kyowa Chemical Company, Tóquio, Japão, sob a designação de DHT - 4A. A amostra 2 compreendia 0,1% em peso da mesma hidrotalcite sintética nas camadas interna e barreira. A amos

tra 3 compreendia 0,1% em peso de citrato de sódio, um tampão bem conhecido interdisperso apenas na camada barreira. Tal foi adicionado para possibilitar do odor por reacção com o HCL e convertendo o mesmo em NaCL. A amostra 4 era o controlo isento de hidrotalcite em qualquer uma das camadas.

Após a orientação biaxial usando a técnica de "dupla bolha", as películas amostras 1 a 4 fóram irradiadas a uma dose de cerca de 3 MR.

O pH da superfície interna de cada amostra de película foi medido com um tubo tipo eléctrodo humedecido com água. As amostras de película foram também acondicionadas colocando amostras de 12 polegadas quadradas num jarro de vidro durante 3 dias a 120°F e originando assim uma taxa de odor à temperatura ambiente analizado por um painel de três pessoas. As taxas de odor foram de natureza qualitativa e basearam-se nas seguintes linhas guia: 1-muito suave, 3-odor notório, 5-forte odor. As taxas de odor registadas são uma média aritmética das taxas assinaladas pelos indíviduos do painel. Os resultados dos ensaios do exemplo 1 são resumidos na Tabela A.

TABELA A - Película de várias camadas
Solvay PVDC

Amostra Nº	Tipo de película	pH (Interno)	Taxa de odor médio
1	0,1 hidrotalcite na camada barreira	4,2	3,3
2	0,1% hidrotalcite nas camadas barreira e interna	4,3	1,6
3	0,1% citrato sódio na	4,1	3,0

Amostra Nº	Tipo de película	pH (Interno)	Taxa de odor Médio
4	camada barreira controle não hidrotalcite	4,0	2.3 - 4.5*

* resultados de vários ensaios

A tabela A revela que a hidrotalcite na camada barreira desenvolve pequena ou nenhuma redução de odor, assim como o citrato de sódio, mas surpreendentemente houve uma melhoria substancial quando a mesma concentração de hidrotalcite foi adicionada à camada interna. Desde que o pH (medido na superfície interna da camada interna) tenha sido igual para todas as amostras, a melhoria na redução do odor aparentemente não se deveu à remoção do HCL.

EXEMPLO 2

Neste exemplo, tubos flexíveis de película de três camadas de largura 10 1/4 polegadas compreendendo as amostras 6 a 8, foram preparadas com o mesmo equipamento à escala laboratorial pelo processo descrito para o Exemplo 1. A camada individual e a espessura da película foram idênticas Pa do exemplo 1. As camadas externas e internas foram preparadas a partir das mesmzas resinas EVA usadas no Exemplo 1, a única diferença sendo a fonte dos copolímeros cloreto de vinilideno usados na camada barreira. Enquanto que no Exemplo 1 os constituintes foram disponibilizados pela Solvay, o copolímero cloreto de vinilideno-cloreto de vinil nos exemplos 6 a 8, foi obtido na Kureha Kagaku Kogyo Kabushika Ltd., Tóquio

Japão, e o copolímero cloreto de vinilideno - acrilato de metil foi obtido na Dow Chemical Company. Tal como no Exemplo 1 a mistura compreendia 6% em peso de acrilato de metilo e 7,2% em peso de cloreto de vinilo.

A amostra 6 compreendia 0,05% em peso de hidrotalcite na camada interna enquanto que a amostra 7 compreendia 0,1% em peso de hidrotalcite apenas na camada interna. A amostra controlo 8 não compreendia hidrotalcite em qualquer das camadas.

Após acondicionamento durante três dias a 120°F as amostras de película foram analisadas em termos de taxa de odor usando as designações acima descritas. Mas com um painel de 6 pessoas. Os resultados destas experiências vão resumidos na Tabela B.

TABELA B - Película de várias camadas Dow PVDC

Amostra Nº	Tipo de película	pH (interno)	Taxa de odor médio
6	0,05% hidrotalcite na camada interna	4,1	1,08
7	0,1% hidrotalcite na camada interna	4,0	1,08
8	sem hidrotalcite	4,1	1,58

A partir da comparação das Tabelas A e B, observar-se-à que mesmo apesar dos componentes principais da camada barreira serem os mesmos, a taxa de odor para o Dow PVDC é inferior que para o Solvay PVDC, o que deve provavelmente

ao facto dos produtores levarem processos de polimerização diferentes, e também porque os aditivos das resinas PVDC serem diferentes.

EXEMPLO 3

Neste exemplo, tubos flexíveis de películas de três camadas de 15 polegadas de largura compreendendo as amostras 9 a 12, foram preparados por co-extrusão usando equipamento á escala industrial em estruturas que possuiam camadas internas e externas substancialmente idênticas excepto no que diz respeito a pequenas adições de hidrotalcite em certas camadas, tal como se descreve abaixo. A hidrotalcite era do mesmo tipo da usada nos Exemplos 1 e 2.

Ao contrário das películas dos Exemplos 1 e 2, as camadas internas e externas das películas do Exemplo 3 eram idênticas. Cada uma delas compreendia 75% em peso do polietileno de densidade ultra baixa anteriormente mencionado Attane 4001 a 25% em peso de Union Carbide EVA (10% em peso de acetato de vinilo). A espessura da película era cerca de 2,2 mils. A camada interna (vedada a quente) possuia uma espessura de cerca de 1,4 mils e a camada externa (resistente à tracção) possuia uma espessura de 0,6 mils. A camada barreira (cerca de 0,2 mils de espessura) era a mesma mistura do copolímero cloreto de vinilideno - cloreto de vinilo - acrilato de metilo (baseado nas resinas comercializadas pela Solvay) usada no Exemplo 1.

A amostra 9 não compreendia hidrotalcite logo era o controlo. A amostra 10 compreendia 0,1% em peso de hidrotalcite apenas na camada barreira, enquanto que a Amostra 11 compreendia 0,3% em peso de hidrotalcite apenas na sua camada barreira. Isto foi constatado como sendo excessivo porque o aditivo aglomerou-se e causou muitas roturas de bolha durante a orientação biaxial. A amostra 12 continha 0,2% em peso de hidrotalcite, apenas na camada interna.

As películas do EXEmplo 3 foram orientadas biaxialmente pelo processo de "dupla bolha" e posteriormente irradiadas a cerca de 4 MR para recticulação. O pH da superfície interna da película foi medido da mesma maneira que nos Exemplos 1 e 2. As amostras de película também foram assinaladas por uma taxa de odor usando as designações numéricas descritas com um painel de três pessoas. Os resultados deste teste vão resumidos na Tabela C.

TABELA C - Produção de testes de escala

Amostra Nº	Tipo de película	pH (interno)	Taxa de odor médio
9	sem hidrotalcite	3,8	3,5
10	0,1% hidrotalcite na camada barreira	5,3	2,5
11	0,3% hidrotalcite na na camada barreira	5,4	1,5
12	0,2 hidrotalcite na camada barreira	5,6	1,0

A amostra 10 demonstrou aperfeiçoamento em relação à amostra controlo 9, em virtude de possuir 0,1% em peso de hidrotalcite na camada barreira. Numa tentativa para alcançar aperfeiçoamento superior na redução do odor, o teor em hidrotalcite foi aumentado três vezes na amostra 11. Esta amostra (0,3% em peso apenas na camada barreira) desenvolveu também uma redução substancial de odor, mas devido ao facto de a elevada carga de aditivo ter causado aglomeração e várias rupturas de bolha, este sistema não será adequado para produção comercial. Neste sentido, não seria possível melhorar a perfomance da película do tipo da amostra 10 (com hidrotalcite apenas na camada central) através de aumento substancial da carga deste aditivo na camada barreira. A Tabela C demonstra que a amostra 12 com 0,2% em peso de hidrotalcite apenas na camada interna desenvolve uma melhoria substancial na redução de odor (taxa de odor 1,0), e de facto, possui um odor muito suave. O seu valor de pH era aproximadamente o mesmo da amostra 10, indicando que a melhoria não se devia principalmente à remoção de HCL.

Com vista na perfomance acima descrita da Amostra 12, esta foi analisada em termos de teor volátil ao mesmo tempo que a amostra 9 controlo (sem hidrotalcite). A técnica foi a de capturar os gases emanados a partir da camada barreira ou das amostras da película a 50°C por liquefação num banho de azoto líquido. Estes foram então volatizados num cromatógrafo de gás, identificados por comparação com os picos para os gases conhecidos, e quantificados por um integrador. As quantidades foram comparadas com base na área total.

Os resultados desta análise são apresentados na Tabela D.

TABELA D - Teor volátil

Amostra Nº	Tipo de película	Area total do teor volatil	Amostra peso
9	controlo sem hidrotalcite	película inteira	2,6
12	0,2% hidrotalcite na camada interna	película inteira	2,6

A Tabela D mostra que a película desta invenção desenvolve uma redução de cerca de sete vezes superior em substâncias orgânicas voláteis, à excepção do HCL, da camada central. Estas substâncias voláteis são pelo menos parcialmente responsáveis pelo odor perceptível em amostras de películas de várias camadas, e os dados quantificam e remoção duma porção de substâncias voláteis pela hidrotalcite da camada interna. De acordo, a Tabela D representa a prova quantitativa (em adição ao teste qualitativo de odor por painel) que uma pequena concentração de hidrotalcite na camada interna mistura VLDPE - EVA reduziu efectivamente os odores resultantes de compostos orgânicos formados por irradiação da camada barreira central de copolímero de cloreto de vinilideno. Tal facto foi particularmente surpreendente porque pelos nossos melhores conhecimentos, a hidrotalcite é apenas conhecida pelos peritos na técnica como um capturador de ácidos.

Certas propriedades físicas e ópticas nas amostras 9 e 12 foram medidas e observou-se serem similares. De acordo, a presente invenção não afecta adversamente as propriedades da película.

EXEMPLO 4

Neste exemplo, tubos flexíveis de películas de três camadas com cerca de 14 polegadas de espessura compreendendo as amostras 13 a 16 foram preparadas por co-extrusão usando equipamento à escala de produção em estruturas que possuíam camadas externas e internas substancialmente idênticas excepto para pequenas adições de hidrotalcite e/ou citrato de sódio. A composição base das camadas externas e internas foi a mesma das amostras 9 a 12 Exemplo 3, e a da camada barreira foi a mesma dos Exemplos 1 e 3. Todas as películas foram orientadas biaxialmente e então irradiadas a 3,6 MR. A espessura da película era de cerca de 2,2 mils, sendo a da camada interna de cerca de 1,4 mils e a da camada externa de cerca de 0,6 mils.

A amostra 13 não compreendia hidrotalcite logo era o controlo. A amostra 14 compreendia 0,2% em peso de hidrotalcite apenas na camada interna, a amostra 15 compreendia 0,6 gm/1000 ft^2 de pó de citrato de sódio na camada interna, e a amostra 16 compreendia tanto 0,2% em peso de hidrotalcite como 0,6 gn/1000 ft^2 de citrato de sódio. As amostras foram acondicionantes durante 3 dias a 120°F e então assinaladas por úma taxa de odor usando as designações acima descritas, mas com um painel de 8 pessoas.

Os resultados destes testes são apresentados na Tabela E.

TABELA E - Ensaios com Citrato de Sódio

Amostra Nº	Tipo Camada Interna	Média de taxa de odor
13	controlo	2,81
15	0,6 gm/1000 ft^2	1,88

Amostra Nº	Tipo Camada Interna	Média de taxa de odor
	citrato de sódio	
14	0,2% hidrotalcite	2,19
16	0,6 gm/1000 ft^2	1,50
	citrato de sódio	
	0,2% hidrotalcite	

A Tabela E apresenta uma redução substancial de odor de 0,2% em peso de hidrotalcite ou com 0,2 gm/1000 ft^2 de citrato de sódio apenas, mas a taxa de odor mais baixa foi obtida com a combinação na amostra 16. Tal deve-se provavelmente ao facto da hidrotalcite reduzir alguns odores, mas não todos, e o citrato de sódio poder reduzir odores diferentes. Em conjunto parece que reduzem um intervalo mais vasto de odores e a combinação é uma realização preferida da invenção. Isto é, em adição á hidrotalcite a segunda camada de poliolefina compreende pelo menos cerca de 0,2 gm de citrato de sódio / 1000 ft^2. A última realiza também uma função anti-bloqueio. De preferência, o teor em citrato de sódio é inferior a cerca de 2 gm /1000 ft^2, pois as concentrações mais elevadas não desenvokvem um aperfeiçoamento maior na redução do odor a do anti-bloqueio. O citrato de sódio é mais efectivo quando aplicado como um revestimento em pó na superfície externa da camada de poliolefina que compreende hidrotalcite, isto é, a superfície interna de uma película de embalegem que compreende o produto como por exemplo, uma saca ou caixa. Isto é demonstrado por comparação de eficácia do citrato de sódio nos Exemplos 1 e 4.

EXEMPLO 5

Neste exemplo, foram usadas diferentes concentrações de hidrotalcite para comparar a sua eficácia.

Tubos flexíveis de películas de três camadas com uma expessura de 10 polegadas compreendendo as amostras 17 e 19 foram preparados usando o mesmo equipamento à escala laboratorial e possindo as mesmas composições das camadas externas e internas EVa como no Exemplo 1. A camada central possuia a mesma composição que o Exemplo 1 excepto que os constituintes foram obtidos pelas fontes indicadas no Exemplo 2. Todas as películas foram orientadas biaxialmente e então irradiadas a 3 MR. As espessuras da película eram de cerca de 2,2 mils, sendo a da camada interna de cerca de 1,3 mils e a da camada externa de cerca de 0,6 mils. Após preparação, as películas foram condicionadas da forma acima descrita e então foram assinaladas por uma taxa de odor usando as designações acima mencionadas com um painel de 5 pessoas.

A amostra 17 não compreendia hidrotalcite logo era o controlo. A amostra 18 compreendia 0,2% em peso de hidrotalcite apenas na camada interna e a amostra 19 compreendia 0,3% em peso de hidrotalcite apenas na camada interna. O resultado destes ensaios são resumidos na Tabela F.

TABELA F - Diferentes cargas de Hidrotalcite

Amostra Nº	Tipo de camada interna	Média da taxa de odor
17	controlo	3,40
18	0,2% hidrotalcite	1,80
19	0,3% hidrotalcite	2,20

A Tabela F mostra que a taxa de odor mais baixa foi alcançada com 0,2% em peso de hidrotalcite, e a taxa de 0,3% em peso de hidrotalcite foi ligeiramente mais elevada mas representa ainda uma melhoria substancial sobre o controlo. De acordo, a carga preferida na prática desta invenção é de 0,2% em peso de hidrotalcite.

EXEMPLO 6

A amostra 9 (controlo-isento de hidrotalcite) e a amostra 12 (0,2% em peso de hidrotalcite nas camadas internas) foram também examinadas 6 semanas após armazenagem a 120°f e 100% de humidade relativa. Neste ensaio espera-se que as condições sejam mais rigorosas do que as observadas em pelo menos 6 meses ou mais, de armazenamento a temperaturas normais nos armazens.

A amostra 9 controlo possuia o equivalente a 0,29 mg de HCL e 0,32 de ácido acético/ft^2, uma côr escura, um odor forte e estava 100% fechada, isto é as camadas internas aderiam em conjunto. Em contraste a amostra 12 não possuia teor de HCL detectável e possuia o equivalente a 0,10 gm de ácido acético/ft^2, não havendo alteração apreciável na côr luminosa inicial, possuindo algum odor mas considerado aceitável, e facilmente se abria.

Apesar de descrito como sendo adicionado à camada de poliolefina de uma película de várias camadas possuindo uma camada barreira de copolímero de cloreto de vinilideno deve entender-se que a hidrotalcite em adição à camada poliolefina pode também ser adicionada a uma qualquer e a todas

as outras camadas incluindo as camadas centrais ou intermédias, e as camadas externas de uma película de várias camadas e estas outras camadas podem compreender poliolefinas diferentes ou similares ou outros polímeros.

EXEMPLO 7

Foram realizadas uma série de experiências para ensaiar a eficácia de um pó desodorizante dísponivel comercialmente e registado pela UOP Molecular Sieve Absorbents "Abscents". Este material é um aluminocilicato zeolitico cristalino modificado. A película possuia três camadas sob a forma de um tubo com 10 polegadas de espessura. Estas amostras 20 a 24 foram preparadas usando o mesmo equipamento à escala industrial e as mesmas composições de camadas internas e externas EVA como no Exemplo 1. A camada central possuia a mesma composição que o Exemplo 1 excepto que os constituintes foram obtidos nas fontes identificadas no Exemplo 2. Todas as peliculas foram biaxialmente orientadas e irradiadas a 3 MR. As espessuras da película eram de cerca de 2,2 mils sendo a da camada interna de cerca de 1,3 mils e a da camada externa de 0,6 mils. Após a preparação das películas estas foram condicionadas da forma anteriormente descrita e então assinaladas por uma taxa de odor usando as designações acima mencionadas com um painel de 5 pessoas. De acordo, com a excepção dos aditivos, estas películas são similares às películas do Exemplo 5 podem ser comparadas com estas em termos de redução de odor. A amostra 20 não possuia aditivos logo era o controlo, enquanto que as amostras 21 e 22 possuiam respectivamente 0,1% em peso e 0,2% em peso de Abscent a-

penas na camada interna. As amostras 23 e 24 possuiam respectivamente 0,3% e 0,5% em peso de Abscent apenas na camada central. Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela G.

TABELA G - Eficácia do "Abscent"

Amostra Nº	Adição de Abscent	Odor
20	não controlo	2.80
21	0,1 mg na camada int.	2.40
22	0,2 mg na camada int.	2.40
23	0,3 mg na camada cen.	2.50
24	0,5 mg na camada cen.	2.30

A comparação da Tabela G com a Tabela F mostra que o Abscent foi ineficaz como desodorizante em comparação com a presente invenção.

Apesar de certas realizações desta invenção terem sido descritas em detalhe verifica-se o facto de que pedem ser feitas modificações e podem ser usadas certas características sem outras, todas elas dentro do espírito e âmbito da invenção alargada.

REIVINDICAÇÕES:

1ª - Processo para a preparação de uma película termoplástica de várias camadas desodorizada, com uma barreira de copolímero de cloreto de vinilideno, encolhível termicamente, caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em efectuar:

a) a mistura de uma resina de cloreto de vinilideno, com uma mistura de etileno/acetato de vinilo (EVA) e pelo menos cerca de 0,1% em peso de hidrotalcite e uma resina de poliolefina;

b) a coextrusão do mencionado copolímero de cloreto de vinilideno como camada central, da mistura de EVA e hidrotalcite como segunda camada numa lado da referida camada central e da citada poliolefina como terceira camada no lado oposto da referida camada central, de modo a formar uma película em três camadas;

c) o aquecimento e a orientação biaxial da referida película de três camadas;

e) a irradiação da película de três camadas biaxialmente orientada.

2ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se aplicar pelo menos 2,15 mg/m^2 (10,2 g /1000 ft^2) de pó de citrato de sódio na superfície exterior da segunda camada depois da orientação biaxial da irradiação da película.

3ª - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se obter uma película termoplástica de várias camadas de barreira de copolímero de cloreto de vinilideno e pelo menos de uma segunda camada de poliolefina laminada com a camada barreira, em que pelo menos a camada de barreira é irradiada, compreendendo hidrotalcite misturada com a referida poliolefina, nima qunatidade de hidrotalcite igual a pelo menos cerca de 0,1% em peso.

4ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pleo facto de a citada camada de barreira ser feita de um copolímero de cloreto de vinilideno e cloreto de vinilo.

5ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a camada de barreira ser formada por um copolímero de cloreto de vinilideno e acrilato de metilo.

6ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pleo facto de a camada de barreira ser formada por uma mistura de cloreto de vinilideno e cloreto de vinilo com copolímeros de cloretos de vinilideno e acrilato de metilo.

7ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fcato de a camada de poliolefina conter pelo menos cerca de 2,15 mg/m^2 (0,2 gramas/1000 $pé^2$). de citrato de sódio.

8ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a referida camada de poliolefina conter cerca de 0,2% em peso de hidrotalcite.

9ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a camada de poliolefina ser acetato de vinilo /etileno.

10ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a camada de poliolefina ser uma mistura de acetato de vinilo/etileno com polietileno linear de baixa densidade.

11ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a camada de poliolefina ser de uma mistura de acetato de vinilo/etileno com polietileno de densidade muito baixa.

12ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a referida película com várias camadas ser orientada de forma biaxial e contrafível pelo calor.

13ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a mencionada camada barreira não conter hidrotalcite.

14ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a camada barreira e a camada de poliolefina serem irradiadas.

15ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de se utilizar uma hidrotalcite sintética que tem uma composição expressa pela fórmula

$$Mg_{4,5}AP_2(OH)_{13}CO^3\ 3{,}5\ H_2O$$

16ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a segunda camada de pololefina conter de 0,2 em peso de hidrotalcite.

17ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de uma terceira camada poliolefina ser laminada na camada de barreira no lado oposto ao da segunda camada de poliolefina.

18ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracetrizado pelo facto de se preparar a referida película com várias camadas por extrusão.

19ª - Processo de acordo com as reivindicações anterores, caracterizado pelo facto de se obter uma película com várias camadas, irradiada, comtraível pelo calor e com orientação biaxial que compreende uma camada de barreira de copolímero de cloreto de vinilideno, a qual não contem hidrotalcite, uma segunda camada de poliolefina laminada na referida camada de barreira num dos seus lados, compreende acetato de vinilo/, etileno e hidrotalcite misturados numa produção de pelo menos 0,1% em peso de hidrotalcite, e uma terceira camada de poliolefina laminada com a citada camada de barreira oposta à referida segunda camada de poliolefina sendo a película preparada por co-extrusão e irradiada depois de orientação biaxial.

20ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de a citada segunda camada de poliolefina conter pelo menos cerca de 2,15 mg/m^2(0,2g /1000 $pé^2$) de citrato de sódio sob a forma de pó sobre aface exterior da camada.

21ª - Processo para a fabricação de sacos termoplásticos, contraíveis por acção do calor e com a orientação biaxial, feito de uma película com várias camadas e irradiadas, caracterizado pelo facto de a película compreender uma camada de barreira de copolímero de cloreto de vinilideno, uma camada interior de acetato de nivilo / etileno laminada num dos lados

da citada camada central e contendo pelo menos, cerca de 1% em peso de hidrotalcite, e uma camada exterior laminada no lado oposto da mencionada camada central.

22ª - Processo para a fabricação de embalagens para produtos alimentares, caracterizado pelo facto de compreender a optenção de um corpo de produto alimentar inteiramente encerrado dentro dum saco termoplástico formado com uma película de várias camadas irradiada, que comprende uma camada central de barreira de copolímero de cloreto de vinilideno; uma camada interior de etileno / acetato de vinilo laminada num lado da referida camada central e que contem pelo menos cerca de 0,1% em peso de hidrotalcite e uma camada exterior laminada no lado oposto da mencionada camada central, sendo a película contraída por aplicação de calor em volta do corpo do produto alimentar com a superfície interior da camada interior em posição contigua ao citado alimento.

Lisboa, 2 de Julho de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
Agente Oficial de Propriedade Industrial
Rua Marquês de Fronteira, N.º 127 - 2.º
1000 LISBOA