

AÑO 1959

Expediente núm.

249105



249105

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad
italiana y alemana domiciliados en MILAN (Italia) y MULHEIM-
RUHR (Alemania)
calle de F. Turati y Kaiser Wilhem-Platz núms 18 y 1

por:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS Y ARTICULOS MANUFAC-
TURADOS PARA QUE SEAN IMPERMEABLES A LOS GASES, VAPORES,
GRASAS Y SIMILARES"

Nº 13752

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES



249105

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS Y ARTICULOS MANUFACTURADOS PARA QUE SEAN IMPERMEABLES A LOS GASES, VAPORES, GRASAS Y SIMILARES", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia) y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm-Platz, 1.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la preparación de películas a base de polímeros alfa-olefínicos cristalinos, impermeables a gases, vapores, grasas y similares, que pueden emplearse para la confección de envases, recipientes y artículos en general destinados a la industria del embalaje.

Sabidas son las valiosas propiedades y las grandes ventajas de los artículos tales como películas y laminados a base de polímeros olefínicos cristalinos obtenidos por polimerización con catálisis estereoespecífica.

10. Pero aunque tales artículos muestran excelente imper-

249105 30 A



meabilidad al vapor de agua, presentan escaso grado de impermeabilidad al oxígeno, al nitrógeno, al anhídrido carbónico y a los vapores orgánicos, así como escasa resistencia a los aceites animales y vegetales.

5. La permeabilidad a los gases puede ser deseable en ciertos casos (envase de vegetales o verduras), pero en muchos otros casos constituye un serio obstáculo al empleo de los materiales de envase obtenidos a base de películas formadas por polímeros alfa-olefínicos en general y por polipropileno en particular; en el envase de carnes cocidas y queso la resistencia a los gases es útil para impedir que las grasas, los aceites, la leche y similares se enrancien. La escasa resistencia a los aceites animales y vegetales impediría el empleo de los materiales de envase polipropilénicos para productos tales como la manteca de cerdo, la mantequilla, los pescados, la carne cocida o congelada y otros comestibles oleosos. La escasa permeabilidad a los vapores orgánicos impediría conservar el aroma o perfume y permitiría la contaminación de los productos envasados por olores externos.
- 10.
- 15.
20. El objeto del invento que aquí se expone consiste en eliminar los mencionados inconvenientes y volver impermeables a los gases, los olores y los aceites las películas constituidas a base de polímeros alfa-olefínicos, a fin de dar pie a emplearlas extensísimamente en el campo del embalaje y aprovechar por consiguiente el bajo coste y las propiedades de alta resistencia térmica y mecánica que caracterizan a estas películas.
- 25.
30. De acuerdo con este invento, se ha descubierto ahora que pueden volverse impermeables a los gases, los vapores y los aceites las películas de polímeros alfa-olefínicos por me-

- 3- 249105

30



5. dio de un procedimiento que implica un tratamiento modificativo de la superficie de dichas películas, seguido de uno o más revestimientos con materiales adecuados; en particular se ha demostrado muy eficaz el revestimiento a base de alcohol de polivinilo que contenga por lo menos 80 % de grupos OH libres.

10. La buena adherencia del revestimiento o revestimientos a la película que les sirve de base se asegura sometiendo la mencionada película a un tratamiento previo de clorosulfonación, sulfonación u oxidación. El contenido de cloro y azufre de las películas clorosulfonadas o sulfonadas es, en general, mínimo (por ejemplo, el azufre comprende entre 0,1 y 0,2 %).

15. Según la primera realización del invento, al primer revestimiento con alcohol polivinílico puede seguir otro revestimiento con una capa muy delgada a base de polímeros o copolímeros de vinilo y/o vinilideno, acetato de polivinilo, polivinilbutiral, resinas fenol-formaldehídicas y similares, a fin de proteger el alcohol de polivinilo de la posible acción nociva del agua líquida.

20. Según otra realización de este invento, la impermeabilización se obtiene tratando la superficie de las películas a base de polímeros alfa-olefínicos y extendiendo luego sobre ella una capa a base de copolímeros de cloruro de vinilideno con por lo menos otro monómero olefínico polimerizable que contenga como mínimo 80 % de cloruro de vinilideno en peso.

25. Los monómeros particularmente adecuados para la copolimerización con el cloruro de vinilideno son los acrilonitrilos y el cloruro de vinilo.

30. Los tratamientos preliminares de sulfonación, clorosulfonación y oxidación de las películas de soporte son extremadamente importantes, ya que aseguran la perfecta adherencia

249105

30



y, por consiguiente, una fijación muy buena de la delgada capa impermeabilizante a la superficie de soporte, que de esta manera se vuelve hidrofílica.

5. Lo mismo vale decir respecto a cualquier revestimiento a base de alcohol de polivinilo, cloruro o acetato de polivinilo, copolímero de acetato-cloruro de vinilo, polivinilbutiral o copolímeros de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo o acrilonitrilos.

10. Según otra realización de este invento, pueden emplearse en calidad de películas de polipropileno previamente tratadas (modificadas) películas a base de polipropileno injertado con acrilonitrilos según el procedimiento descrito en la patente italiana nº 565.618.

15. Por último, según otra realización, la modificación de la superficie de la película de soporte a base de polipropileno cristalino puede efectuarse ventajosamente formando entre la película de soporte cristalina y la capa de revestimiento impermeabilizante una capa intermedia que se obtiene sumergiendo el soporte en una solución que contenga polipropileno amorfo modificado.
- 20.

25. El revestimiento a que se refiere el invento puede obtenerse a base de soluciones o dispersiones en agua o en disolventes orgánicos. Los métodos de aplicación pueden ser todos los que en general se conocen y se emplean, por ejemplo inmersión (continua o por partidas), extensión o enrase, etc.

El espesor de los diversos revestimientos puede variar de 2 a 20 micras, según el grueso de la película de soporte.

30. La adherencia del revestimiento a la película de soporte se determina aplicando con presión a la superficie de la película revestida un trozo de cinta adhesiva de celulosa y

- 5- 249105

30



arrancando después rápidamente dicha cinta de celulosa de encima de la superficie en cuestión.

Los revestimientos dotados de adherencia excelente deben permanecer adheridos a la película de soporte.

5. La permeabilidad a los gases se determina colocando en una celda la película en examen, a fin de que actúe de tabique separador en dicha celda.

10. La determinación se lleva a cabo introduciendo una corriente de gas por una parte de la celda y comprobando el aumento de presión que se produce en el lado opuesto a causa del paso de gas por la película.

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar mejor las diversas realizaciones del invento sin que ello implique limitación del alcance de este invento.

15. EJEMPLO 1.

20. Una película obtenida a base de polipropileno cristalino ($n_D^{20} = 1,07$) que presenta cristalinidad de 90 % a los rayos X a la temperatura ambiente y un espesor de 50 micras, se somete a un proceso de sulfonación o clorosulfonación pasándola a la temperatura ambiente por un baño compuesto de un agente sulfonante (oleum) o clorosulfonante (por ejemplo, 2 partes de ácido clorosulfónico o de cloruro de sulfurilo) y de un disolvente exente de acción solubilizante sobre el polipropileno (por ejemplo, 98 partes de tricloroetileno).

25. Después de secar la película, se le sumerge a la temperatura ambiente en un baño compuesto de una solución de 30 partes en peso de alcohol de polivinilo en 100 partes en peso de agua y se la mantiene en él durante 3 segundos. Se elimina el agua manteniendo la película en una corriente de aire caliente y seco, a 80°C, durante 6 minutos.
- 30.

249105

30 A



La película final, cubierta por una capa de alcohol de polivinilo que tiene un espesor de 5 micras, se revela considerablemente impermeable a los gases, los aceites y similares.

5. La adherencia de la capa de alcohol de polivinilo al soporte de polipropileno, determinada por el método de la cinta adhesiva aplicada con presión, es muy buena. Dos películas que se hayan revestido así en un solo lado pueden acoplarse por laminado sobre rodillos, con lo que se obtiene una película única prevista de revestimiento interno doble a base de alcohol de polivinilo, muy protegido de la acción del agua por las dos superficies exteriores de polipropileno.
- 10.

EJEMPLO 2.

15. Una película obtenida a base de polipropileno cristalino ($n_D^{20} = 1,07$) que presenta cristalinidad de 95 % a los rayos X a la temperatura ambiente y dotada de un espesor de 50 micras se inmerge a la temperatura ambiente en un baño compuesto de solución saturada de bicromato potásico en H_2SO_4 concentrado.

20. Se pasa la película, que de esta manera se ha hecho hidrófila, por un baño de agua a fin de eliminar los residuos de H_2SO_4 y luego se la inmerge en un baño compuesto de una solución de 25 partes en peso de alcohol de polivinilo en 100 partes en peso de agua y se la mantiene en ella durante 3 segundos. Se elimina el agua secando la película en una corriente de aire seco y caliente a $85^{\circ}C$ durante 3 minutos.
- 25.

La capa de alcohol de polivinilo, que tiene 7 micras de espesor, se adhiere perfectamente al soporte de polipropileno.

30. En la tabla que figura más adelante están anotadas las

- 7 - 249105

30 A



características de permeabilidad a los gases de una película preparada de este modo, comparándolas con las de una película semejante no sometida a la hidrofiliación y tratamiento re-vestidor a que se refiere este invento.

5. La permeabilidad está expresada por el coeficiente de permeabilidad Q, el cual indica los c.c. de gas que pasan por una unidad de sección de la película, por ejemplo: con un espesor de 1 cm y una superficie de 1 cm², en 1 segundo, con una diferencia de presión de 1 cm Hg.

10. Las pruebas se llevaron a cabo a 0 % de humedad relativa.

T A B L A 1.

Película de propileno ($[\eta]$) = 1,07	Q.10 ⁹ (c.c./cm/cm ² .seg.cm.Hg)		
	CO ₂	O ₂	N ₂
Sin revestir	0,600	0,180	0,070
Revestida	0,00012	0,00009	0,009

E J E M P L O 3.

15. Una película obtenida a base de polipropileno ($[\eta]$ = 1,07) que presenta 85 % de cristalinidad a los rayos X a la temperatura ambiente y está dotada de un espesor de 50 micras se somete a la oxidación de su superficie y se reviste de una delgada película de alcohol de polivinilo tal como se ha descrito en el ejemplo 2. Seguidamente se hace pasar la película por un baño compuesto de una solución al 5 % de un copolímero de acetato de vinilo-cloruro de vinilo (que contiene 60 a 85 partes en peso de cloruro de vinilo) en metiletilcetona, a fin de obtener, secando a 70°C, una capa adhesiva protectora de un espesor de 2 a 3 micras encima de la capa de alcohol de polivinilo.

20.

249105³⁰



5. Esta capa protectora permite mantener las características de impermeabilidad a gases y vapores de la película de polipropileno aunque la atmósfera sea húmeda, como se ve por los resultados que constan en la tabla 2. Los datos de esta tabla se refieren a pruebas efectuadas a 25°C y en presencia de 65 % de humedad relativa.

T A B L A 2.

Película de polipropileno ($\frac{1}{\eta}$ = 1,07)	q.10 ⁹		
	CO ₂	O ₂	N ₂
Sin revestir	0,600	0,180	0,070
Revestida	0,0018	0,007	0,015

E J E M P L O 4.

10. Una película obtenida a base de polipropileno ($\frac{1}{\eta}$ = 1,07) que presenta 88 % de cristalinidad a los rayos X a la temperatura ambiente y un espesor de 50 micras, se oxida y se reviste con una película de alcohol de polivinilo tal como se describe en el ejemplo 2; seguidamente se la reviste también con una capa protectora de polivinilbutiral obtenido a base de una solución al 5 % de acetal en alcohol etílico que contiene por lo menos 18 % de alcohol de polivinilo libre.

15. Se obtiene una película con muy buena adhesividad.

E J E M P L O 5.

20. Una película obtenida a base de polipropileno ($\frac{1}{\eta}$ = 1,07) que presenta 94 % de cristalinidad y 50 micras de espesor se trata tal como se describe en el ejemplo 3; y a la capa polivinílica se le aplica otra capa protectora, compuesta de una resina obtenida a base de una solución de acetona que contiene 4 partes en peso de resina de fenol-formaldehído y 1 parte en peso de acetato de polivinilo por 95 partes de sol-

-9- 249105



vente.

También la película así obtenida muestra adhesividad satisfactoria.

EJEMPLO 6.

5. Una película obtenida a base de polipropileno ($n_D = 1,07$) que presenta 94 % de cristalinidad y 50 micras de espesor se somete a un proceso de oxidación de la superficie tal como se describe en el ejemplo 2, se lava con agua y se seca. A continuación se la pasa por un baño compuesto de una solución de 20 partes en peso de acetato de polivinilo en 80 partes de acetona y luego se seca a 60°C durante 3 minutos.

10. Se obtiene así un revestimiento flexible y transparente, que adhiere perfectamente a la película de polipropileno.

15. Este revestimiento disminuye notablemente la permeabilidad a los gases de la película de polipropileno, como se deduce de los datos anotados en la tabla 3, compilada a base de pruebas efectuadas a temperatura de 25°C.

T A B L A 3.

Película de polipropileno ($n_D = 1,07$)	Q.10 ⁹		
	CO ₂	O ₂	N ₂
Sin revestir	0,600	0,180	0,070
Revestida	0,017	0,021	0,058

EJEMPLO 7.

20. Un frasco obtenido moldeando por inyección polipropileno que presenta 92 % de cristalinidad se lava interiormente con una solución de bicromato potásico en ácido sulfúrico concentrado, luego con agua y por último con una solución acuosa de alcohol de polivinilo al 30 %. A continuación se seca a 80°C.

249105

30 A



5. El frasco resultante presenta en su pared interna un revestimiento uniforme y homogéneo compuesto de una película delgada y adherente de alcohol de polivinilo, impermeable a los gases, los vapores, las grasas y similares. Este frasco resulta pues, particularmente apropiado para servir de recipiente a grasas, perfumes y, en general, sustancias oleosas o volátiles.

EJEMPLO 8.

10. Una película de polipropileno cristalino que presenta 82 % de cristalinidad y 50 micras de espesor y que se ha sometido previamente a un proceso de sulfonación de acuerdo con lo expuesto en el ejemplo 1, se reviste con un copolímero obtenido a base de 80 partes en peso de cloruro de vinilideno y 20 partes en peso de acrilonitrilo. El revestimiento se aplica en forma de dispersión acuosa, obtenida tratando al reflujo con agitación a 35°C durante 5-6 horas una mezcla de los dos monómeros con una solución acuosa que contiene las cantidades apropiadas de persulfato potásico, bisulfito sódico y laurilsulfonato sódico.

20. La película de polipropileno cristalino se reviste haciéndola pasar por un baño compuesto de la mencionada dispersión.

25. A continuación se seca la película a temperatura que varía de 25 a 100°C. La película revestida mantiene su brillo y transparencia; la adherencia del revestimiento, determinada por el método de la cinta adhesiva con presión, resulta satisfactoria. El revestimiento tiene un espesor de 5 micras.

30. Las características de permeabilidad a los gases que presenta la película así revestida, comparadas con las de la película sin revestir, constan en la tabla que sigue.

-//- 249105

30 A

T A B L A 4.

Película	Q.10 ⁹		
	CO ₂	O ₂	N ₂
Sin revestir	0,600	0,180	0,070
Revestida	0,0015	0,00096	0,048

E J E M P L O 9.

Una película de polipropileno que presenta 95 % de cristalinidad y un espesor de 50 micras, previamente sometida a una reacción de injerto con acrilonitrilo según una de los métodos descritos en la patente italiana nº 565.618, se revisa por inmersión en un baño compuesto por la siguiente solución: 15 partes de un copolímero obtenido a base de 90 partes de cloruro de vinilideno y 10 partes de acrilonitrilo, 20 partes de tolueno y 65 partes de metiletilcetona.

Esta solución se ha mantenido previamente a 80°C al objeto de disolver el polímero; en cambio, durante la operación de revestimiento se mantiene la solución a temperatura entre 50 y 60°C. Después de la inmersión en el baño, se seca la película a 50-60°C durante 5 minutos.

La película revestida conserva su brillo y transparencia; la adherencia del revestimiento, determinada por medio de la cinta adhesiva con presión, resulta satisfactoria. Las características de permeabilidad a los gases de la película así revestida, comparadas con las de la película no revestida para comprobación, constan en la tabla que sigue.

249105

30



T A B L A 5.

Película	$\times 10^9$		
	CO_2	O_2	N_2
Sin revestir	0,510	0,200	0,058
Revestida	0,00195	0,00120	0,048

E J E M P L O 10.

En la tabla que aparece más adelante figuran los datos relativos a los demás ejemplos de este procedimiento. Las películas se preparan en substancia tal como se describe en el ejemplo 9, pero se interpone una capa intermedia entre la película de base y el revestimiento a fin de favorecer la íntima adherencia del revestimiento al soporte. La capa intermedia se obtiene inmergiendo la película de polipropileno cristalino en un baño compuesto de una solución (en 95 partes de cloroformo) de 5 partes de polímero amorfo sulfonado o cloro-sulfonado o bien de 2,5 partes de polipropileno amorfo y 2,5 partes de poliamida de bajo peso molecular, o bien de 2,5 partes de polipropileno amorfo y 2,5 partes de un copolímero soluble que contenga a lo sumo 50 % de cloruro de vinilideno, mientras la porción restante está constituida por cualquier monómero copolimerizable con el cloruro de vinilideno. La película así tratada se somete a secado a 50-60°C durante 2 minutos.

En todos los casos antes mencionados la película provista de una capa intermedia y un revestimiento mantiene sus características de brillo y transparencia; la adherencia del revestimiento, determinada por medio de la cinta adhesiva con presión, resulta excelente.

3- 249105

30



T A B L A 6.

Película	Q.10 ⁹		
	CO ₂	O ₂	N ₂
Sin revestir	0,510	0,200	0,058
Revestida y provista de capa intermedia de:			
polipropileno amorfo	0,0015	0,00096	0,048
polipropileno amorfo sul fonado	0,0024	0,00105	0,057
polipropileno amorfo y copolímero de cloruro de vinilo	0,0009	0,00088	0,042
polipropileno amorfo y poliamida	0,0018	0,00096	0,051

E J E M P L O 11.

Un recipiente hecho de polipropileno que presenta 86 % de cristalinidad se reviste con una tenue película de un copolímero obtenido a base de 80 partes de cloruro de vinilideno y 20 partes de acrilonitrilo por inmersión en una solución de 15 partes del indicado copolímero en 85 partes de metiletilcetona; previamente se había sometido el recipiente de polipropileno a un tratamiento para la formación de una capa intermedia tal como se describe en el ejemplo 10 que antecede. La permeabilidad a los vapores orgánicos del recipiente tratado de esta manera se determina llenándolo con un peso conocido de líquido orgánico y comprobando la variación de peso que experimenta después de guardarlo a la temperatura de 25°C durante 30 días. Los resultados obtenidos en estas pruebas figuran en la tabla que sigue.

249105



T A B L A 7.

VARIACIONES DE PESO (en g)

Líquido	recipiente sin revestir	recipiente revestido
alcohol etílico	0,12	0,01
esencia de limón (20 % de alcohol)	7,01	0,15
p-cimeno (20 % de alcohol)	2,96	0,32
cloroformo (20 % de alcohol)	1,81	0,09
agua de colonia	0,21	0,02

Además del polipropileno, pueden tratarse substancialmente de la misma manera que se ha descrito en los ejemplos precedentes, para obtener películas comparables que son muy impermeables a los gases, los vapores orgánicos, las grasas y los aceites, otras películas poliméricas hechas de monómeros alfa-olefínicos, $CH_2=CH-R$ en que R varía de 1 a 16 átomos de carbono, por ejemplo buteno-1, estireno, etc.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

-15-

249105



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 6865 de 2 de Mayo de 1958:

5. 1. Procedimiento para preparar película impermeable a los gases, los vapores, las grasas y similares a base de polímeros alfa-olefínicos cristalinos obtenidos por catálisis estereoespecífica, más particularmente a base de polipropileno que tenga una gran proporción de cristalinidad, caracterizado por el hecho de que la película de soporte se somete a un
10. tratamiento de modificación de la superficie y se aplica a la película modificada por lo menos una capa delgada impermeabilizante.
15. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se modifica la superficie de la película de soporte por medio de un tratamiento de sulfonación y luego se reviste la película de una capa delgada de alcohol de polivinilo que contenga por lo menos un 80 % de grupos libres inmergiendo la película a la temperatura ambiente en un baño compuesto de una solución de 20-
20. -35 partes en peso de alcohol de polivinilo en 100 partes en peso de agua y secando dicha película con aire seco y caliente a 80°C.
25. 3. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la modificación de la superficie de la película se efectúa por medio de un tra-

249105

30A



tamiento oxidante que consiste en sumergir la película de soporte a la temperatura ambiente en un baño compuesto por una solución de bicromato potásico saturado en ácido sulfúrico concentrado.

5. 4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la película de soporte a base de polipropileno cristalino y modificada en la superficie por oxidación se reviste con una primera capa delgada a base de alcohol de polivinilo y con una segunda capa compuesta de copolímero acetato-cloruro de vinilo que contiene de 60 a 85 partes en peso de cloruro de vinilo.
10. 5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la película de soporte a base de polipropileno cristalino y modificada en la superficie por oxidación se reviste con una primera capa delgada a base de alcohol de polivinilo y luego con una segunda capa a base de polivinilbutiral, la cual segunda capa se obtiene de una solución al 5 % del acetal, que contiene por lo menos 18 % de alcohol libre, en alcohol etílico.
15. 6. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la película de soporte a base de polipropileno cristalino y modificada en la superficie por oxidación se reviste con una primera capa delgada de alcohol de polivinilo y luego con una segunda capa compuesta de una resina obtenida a base de una solución de acetona que contiene 4 partes en peso de fenol-formaldehído y 1 parte en peso de acetato de polivinilo en 95 partes de disolvente.
20. 7. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la película de soporte a
- 25.
- 30.

7-249105

30 A



- base de polipropileno cristalino, modificada en la superficie por sulfonación, se reviste con una capa de copolímero compuesto de 80 partes en peso de vinilideno y 20 partes en peso de acrilonitrilo, la cual capa se obtiene inmergiendo la película básica en una dispersión acuosa que se prepara tratando al reflujo con agitación a 35°C durante 5-6 horas una mezcla de los dos monómeros con una solución acuosa que contiene pequeñas cantidades de persulfato potásico, bisulfito sódico y laurilsulfonato sódico y secando a 25-70°C.
- 5.
10. 8. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la capa de copolímero se obtiene por inmersión a 50-60°C del soporte cristalino en una solución compuesta de 15 partes de un copolímero obtenido a base de 90 partes de cloruro de vinilideno y 10 partes de acrilonitrilo, 20 partes de tolueno y 65 partes de metiletilcetona.
15. 9. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la capa de copolímero no se aplica directamente al soporte cristalino de película, sino a una capa intermedia obtenida inmergiendo la película de soporte en un baño compuesto de una solución de 95 partes de cloroformo y 5 partes de polímero amorfo sulfonado clorosulfonado, o bien de 95 partes de cloroformo, 2,5 partes de polipropileno amorfo y 2,5 partes de poliamida de bajo peso molecular, o bien de 95 partes de cloroformo, 2,5 partes de polipropileno amorfo y 2,5 partes de un copolímero soluble que contiene a lo sumo 50 % de cloruro de vinilideno mientras la porción restante consiste en cualquier monómero copolimerizable con el cloruro de vinilideno.
- 20.
- 25.
30. 10. Un procedimiento en conformidad con la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que la capa de copolí-

249105 30 AB



mero se aplica a una película a base de polipropileno cristalino sometida previamente a una reacción de injerto con acrilonitrilo.

5. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino y modificado en su superficie por un tratamiento de sulfonación y de una capa de alcohol de polivinilo en uno de los lados por lo menos del soporte.
10. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino y modificado en su superficie por un tratamiento de oxidación y de una capa de alcohol de polivinilo en uno de los lados por lo menos del soporte.
15. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino, modificado en su superficie por un tratamiento de oxidación, de una primera capa de alcohol de polivinilo y de una segunda capa de un copolímero de acetato de vinil-cloruro de vinilo que contiene de 60 a 85 partes en peso de cloruro de vinilo.
20. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino, modificado en su superficie por un tratamiento de oxidación o de clorosulfonación, de una primera capa delgada de alcohol de polivinilo y de una segunda capa a base de polivinilbutiral.
25. 30.

19- 249105

30 AB



5. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino, modificado en su superficie por un tratamiento de oxidación o de clorosulfonación, y de una capa delgada a base de una mezcla que contiene 4 partes de resina de fenol-formaldehído y 1 parte de acetato de polivinilo.
10. 16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino, modificado en su superficie por un tratamiento de oxidación o clorosulfonación, y de una capa delgada a base de acetato de polivinilo.
15. 17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno cristalino en grado sumo, modificado en su superficie por un tratamiento de sulfonación y oxidación, y de una capa compuesta de un copolímero obtenido a base de 80 partes en peso de cloruro de vinilideno y 20 partes en peso de acrilonitrilo.
20. 18. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy cristalino, modificado por injerto con acrilonitrilo, y de una capa que consta de un copolímero obtenido a base de 90 partes en peso de cloruro de vinilideno y 10 partes de acrilonitrilo.
25. 19. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está compuesta de un soporte de polipropileno muy
- 30.

249105₃₀A



5. cristalino, modificado en su superficie por aplicación de una capa que contiene polipropileno amorfo clorosulfonado en mezcla o no con una poliamida y con un copolímero que contiene 50 % de cloruro de vinilideno, y de una capa superior delgada a base de copolímero de cloruro de vinilideno.
10. 20. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, en el que la película impermeable a los gases, los vapores y los aceites, está obtenida acoplado y laminando dos películas, cada una de las cuales está revestida por un solo lado, el interior, con una capa a base de alcohol de polivinilo.
15. 21. Procedimiento para preparar películas y artículos manufacturados para que sean impermeables a los gases, vapores, grasas y similares.
20. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.
- Madrid, a 30 de Abril de 1959
- MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, y KARL ZIEGLER.
- p. a.

JAVIER ISERN MIRALLES