

19 AGO. 1963



P.- 24.654

Nº 61.698

U.S. Serial Nº 194.665  
Case 8735 -F

**287947**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 13 de Mayo de 1963, con el nº 287.947

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR UN SUBSTRATO  
NO METALICO CON UN POLIMERO DE ETILENO PLAS  
TIFICADO AL CALOR "

-----  
Este invento se refiere a los procedimientos de aplicación de revestimientos. Más particularmente, se refiere a un nuevo procedimiento para el revestimiento de substratos.

5 El revestimiento de substratos con polietileno se conoce ya desde hace tiempo como conveniente y se practica en gran escala. Frecuentemente, el revestimiento se aplica por medio del procedimiento denominado de extrusión de fundido caliente, que abarca la fusión  
10 del polietileno, la extrusión del polietileno fundido a



través de una matriz de rendija para formar una película fundida de polietileno y depositar la película fundida sobre el substrato que se quiere revestir. Este procedimiento tiene numerosos inconvenientes, entre los que figura un bajo grado de adhesividad entre el polietileno y el substrato. Para la gran mayoría de las aplicaciones, se considera esencial una buena adhesión del polietileno al substrato. Se ha informado que puede conseguirse una adhesión mejorada extruyendo el polietileno a temperaturas muy altas. Sin embargo, esto no ha conducido al grado deseado de resistencia adhesiva y, además ha creado otros problemas en este procedimiento. Entre estos problemas están el de que la película fundida forma una especie de "cuello" en los bordes formando un glóbulo sobre cada borde que tiene que desbastarse después, ocasionando desperdicios tanto de revestimiento como del substrato. Esta denominada formación de "cuello" es una disminución de la anchura de la película entre la matriz de extrusión y el punto en que se deposita la película sobre el substrato. Otra dificultad que se presenta con los procedimientos seguidos en esta técnica antes de ahora es que no pueden realizarse con toda la rapidez deseada y obtener no obstante un producto satisfactorio.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona ahora un procedimiento mejorado para revestir substratos no metálicos por extrusión de un polímero de etileno plastificado por el calor en forma de una película delgada y depositar la película sobre el substrato antes de que se haya producido ningún enfriamiento sustancial de la misma. Como característica esencial del invento, el

287047



polímero de etileno empleado es el copolímero aleatorio de etileno y un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado. Es conveniente que el copolímero aleatorio con tenga de 2 a 12% en peso del ácido monocarboxílico, y pre feriblemente de 3 a 5% en peso. Se obtienen resultados particularmente favorables cuando el ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que se emplea en el copolímero aleatorio contiene de 3 a 7 átomos de carbono por molécula.

10 El procedimiento del invento es especialmen te adecuado para el revestimiento de textiles tejidos o no tejidos, o bandas. En el revestimiento de substratos de plástico o papel, tal como películas plásticas, es pre ciso que haya resistencias de unión extraordinariamente favo  
15 rables, así como también velocidades de arrastre convenientes. El revestimiento puede aplicarse ventajosamente sobre pelicul as de acetato de celulosa, de homo- o copolímeros de cloruro de vinilideno o de poli (tereftalato de etileno). Además, el invento se refiere a los artículos revestidos que se ob  
20 tienen con el procedimiento aquí descrito.

En una realización más preferida del invento, se extruye por fusión en caliente un copolímero aleatorio de etileno y un ácido acrílico que contiene en forma polimerizada de 2 a 12% en peso de un ácido acrílico, en forma  
25 de una película delgada y la película se deposita sobre el substrato que se quiere revestir, por ejemplo, pelicul a, hoja o lámina. El substrato puede estar constituido por materiales no metálicos, por ejemplo, madera, papel, cartón, papel ondulado, cuero tejidos, celofán, vidrio, glas  
30 sine y plástico.

287047



Con el término "un ácido acrílico" tal como se usa en toda esta memoria descriptiva, se alude a un ácido monocarboxílico alfa, beta, monoetilénicamente insaturado que tiene de 3 a 7 átomos de carbono. Son ejemplos específicos representativos de tales ácidos:

5 ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido tíglico, ácido angélico y ácido seneciólico. Entre estos ácidos se prefiere el ácido acrílico mismo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ).

10 Los copolímeros empleados en el procedimiento de este invento son copolímeros aleatorios y pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo, sometiendo una mezcla agitada de etileno y un ácido acrílico a presiones y temperaturas altas en presencia de un catalizador conveniente.

Además de las ventajas arriba mencionadas del presente procedimiento, se ha encontrado que la tinta se adhiere bien a los revestimientos de los copolímeros empleados en el procedimiento de este invento. No se necesita tratamiento especial para la impresión sobre los productos de substratos revestidos de este procedimiento con tinta flexográfica. La resina empleada en el procedimiento de este invento posee, según se ha encontrado, un valor bajo de gel, tiene color excelente y presenta buenas características de extrusión. Como ilustración de estas últimas cualidades, se encuentra que el copolímero constituido por 97,4% en peso de etileno y 2,6% en peso de ácido acrílico puede estirarse hasta velocidades de más de 161,6 m. por minuto y que, a dicha velocidad, la formación de "cuello" es solamente de 3,05 cm.

287947



En el procedimiento de extrusión de flujo caliente de este invento, pueden incluirse en el fundido cantidades secundarias de materiales tales como colorantes, pigmentos, estabilizadores, lubricantes, resinas distintas del copolímero etileno/ácido acrílico, cargas, etc.

#### E J E M P L O I

En un reactor de autoclave agitado, se prepara un copolímero aleatorio que contiene en forma polimerizada 96% en peso de etileno y 4% en peso de ácido acrílico, tal como se determina por análisis infrarrojo. Se carga etileno en el reactor a la velocidad de 363 kg. por hora y se carga ácido acrílico en el reactor a la velocidad de 0,95 kg. por hora. Se hacen reaccionar los monómeros en presencia de un catalizador peróxido a una presión de 1100 atmósferas y a una temperatura de 210°C. El copolímero se recupera separando el monómero que no ha reaccionado, encontrándose que tiene una densidad de 0,926 gramos por centímetro cúbico y un índice de fusión de 5.

20



T A B L A I

Ejemplo	Temperatura de extrusión °C	Velocidad de arrastre (m./min.)	Espesor del revestimiento (mm.)	Adhesión <sup>+</sup> (Kg./cm <sup>2</sup> .)	
5	4	288	54.8	0.01	0.63
	5	288	67.1	0.01	0.35
	6	288	79.2	0.005	0.21
	7	288	91.4	0.005	0.21
	8	315	54.8	0.013	1.96
10	9	315	67.1	0.01	1.27
	10	315	79.2	0.008	.77
	11	315	91.4	0.008	.63
	12	338	54.8	0.01	2.03
	13	338	67.1	0.01	1.89
15	14	338	79.2	0.008	1.03
	15	338	91.4	0.008	.77

<sup>+</sup>Ensayo de adhesión Perkins-Southwick.

El copolimero se carga a través de un extrusor de 101,6 cm. que tiene un diámetro de 6,35 cm. y luego a través de una matriz de extrusión de 71,1 cm para formar una película fundida. El copolimero se extruye a una temperatura de 302°C. y la película fundida se deposita sobre una base de papel kraft blanqueado de 65 gr./m<sup>2</sup>. La película extruida tiene un "cuello" de sólo 2,54 cm. y presenta muy buena adhesión al papel kraft.

E J E M P L O II

Se reviste de la manera descrita en el Ejem

287947



plo 1, sobre papel kraft de 65 gr./m<sup>2</sup>., un copolímero de  
 etileno/ácido acrílico que tiene la misma densidad y el  
 mismo índice de fusión que el copolímero empleado en el  
 Ejemplo 1, pero que contiene 97% en peso de etileno y 3%  
 en peso de ácido acrílico. Se preparan revestimientos de  
 un espesor de 0,01 mm. sobre el papel. El procedimiento  
 de este invento empleando el copolímero de etileno/ácido  
 acrílico produce un papel revestido que tiene un índice  
 de adhesión de 93 (apartado del 100 posible).

10

E J E M P L O III

Se repite el procedimiento del ejemplo 2  
 en todos sus aspectos esenciales, a excepción de que el  
 revestimiento se regula para espesores de 0,008 mm. El  
 copolímero etileno/ácido acrílico tiene un índice de ad  
 hesión de 72.

15

EJEMPLOS 4 a 15

En todos ejemplos, se realiza el procedi-  
 miento de este invento utilizando un copolímero que tiene  
 97,4% en peso de etileno y 2,6% en peso de ácido acríli-  
 co, de densidad 0,9238 gr./cc. y un índice de fusión de  
 8,7. En la Tabla I se dan los datos para estos ejemplos.

20

E J E M P L O S 16 a 25

En estos ejemplos, se aplica sobre varios  
 substratos identificados en la Tabla II a continuación,  
 el copolímero utilizado en el Ejemplo IV, junto con las  
 temperaturas de extrusión empleadas, los espesores de los  
 revestimientos aplicados y la resistencia al desprendi-

25

30

287947



19 AUG

miento del revestimiento. Los revestimientos se aplican sobre hojas de 20 x 30,5 cm. haciéndolas pasar a través del aparato a una velocidad de 27,4 m./min. Las resistencias al desprendimiento se determinan en un aparato de ensayos que trabaja a una velocidad de 25,4 cm. por minuto sobre muestras de 2,54 cm de ancho.

T A B L A II

Ejemplo	Substrato	Temperatura de extrusión °C.	Espesor del revestimiento (mm.)	Resistencia al desprendimiento (gramos)
16	Tereftalato de polietileno	288	0.028	8
17	"	302	0.028	20
18	Acetato de celulosa <sup>+</sup>	288	0.05	15
19	"	302	0.028	85
20	"	315	---	325
21	"	330	---	CNS
22	Acetato de celulosa revestido con polímero de cloruro de vinilideno. <sup>++</sup>	288	0.025	20
23	"	302	0.03	45
24	"	315	---	70
25	"	330	0.03	275

<sup>+</sup> Copolímero de etileno/ácido acrílico aplicado sobre el lado no revestido.

<sup>++</sup> Copolímero de etileno/ácido acrílico aplicado sobre el lado revestido.

CNS: Abreviatura para "no pudo separarse".

287947



19

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 14 de Mayo de 1962, bajo el nº 194.665, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- N O T A -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para recubrir un substrato no metálico con un polímero de etileno plastificado al calor, por extrusión en forma de película delgada y, antes de que esencialmente se enfríe, depositando la película sobre el substrato, procedimiento en el cual el polímero de etileno empleado es el copolímero aleatorio de etileno con un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado.

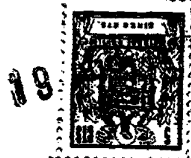
25

2.- El procedimiento del punto 1, en el cual el copolímero aleatorio contiene de 2 a 12% en peso del ácido monocarboxílico.

30

3.- El procedimiento del punto 2, en el cual el copolímero aleatorio contiene de 3 a 5% en peso del ácido.

4.- El procedimiento de cualesquiera de los puntos 1 a 3, en el cual el ácido monocarboxílico contiene de 3 a 7 átomos de carbono por molécula.



5.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual el recubrimiento se deposita sobre un género o banda, tejidos o no.

5 6.- El procedimiento del punto 5, en el cual el recubrimiento se deposita sobre papel.

7.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el recubrimiento se deposita sobre un sustrato de plástico.

8.- El procedimiento del punto 7, en el cual el recubrimiento se deposita sobre una película de plástico.

9.- El procedimiento del punto 8, en el cual el recubrimiento se deposita sobre una película de acetato de celulosa, de homo- o copolímero de cloruro de vinilideno, o de poli(tereftalato de etileno).

10.- UN PROCEDIMIENTO PARA RECUBRIR UN SUBSTRATO NO METALICO CON UN POLIMERO DE ETILENO PLASTIFICADO AL CALOR.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 19 AGO. 1953

P. A.

Alberto de Euzkay  
Per. Fedet.

287947