

P.- 26.934

s. 64/20

21 AGO. 1954



301173

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

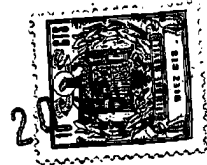
a nombre de SOLVAY & CIE, entidad belga, establecida en 33,
Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

“ MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE EMBALAJES IMPER-
MEABLES “

El presente invento se refiere a embalajes impermea-
bles al vapor de agua, a los gases y a los aromas y resis-
tentes a los productos quimicos, que se presentan en forma
de tubos, frascos, botes, tubos aplastables, etc...

5 Hasta ahora, los embalajes de materia plástica se
realizan generalmente a partir de un solo material de base
siendo las paredes de estos embalajes simples y homogé-
neas.

10 Existe ciertamente un procedimiento que se refiere
a la fabricación de frascos de paredes dobles (patente nor-



teamericana 3.103.036) pero se trata de un modelo de la clase del vaso Dewar en que las dos paredes estan separadas por un gas. Además, se utiliza la misma materia plástica para la realización de las dos paredes.

5 De manera que, cada vez que un utilizador desea hacer uso de un embalaje hecho de materia plástica está obligado a soportar los inconvenientes del material elegido y es posible que no le sea ofrecida ninguna solución válida. Este es el caso especialmente de los frascos para los cuales se exige a la vez buenas propiedades mecánicas, una impermeabilidad elevada al vapor de agua, a los gases, a los aceites, a las grasas y a los aromas y una buena resistencia a los productos quimicos, como por ejemplo cuando se trata de embalar productos sensibles al oxígeno y a la
10
15 humedad tales como articulos alimenticios o productos quimicos.

Es posible obtener embalajes con buenas propiedades mecánicas utilizando como materia plástica de base policloruro de vinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno o poliacetato de celulosa, pero estos embalajes no dan satisfacción desde el punto de vista de la impermeabilidad.

20 Por lo demás, los copolímeros de alto contenido en cloruro de vinilideno poseen propiedades de impermeabilidad muy elevadas, pero convienen difícilmente para realizar embalajes con propiedades mecánicas satisfactorias.

25 Se ha propuesto ya asociar materias plásticas dotadas de unas propiedades mecánicas y los copolímeros a base de cloruro de vinilideno para realizar embalajes estancos. Según la técnica propuesta, se realiza el embalaje
30 a partir de materias plásticas, rígidas, luego se reviste



su superficie interna por medio de una solución o de una dispersión de un copolimero a base de cloruro de vinilideno. En el caso en que se desea realizar tubos o frascos, por ejemplo, esta técnica presenta inconvenientes mayores.

5 Asi, la evacuación de los disolventes o del agua plantea un problema muy difícil de resolver. Además, es muy difícil conseguir una capa impermeabilizante de grosor suficiente y uniforme. Hasta ahora, no parece que esta técnica por revestimiento pueda permitir alcanzar en todos los
10 casos resultados satisfactorios.

Se pueden evitar los inconvenientes vinculados a la técnica del revestimiento del embalaje extruyendo simultáneamente dos tubos concéntricos de materias plásticas diferentes y configurando el embalaje a partir del tubo doble
15 conseguido. Sin embargo, esta técnica no permite conseguir embalajes satisfactorios en todos los casos. En efecto, generalmente por falta de compatibilidad superficial de los materiales en presencia, los embalajes obtenidos a partir de estos tubos presentan los defectos siguientes: deslaminado, transparencia defectuosa y fragilidad.
20

Por el contrario, la solicitante ha comprobado que la asociación de ciertas materias plásticas bien determinadas permiten conseguir embalajes-tubos, frascos, botes, tubos plastables, en los cuales las dos capas concéntricas
25 son perfectamente soldadas una a otra sin solución de continuidad, ni alteración en la intercara y por vía de consecuencia embalajes transparentes impermeables y dotados de buenas propiedades mecánicas.

El presente invento se refiere a embalajes, que además
30 más de buenas propiedades mecánicas presentan una impermea-



bilidad muy elevada al vapor de agua, a los gases, a los aceites, a las grasas y a los aromas así como una buena resistencia a los productos químicos.

5 Estos embalajes se obtienen a partir de dos tubos extruidos concéntricos y firmemente unidos uno a otro, estando constituido uno de los tubos, que asegura las propiedades mecánicas de los embalajes, de una materia plástica elegida en el grupo formado por los polímeros y los copolímeros a base de halogenuros vinílicos y/o de olefinas y
10 estando constituido el otro tubo, que asegura la impermeabilidad, de un copolímero del cloruro de vinilideno que contiene de 65 a 95% y de preferencia de 70 a 87% de cloruro de vinilideno.

15 La capa que asegura las buenas propiedades mecánicas de los embalajes puede ser realizada a partir de polícloruro de vinilo, de copolímeros a base de cloruro de vinilo, de polietileno, de propileno y de copolímeros del etileno.

20 La capa que asegura la impermeabilidad de los embalajes conforme al invento puede ser realizada a partir de un copolímero de cloruro de vinilideno que contiene de 65 a 95% y, de preferencia 70-87% de cloruro de vinilideno. con el cloruro de vinilo se muestran particularmente interesantes para esta aplicación. Sin embargo, el cloruro de
25 vinilo puede ser sustituido en todo o en parte por otros monómeros tales como, especialmente, el nitrilo acrílico, el estireno.

30 Se pueden utilizar igualmente copolímeros del cloruro de vinilideno que contienen monómeros de carácter plastificante y eventualmente estabilizantes. Así, se ha compro-



bado que se obtenían embalajes particularmente interesan-
tes cuando la capa que asegura la impermeabilidad está cons-
tituida por un copolímero que comprende 65-95% de cloruro
de vinilideno, menos de 35 % de cloruro de vinilo y eventual-
mente de nitrilo acrílico y/o de estireno y menos de 15%
de uno o de varios monómeros de carácter plastificante y/o
de estabilizante elegidos entre los ésteres no saturados
eventualmente epoxidados de ácidos mono- o policarboxili-
cos.

Entre los ésteres citados, se pueden considerar es-
pecialmente los acrilatos y metacrilatos de alcohol y de
epoxialcohol, los itaconatos, fumaratos y maleatos de dial-
cohol, de dicalcohol y de diarilo, los itaconatos, fu-
maratos y maleatos de bis(epoxialcoholes) y de bis(epoxi-
cicloalcoholes), los itaconatos, fumaratos y maleatos mixtos
de alcohol de alcohol o de arilo y de epoxialcohol
o de epoxicicloalcohol, los caproatos, caprilatos, capratos,
lauratos, miristatos, palmitatos y estearatos de vinilo o
de alilo, los epioleatos, talatos epoxidados, epoxilau-
ratos de vinilo o de alilo y los succinatos, glutaratos,
adipatos, sebazatos mixtos de alcohol, de alcohol
o de arilo y de vinilo o de alilo.

Los copolímeros del cloruro de vinilideno con plas-
tificación y estabilización interna presentan la ventaja
de no contener aditivo emigrante o extraíble.

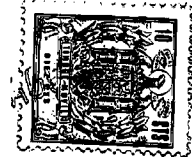
Los ejemplos siguientes están dados a título ilus-
trativo y no limitan en nada el alcance del invento.

A - PREPARACION DE LA RESINA IMPERMEABILIZANTE

Ejemplo 1

Se mezclan íntimamente en un reactor 80 partes en

20



paso de cloruro de vinilideno, 17 partes de cloruro de vi-
nilo, 3 partes de acrilato de 2 etilexilo y una parte de
peróxido de 2.4 diclorobenzocilo. Se introducen luego con
agitación, 0,125 partes de hidroxipropilcelulosa disuelta
5 en 166 partes de agua. Se polimeriza a 50°C durante 46 ho-
ras. El polimero se separa entonces por filtración, luego
se lava, se filtra por succión y se seca en una estufa con
circulación forzada a 50°C durante 48 horas.

El índice de conversión obtenido es superior a 95%.

10 La viscosidad dinámica de una solución al 2% de es-
te copolímero en el ortodichlorobenceno, medida a 120°C,
es de 0,92 centipoises. La temperatura de final de fusión
del polímero, medida por análisis termico diferencial, es
de 162°C.

15 Antes de ser transformado, el copolímero es esta-
bilizado por adición de 20 gr de pirofosfato de sodio por
kgr de resina.

Ejemplo 2

20 Se mezclan íntimamente en un reactor 80 partes en
peso de cloruro de vinilideno, 14 partes de cloruro de vi-
nilo 6 partes de acrilato de epoxiestearilo y una parte
de azobisisobutironitrilo. Se introducen luego con agita-
ción 0,125 partes de un alcohol polivinilico que posee un
índice de hidrólisis de 70%, en solución en 166 partes de
25 agua. Se polimeriza a 55°C durante 42 horas. El copolímero
se recoge como en el ejemplo 1. El índice de conversión es
superior a 95% y la viscosidad dinámica es de 0,89 centipo-
ises, cuando se mide como en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

30 En un reactor, se mezclan íntimamente 80 partes en

301173



23

peso de cloruro de vinilideno, 15 partes de cloruro de vinilo, 5 partes de itaconato de di(2 etilexilo) y una parte de peróxido de laurohilo. Luego, se introducen con agitación 166 partes de agua que contienen 0,125 partes de alcohol polivinílico que posee un índice de hidrólisis de 70 %.

Se calienta a 55° C durante 40 horas prosiguiendo la agitación. El polímero formado es filtrado, lavado y secado. Su viscosidad relativa, medida a 20° C en solución a 10 gr/L en el tetrahidrofurano, es de 1,45. El índice de conversión es superior a 95%. El análisis del polímero se efectúa después de la purificación-disolución en tetrahidrofurano y precipitación por metanol.

Se comprueba que el polímero contiene 5,1% de grupos itaconato (determinación por el método de Zeisel).

Los contenidos en carbono y en cloro son respectivamente de 29% y 67,1%. Se deduce de esto que el copolímero comprende aproximadamente 81% de cloruro de vinilideno, 14% de cloruro de vinilo y 5% de itaconato de di(2 etilexilo).

Antes de ser transformado, el copolímero es estabilizado por adición de 20 gr. de ricinoleato de calcio por kgr de resina.

Ejemplo 4

En un reactor, se mezclan íntimamente 70 partes en peso de cloruro de vinilideno, 26 partes de cloruro de vinilo, 4 partes de itaconato de dilaurilo y 1 parte de peróxido de laurohilo. Luego, se introducen con la agitación 0,125 partes de hidroxipropilcelulosa disueltas en 166 partes de agua. Se lleva a 60°C y se prosigue la agitación. Después de 45 horas, se obtiene un índice de conversión

301173



superior a 95 %. El polímero formado es filtrado, lavado y
secado. La viscosidad dinámica medida a 20° C en solución
a 10 gr/L en el tetrahidrofurano es de 1,42 centipoises.

El análisis térmico diferencial indica una temperatu-
ra de fusión de 142° C.

Antes de ser transformado, el copolímero es estabili-
zado por adición de 15 gr de pirofosfato de sodio por kgs de
resina.

Ejemplo 5

10

En un reactor se mezclan íntimamente 80 partes en pe-
so de cloruro de vinilideno, 12 partes de cloruro de vinilo,
8 partes de itaconato de exilo y de glicidilo y una parte de
azobisisobutironitrilo. Luego, se introducen con agitación
0,18 partes de carboximetilcelulosa y 0,30 partes de metil-
celulosa disueltas en 166 partes de agua. Se polimeriza du-
rante 50 horas a 50° C y se obtiene un índice de conversión
superior a 95 %. El polímero es filtrado, lavado y secado.
Contiene 8 % de itaconato aproximadamente y 11 % de cloruro
de vinilo.

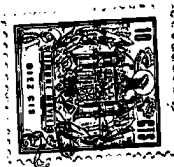
20

Ejemplo 6

En un reactor, se mezclan íntimamente 78 partes de clo-
ruro de vinilideno, 13,5 partes de cloruro de vinilo, 7 par-
tes de itaconato de etilexilo, 1,5 partes de metacrilato de
glicidilo y una parte de azobisisobutironitrilo. Luego, se
introducen con agitación 0,125 partes de hidroxipropilcelulo-
sa disuelta en 166 partes de agua. Se lleva a 50° C y después
de 50 horas, se obtiene un índice de conversión superior a
95 %. El polímero formado posee una viscosidad relativa, me-

30

301173



dida, como en el ejemplo 3, de 1,48. Contiene aproximadamente 7 % de itaconato y 1,5 % de metacrilato de glicidilo (determinado por análisis de contenido en oxígeno oxirano).

Ejemplo 7

5

Se mezclan íntimamente en un reactor 75 partes en peso de cloruro de vinilideno, 15 partes de cloruro de vinilo, 10 partes de maleato mixto de exilo y de glicidilo y una parte de azobisisobutironitrilo. Luego, se añaden con agitación 166 partes de agua en la cual se han disuelto previamente 0,125 partes de hidropropilcelulosa. Se calienta el reactor a 55° C y se prosigue la agitación durante 60 horas. La polimerización es detenida entonces. El índice de conversión es de 97 %. Una solución de este copolímero al 2 % en el ortodichlorobenceno posee, a 120° C, una viscosidad dinámica de 0,90 centipoises.

15

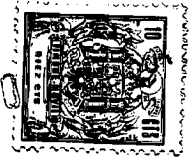
Ejemplo 8

Se mezclan íntimamente en un reactor 75 partes en peso de cloruro de vinilideno, 14 partes de cloruro de vinilo, 6 partes de fumarato de di(2 etilexilo), 5 partes de epoxiesteato de vinilo y una parte de peróxido de laurilo. Luego, se añaden con agitación 166 partes de agua en la cual se han disuelto previamente 0,125 partes de hidroxipropilcelulosa. Se calienta el reactor a 65° C y se prosigue la agitación durante 58 horas. El índice de conversión es de 97 %.

25

Una solución de este copolímero al 2 % en el ortodichlorobenceno posee a 120° C una viscosidad dinámica de 0,85 centipoises.

301173



Ejemplo 9

Se mezclan íntimamente en un reactor 80 partes en peso de cloruro de vinilideno, 16 partes de cloruro de vinilo, 4 partes de estearato de vinilo y una parte de peróxido de 2,4 diclorobenzóilo. Se introducen luego con agitación 0,125 partes de un alcohol polivinílico de 70 % de índice de hidrólisis, disuelto en 166 partes de agua.

Se polimeriza a 50° C durante 33 horas. El índice de conversión obtenido es superior a 94 %. La viscosidad dinámica de una solución de este polímero al 2 % en el ortodichlorobenceno, medida a 120° C, es de 0,94 centipoises. La temperatura de final de fusión, medida por análisis térmico diferencial, es de 170° C.

Antes de ser transformado, el copolímero es estabilizado por adición de 20 gr. de ricinoleato de calcio por kgs. de resina.

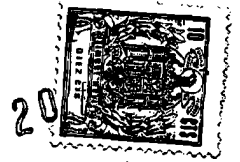
Ejemplo 10

Se mezclan en un reactor 77 partes en peso de cloruro de vinilideno, 13 partes de cloruro de vinilo, una parte de nitrilo acrílico, 7,5 partes de laurato de vinilo, 1,5 partes de metacrilato de glicídilo y una parte de azobisisobutironitrilo. Se introducen luego con agitación 0,125 partes de hidroxipropielulosa en 166 partes de agua. Se polimeriza a 55° C durante 56 horas.

El índice de conversión obtenido es superior a 95 %.

Ejemplo 11

Se mezclan en un reactor 72 partes en peso de cloruro



de vinilideno, 19 partes de cloruro de vinilo, 4 partes de succinato mixto de vinilo y de 2 etilexilo, 5 partes de epoxiestearato de vinilo y una parte de azobisisobutironitrilo. Se introducen con agitación 0,125 partes de hidroxipropicelulosa disuelta en 166 partes de agua. Se polimeriza a 55° C. durante 64 horas.

El índice de conversión obtenido es superior a 95 %.

Ejemplo 12

10 Por medio de un método de polimerización análogo a los que han sido descritos en los ejemplos precedentes, se prepara un copolímero que comprende 75 % de cloruro de vinilideno y 25 % de cloruro de vinilo.

15 Antes de ser transformado, este copolímero es plastificado y estabilizado por adición de 5 gr. de pirofosfato tetrasódico y 20 gr. de aceite de soja epoxidado por kgr. de resina.

Ejemplo 13

20 Se prepara esta vez un copolímero que comprende 85 % de cloruro de vinilideno y 15 % de cloruro de vinilo. Se plastifica y se estabiliza por adición de 5 gr. de nitrato de calcio y 30 gr. de un aceite vegetal epoxidado por kgr. de resina.

Ejemplo 14

25 Se prepara un copolímero que comprende 78 % de cloruro de vinilideno y 22 % de cloruro de vinilo.

Ejemplo 15

30 Se prepara un copolímero que comprende 87 % de cloruro



de vinilideno y 13 % de cloruro de vinilo.

Ejemplo 16

Se prepara esta vez un copolímero que comprende 82 %
5 de cloruro de vinilideno, 13 % de cloruro de vinilo y 5 % de
apoxiestearato de vinilo.

Ejemplo 17

Como anteriormente, se prepara un copolímero que com-
10 prende 83 % de cloruro de vinilideno, 13 % de cloruro de vi-
nilo y 4 % de itaconato de dimetilo.

Ejemplo 18

Se prepara un copolímero que comprende 80 % de cloru-
15 ro de vinilideno, 16 % de cloruro de vinilo, 2 % de acrilato
de etilxilo y 2 % de metacrilato de glicidilo.

B - FABRICACION Y PROPIEDADES DE LOS EMBALAJES IMPER-
MEABLES.

20 1.- Fabricación y propiedades de los frascos

Para fabricar frascos con doble pared conforme al in-
vento, se prefiere operar según la primera técnica siguiente.

Se utiliza una cabeza de extrusión doble alimentada
por dos extrusores que suministran uno la capa interna y el
25 otro la capa externa. Se pueden emplear cabezas con doble
flujo axial o cabezas con doble flujo lateral. Conviene ele-
gir juiciosamente las temperaturas de extrusión de cada uno
de los materiales constitutivos del parison doble con objeto
de asegurar una unión estrecha entre los dos pariscnes tubu-
30 lares desde su salida de la cabeza doble.

20



El primer extrusor está equipado de un material clásico bien conocido para el trabajo de las materias plásticas destinadas a asegurar la rigidez en los frascos. Amasa y funde este material y lo empuja luego a la parte externa de la cabeza doble.

El segundo extrusor está equipado con el material clásico bien conocido para el trabajo de los copolímeros a base de cloruro de vinilideno. Amasa y funde estos copolímeros y los empuja luego a la parte interna de la cabeza doble.

En la primera parte de la cabeza doble concéntrica, las dos materias plásticas son puestas de modo progresivo, simultánea pero separadamente, bajo la forma tubular.

En la segunda parte, los dos tubos fundidos son puestos en contacto íntimo y salen luego de la cabeza en forma de un parison de aspecto homogéneo de pared doble cuyas dos capas de materias diferentes se pegan perfectamente una a otra. Esta pared es transformada inmediatamente en frasco por cualquier técnica conocida, por ejemplo por moldeo por soplado.

Por la técnica citada, partiendo de policloruro de vinilo para la capa externa y de las composiciones o copolímeros descritos en los ejemplos 1, 2, 9, 12 y 13 para la capa interna, se han fabricado frascos con pared doble utilizando una cabeza doble de extrusión concéntrica equipada con un juego de machos e hilera cuyos diámetros son de 18 mm. para el macho interno, de 22 mm. para la hilera externa y de 19,6 mm. para la pieza intermedia que desempeña a la vez la misión de hilera para la parte interna de la cabeza y de macho para la parte externa. Los frascos obtenidos tienen 125 mm. de altura, 55 mm. de diámetro y pesan por termino medio 28 gr. Tienen un grosor total medio de pared del orden de 0,7 mm.

301173



de los que aproximadamente 0,25 mm. de copolímero a base de cloruro de vinilideno. Las propiedades de estos frascos están recogidas en la tabla I siguiente.

5 Por la misma técnica, utilizando el mismo polímero para la capa externa, pero partiendo de las composiciones o copolímeros descritos en los ejemplos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 y 11 para la capa interna, se han fabricado frascos con pared doble con ayuda de una cabeza de extrusión equipada con un juego de machos e hileras cuyos diámetros son de 17,4 mm. para el macho interno, de 22,4 mm. para la hilera externa y de 19,6 mm. para la pieza intermedia. Los frascos obtenidos tienen 125 mm. de altura, 55 mm. de diámetro y pesan por término medio 35 gr. Tienen un grosor total medio de pared de 0,87 mm. del cual aproximadamente 0,34 mm. es de copolímero a base de cloruro de vinilideno. Las propiedades de estos frascos están recogidas en la tabla I siguiente.

15 Siempre por la misma técnica, partiendo de una mezcla de policloruro de vinilo que contiene 15 % de un copolímero a base de butadieno, de estireno y de metacrilato de metilo para la capa externa y de las composiciones o copolímeros descritos en los ejemplos 16, 17 y 18, se han fabricado frascos con doble pared por medio de una cabeza de extrusión equipada con un juego de machos e hilera cuyos diámetros son de 18 mm. para el macho interno, 22 mm. para la hilera externa y 19,6 mm. para la pieza intermedia. Los frascos tienen 125 mm. de altura, 55 mm. de diámetro y pesan aproximadamente 28 gr. Tienen un grosor total medio de pared de 0,7 mm. del cual 0,25 mm. de copolímero a base de cloruro de vinilideno. Sus propiedades están recogidas en la tabla I siguiente.

30 Según una segunda técnica que puede ser utilizada para

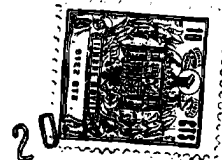


fabricar frascos con pared doble, se emplea un extrusor clásico para extruir la pared interna. El tubo extruido es enfriado y luego revestido por extrusión de la capa externa por paso a través de una cabeza de extrusión análoga a las
5 utilizadas para el recubrimiento de hilos. Importa que el macho central de la cabeza de recubrimiento esté equipado de medios adecuados para acondicionar el tubo interno antes de su revestimiento y para guiar éste de manera eficaz.

10 Así, partiendo de las composiciones o copolímeros descritos en los ejemplos 14 y 15, se ha extruido un tubo de 0,4 mm de grosor de pared. En el orificio previsto para el paso del objeto a enfundar, se introduce este tubo a través de la cabeza. A la altura de la hilera, recibe de
15 modo continuo una uniforme de polietileno fundido. Se obtiene de esta manera un parison con doble pared cuyas dos capas se adhieren una a otra. Este parison es transformado luego en frascos por la técnica del moldeo por soplado. El grosor de la capa interna es del orden de 0,13 mm. Las
20 propiedades de los frascos están recogidas en la tabla 1 siguiente.

Una tercera técnica que se puede utilizar, puede presentar un gran interés cuando las dos materias plásticas empleadas se caracterizan por temperaturas de reblandecimiento muy diferentes; se extruyen separadamente los dos
25 tubos y se enfrían. Estos dos tubos, son calibrados de tal manera que puedan ser enfilados en frío uno dentro de otro con frotamiento suave. Después del enfilado de los dos tubos uno dentro de otro, se calienta el conjunto para provocar
30 su unión permanente. Se puede explotar eventualmente la

301173



memoria plástica de los materiales en presencia; por ejemplo, el tubo exterior puede ser previamente dilatado y se provoca entonces por calentamiento su aprieto sobre el tubo interior. El tubo así obtenido es entonces seccionado en parisones que después de calentamiento a temperatura conveniente pueden ser transformados en embalajes como los tubos extruidos según las otras dos técnicas.



Tabla I

Propiedades Materias utilizadas	Resistencia al choque		Permeabilidades al	
	H 50 * m	Vapor de agua gr/día	Oxígeno cm ³ normales 24 h.atm.	Anhidrido carbónico cm ³ norma- les/ 24 h. atm
Condiciones de la medición	20° C	38° C-9% humedad relativa	20° C	20° C
Policloruro de vinilo	0,4	0,03	0,8	4
Polietileno	6,5	0,02	5,1	10,8
		**		
Ejemplo 1	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 2	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 3	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 4	1,2	0,01	<0,1	<0,1
Ejemplo 5	1,2	<<0,01	<<0,1	<0,1
Ejemplo 6	1,2	<<0,01	<0,1	<0,1
Ejemplo 7	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 8	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 9	1,2	<<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 10	1,2	<<0,01	<<0,1	<0,1
Ejemplo 11	1,2	0,01	<<0,1	<0,1
Ejemplo 12	0,4	<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 13	1,2	<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 14	6,5	0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 15	6,5	0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 16	1,6	<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 17	1,6	<0,01	<<0,1	<<0,1
Ejemplo 18	1,6	<0,01	<<0,1	<<0,1

* Se trata de la altura de caída correspondiente al 50% de rotura determinada estadísticamente con ayuda de frascos llenos de agua a 20°C.

** El signo << significa: notablemente inferior a ...



Esta tabla pone de manifiesto las ventajas de los frascos conforme al invento. Poseen las impermeabilidades elevadas de los copolímeros a base de cloruro de vinilideno, así como las propiedades mecánicas de la segunda materia plástica utilizada. Las permeabilidades de los frascos del invento son de tal modo pequeñas que en la mayoría de los casos la precisión de los aparatos utilizados no basta para medirlas.

Además, los frascos son de aspecto homogéneos y transparentes. Dadas sus propiedades mecánicas y sus impermeabilidades elevadas al vapor de agua, a los gases, a los aceites, a las grasas, a los aromas, convienen perfectamente para el embalaje de productos higroscópicos, sensibles al agua, oxidables y/o aromatizados tales como por ejemplo los productos alimenticios, especialmente el café soluble, los productos fotográficos, cosméticos o químicos.

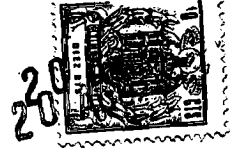
2 - Fabricación y propiedades de tubos impermeables

Partiendo de policloruro de vinilo para la capa interna y de composiciones o copolímeros descritos y de las composiciones o copolímeros descritos en los ejemplos precedentes, se han fabricado tubos con doble pared operando como sigue.

Se utilizan dos extrusores unidos a una cabeza doble concéntrica dispuesta horizontalmente.

El primer extrusor está equipado para trabajo del policloruro de vinilo rígido, el segundo para el trabajo de los copolímeros ricos en cloruro de vinilideno.

La cabeza doble concéntrica está equipada con un juego de machos e hilera cuyos diámetros son 14,7 mm para el macho interno, 18 mm para la hilera externa y 15,4 mm



para la pieza intermedia.

La parte externa es alimentada de policloruro de vinilo rígido fundido mientras que la parte interna es alimentada de composiciones o copolímeros a base de cloruro de vinilideno.

5

La pieza intermedia desempeña a la vez la misión de macho para la parte externa de la cabeza y de hilera para la parte interna. Es menos larga que las otras dos piezas. De este resulta que a partir de un cierto nivel en el interior de la cabeza, los dos tubos son puestos en contacto íntimo y se adhieren uno a otro bajo el efecto de la presión interna que reina dentro de la cabeza.

10

El tubo doblado sale horizontalmente de la hilera; es recibido en un aparato de calibrado clásico bajo vacío y calibrado de modo continuo. El diámetro exterior de este tubo es de 19,5 mm y su grosor total es de 2, mm distribuidos a razón de 1,65 mm para el policloruro de vinilo rígido y 0,35 mm para el copolímero a base de cloruro de vinilideno.

15

Para obtener un tubo doblado rígido, se elegirá policloruro de vinilo rígido para la pared externa. Si se desea reducir la rigidez del tubo, se empleará un policloruro de vinilo u otra materia plástica menos rígida.

20

Los tubos con doble pared poseen las buenas propiedades de impermeabilidad y de resistencia a los productos químicos de los frascos descritos más arriba. Podrán ser utilizados ventajosamente en los dominios del transporte de los gases (gas de alumbrado por ejemplo), de los disolventes o soluciones químicas, de los líquidos alimenticios, etc.

25

3p

301173



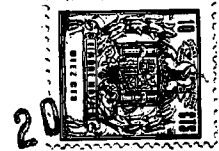
21 A
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en
Bélgica el 19 de Junio de 1963, Nº 507651, el 6 de Febrero
de 1946, Nº 516306, el 12 de Mayo de 1964, Nº 520204, el 12
de Mayo de 1964, Nº 520205, y el 12 de Mayo de 1964, Nº
520206, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de embala-
jes impermeables al vapor de agua, a los gases, a los aceites,
a las grasas, a los aromas y que resisten a los productos
químicos que se presentan en forma de tubos, frascos, botes,
tubos aplastables, etc. caracterizadas porque los mismos se
realizan a partir de dos capas de materia plástica dispues-
tas concéntricamente y unidas firmemente una a otra, estan-
do constituida una de las capas que aseguran las buenas
propiedades mecánicas de los embalajes de una materia plás-
tica elegida en el grupo formado por los polímeros y los
copolímeros a base de halogenuros vinílicos y/o de olefi-
nas y estando constituida la otra capa que asegura la im-
permeabilidad de los embalajes de un copolímero del cloruro
de vinilideno que contiene de 65 a 95% de cloruro de vini-
lideno.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das por que la capa que asegura la impermeabilidad está
constituida por un copolímero del cloruro de vinilideno que
contiene de 70 a 87% de cloruro de vinilideno.

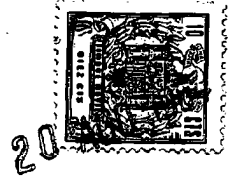


3^a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura la impermeabilidad está constituida por un copolímero de cloruro de vinilideno y de cloruro de vinilo que contiene de 65 a 95 % de cloruro de vinilideno y de 35 a 5 % de cloruro de vinilo.

4^a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura la impermeabilidad está constituida por un copolímero de cloruro de vinilideno y de cloruro de vinilo que contiene de 70 a 87 % de cloruro de vinilideno y de 30 a 13 % de cloruro de vinilo.

5^a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura la impermeabilidad está constituida por un copolímero que comprenda de 65 a 95 % de cloruro de vinilideno, menos de 35 % de cloruro de vinilo y eventualmente de nitrilo acrílico y/o de estireno y menos de 15 % de uno o de varios monómeros de carácter plastificante y/o estabilizante elegidos entre los ésteres no saturados eventualmente epoxidados de ácidos mono o policarboxílicos.

6^a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura la impermeabilidad está constituida por un copolímero que comprenda de 65 a 95 % de cloruro de vinilideno, menos de 35 % de cloruro de vinilo y eventualmente de nitrilo acrílico y/o de estireno y menos de 15 % de uno o varios ésteres no saturados eventualmente epoxidados de ácidos mono- o policarboxílicos elegidos entre los acrilatos y metacrilatos de alcohol y de epoxialcohol, los itaconatos, fumaratos y maleatos de alcohol, del dicitcloalcohol y de diarilo, los itaconatos, fumaratos y maleatos de bis(epoxialcoholes) y de bis(epoxicicloalcoholes), los itaconatos, fumaratos y maleatos mixtos de alcohol, de cicloalcohol,



o de arilo y de apoxialcoholo o de epoxicicloalcoholo, los caproatos, caprilatos, capratos, lauratos, miristatos, palmitatos y estearatos de vinilo o de arilo, los epoxiestearatos, talatos epoxidados, epoxilauratos de vinilo o de arilo y los succinatos, glutaratos, adipatos, sebazatos mixtos de alcoholo, de cicloalcoholo o de arilo y de vinilo o de ali-
5 lo.

7a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura las buenas propiedades mecánicas está constituida sustancialmente por policloruro de vi-
10 nilo.

8a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura las buenas propiedades mecánicas está constituida por un copolímero del cloruro de vini-
15 lo.

9a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura las buenas propiedades mecánicas está constituida por polietileno.

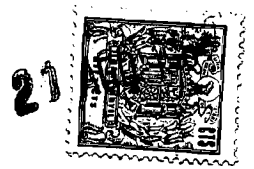
10a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura las buenas propiedades mecánicas está constituida por un copolímero del etileno.
20

11a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por que la capa que asegura las buenas propiedades mecánicas está constituida por un propileno.

12a.- Mejoras introducidas en la fabricación de embalajes impermeables.
25

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

301173



Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, **21 AGO. 1964**
P. A.

Carta
Atención de E...
Por medio de

301173

mtr/.

mm