

10 D



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° P. 17977.

320560

Memoria Descriptiva

sobre

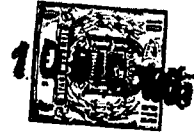
"Procedimiento para revestir la superficie de una película termoplástica de un material orgánico sintético".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en
Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, S.W.1, Inglaterra.

Este invento se refiere a películas revestidas y, más especialmente, a películas termoplásticas orgánicas, sintéticas dotadas de un revestimiento susceptible de cerrarse, unirse, sujetarse térmicamente,

5. y a un procedimiento para la obtención de películas re-

320560



-2-

vestidas susceptibles de cerrarse térmicamente.

- Es sabido que cuando este tipo de películas se revisten con capas de material adecuadamente elegido, con objeto de hacerlas térmicamente cerrables, tal como
5. capas de copolímeros de cloruro de vinilideno, tienen una tendencia tan elevada a la captación de cargas electroestáticas que resultan inadecuadas para utilizarse en muchos tipos de maquinaria automática para el embalaje. Es por tanto conveniente incluir en la capa susceptible
10. de cerrarse térmicamente, una substancia que comunique a la película revestida, propiedades antiestáticas.

- Desgraciadamente, cuando las substancias que normalmente se utilizan para comunicar propiedades antiestáticas a las películas, se aplican en la forma
15. de un revestimiento superficial a las películas de poliolefinas especialmente películas de polipropileno, en cantidades suficientes para comunicar mejoras importantes en las propiedades antiestáticas, solo se obtiene una adherencia muy deficiente a la película base, ex-
20. cepto si la película se reviste primeramente con una capa de fijación o adherencia de, por ejemplo, una resina termoestable insoluble en agua prácticamente. El tener que emplear este revestimiento de fijación o adherencia, es, a la vez, costoso e inconveniente.

25. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un procedimiento para revestir películas termoplásticas con capas térmicamente susceptibles de cerrarse, dotadas de buenas propiedades antiestáticas, sin necesidad de utilizar una capa de fijación o adherencia.
30. Otro objeto de este invento es proporcionar películas



revestidas perfeccionadas.

- Consiguientemente, se proporciona un procedimiento que comprende el revestir la superficie de una película termoplástica orgánica, sintética, con una dispersión de un polímero susceptible de cerrarse térmicamente; dicha dispersión contiene de 0,5% a 5% en peso de su contenido de sólidos polímeros, de un agente iónico antiestático que incluya la sal metálica, amónica o amínica del procedimiento sulfonado de condensación de formaldehído y un hidrocarburo aromático, y el secar a continuación la película revestida, para depositar una capa continua de revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, sobre la película mencionada.
5. Las películas termoplásticas orgánicas, sintéticas, susceptibles de revestirse de acuerdo con este invento, incluyen las obtenidas partiendo de polímeros de propileno, polímeros de densidad elevada de etileno, polímeros de buteno-1 y 4-metil penteno-1, copolímeros bloque de uno o más de estos polímeros, poliésteres tales como tereftalato de polietileno, poliamidas tales como polihexametileno adipamida, polihexametileno sebacamida o policaprolactam y polímeros y copolímeros de oximetileno. Los polímeros o copolímeros pueden mezclarse con aditivos, por ejemplo estabilizadores, pigmentos, etc.
10. Con preferencia, la dispersión contiene de 1 a 3% de dicho agente antiestático.
15. Se prefiere emplear la sal de metal alcalino o alcalino térreo del mencionado producto de condensa-
- 20.
- 25.
- 30.

320560



-4-

ción sulfonado.

Los hidrocarburos aromáticos preferidos, son el naftaleno y los alquil naftalenos.

Este invento incluye también las películas revestidas resultantes.

- 5.
- Se prefiere que la dispersión mencionada no contenga más agente iónico de superficie activa de tal modo que no se perjudique la adherencia a la película base. Sin embargo la presencia de cantidades muy pequeñas, hasta 0,5% de agentes iónicos de superficie activa que pueden haberse usado en la preparación de la dispersión de polímero, puede tolerarse en ciertos casos.
- 10.
- Por ejemplo puede ser conveniente preparar la dispersión de polímero susceptible de cerrarse térmicamente, por una polimerización en dispersión, utilizando cantidades muy pequeñas de agentes catiónicos de superficie activa o agentes aniónicos de superficie activa tales como sales de metal alcalino de alcoholes alifáticos de cadena larga sulfatados o sulfonados.
- 15.
- 20.
- Si se desea, las características de mojabilidad de dicha dispersión pueden mejorarse incluyendo en ella una pequeña cantidad de un agente no-iónico de superficie activa, por ejemplo hasta 2% en peso, sobre la base del peso de los sólidos del polímero.
- 25.
- Se prefiere añadir el agente no iónico de superficie activa utilizado en el procedimiento de este invento, a la dispersión del polímero, mejor que antes de su preparación por polimerización.
- 30.
- Como ejemplo de agentes no iónicos de superficie activa adecuados, susceptibles de utilizarse,



- pueden citarse los productos de condensación de óxido de etileno con ácidos grasos o con amidas de ácidos grasos, copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, nonil fenol polioxietilado, octil cresol polioxietilado, alcoholes alquílicos polioxietilados, tales como los alcoholes oleílico y cetílico, y el acetato de polivinilo hidrolizado. Las cantidades especialmente adecuadas de agente de superficie activa no-iónico, para usarse en este invento, son de 0,4 a 1,5% en peso sobre la base del peso de los sólidos del polímero.
- 5.
- 10.

- Quando el procedimiento de este invento se utiliza para revestir películas de poliolefinas tales como polipropileno, es normalmente necesario activar primero la superficie de la película por cualquiera de los métodos conocidos para mejorar la adherencia de capas a la misma, por ejemplo, sometiéndola al tratamiento mediante descargas en corona, o al tratamiento con ozono o agentes oxidantes químicos tales como halógenos, permanganato potásico y ácido crómico. De estos tratamientos se prefiere el de las descargas en corona a causa de su efectividad y por ser un procedimiento en seco de fácil aplicación.
- 15.
- 20.

- Como polímero de revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, puede utilizarse cualquier polímero, incluyendo los copolímeros, que puedan cerrarse térmicamente sobre la película a la que se aplican, por equipo corriente de cierre térmico (ver H.P. Zade, "Heat Sealing and High Frequency Welding of Plastics" Temple Press, Londres, 1959).
- 25.

30. Por proporcionar revestimientos resistentes y

320560



-6-

- elevadas resistencias al cerrarse térmicamente, y debido a su resistencia a la humedad, y la baja permeabilidad para los gases, los revestimientos susceptibles de cerrarse ó unirse térmicamente, preferidos, son los copolímeros de cloruro de vinilideno en cantidad superior, con otro compuesto monoetilénicamente insaturado, copolimerizable con el primero, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilamida, éter metil vinílico, éter vinil etílico, quetona metil vinílica y acrilonitrilo, por ejemplo copolímeros que contengan entre 80 y 95% en peso de cloruro de vinilideno y hasta el 20% en peso de acrilonitrilo. Se prefiere especialmente emplear tercopolímeros de cloruro de vinilideno con monómeros copolimerizables de la índole indicada,
5. y adicionalmente una pequeña proporción, por ejemplo de 0,5 a 5% en peso del copolímero, de un ácido monocarboxílico o policarboxílico etilénicamente insaturado, o un éster parcial de un ácido policarboxílico monoetilénicamente insaturado. Como ejemplos de estos ácidos figuran los ácidos acrílico y metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido aconítico, el ácido citracónico, y el ácido mesacónico. La presencia de estos monómeros ácidos en los copolímeros citados, tiene un efecto beneficioso sobre la adherencia del copolímero a la película base; en general, el empleo de proporciones superiores al 5% tiene un efecto indeseable sobre la estabilidad térmica del producto.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Otros revestimientos de copolímero susceptibles de cerrarse térmicamente, que pueden aplicarse co-



-7-

- mo dispersiones, son el acetato de polivinilo, el acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, los copolímeros butadieno/acrilonitrilo, los copolímeros butadieno/estireno, los copolímeros butadieno/metacrilato de metilo, los copolímeros butadieno/metacrilato de metilo/estireno, los copolímeros metacrilato de metilo/ácido metacrílico, los copoliésteres de ácido tereftálico y otros ácidos dicarboxílicos con un glicol, por ejemplo los que no contienen más de cuatro
5. proporciones moleculares de ácido tereftálico para una proporción molecular de ácido sebácico en combinación; copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, o con acrilato de metilo o etilo, copolímeros de acetato de vinilo con etileno o propionato de vinilo, y copolímeros de cloruro de vinilo con etileno o con acetato de vinilo.
10. 15.

- Se comprenderá que la concentración y tamaño de las partículas del polímero en la dispersión de revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, habrá de elegirse de tal modo que se forme una capa continua susceptible de cerrarse térmicamente. Normalmente, se utilizará una concentración del 20% como mínimo.
- 20.

- El revestimiento puede aplicarse por cualquier técnica adecuada tal como revestimiento con rodillo, rociado, distribución con cuchilla fija, o revestimiento con chorro de aire, y la capa puede secarse a cualquier temperatura superior a 50°C. La temperatura de secado preferida, es de 100 a 140°C.
- 25.

- La dispersión de revestimiento puede contener otros aditivos, por ejemplo, antioxidantes, tintes,
- 30.

32056010D



-8-

- pigmentos, lubricantes, agentes anti-bloqueo, y estabilizadores para la luz ultravioleta. Es también útil añadir agentes de deslizamiento, por ejemplo sólidos pulverizados insolubles en el revestimiento susceptible
5. de cerrarse térmicamente, tal como almidón, talco, óxido de zinc, carbonato cálcico, carbonato magnésico, tierra de infusorios tal como "Superfloss", sílice, caolín, dióxido de titanio, tetraóxido triférrico y otros óxidos inorgánicos, carbonatos, silicatos, aluminatos y alúmino-silicatos y polímeros finamente dispersados tales como polipropileno y cloruro de polivinilo; el tamaño de las partículas del agente de deslizamiento, está comprendido normalmente entre 0,1 y 20 micrones, y con preferencia, para su mejor efecto, es
10. del orden de 0,2 a 5 micrones. Es también preferible incluir un agente anti-bloqueo que funda a una temperatura superior a la temperatura máxima que pueda encontrarse durante el almacenamiento de la película revestida, y que sea insoluble en el revestimiento, por
15. ejemplo ceras naturales, cera parafina, ceras microcristalinas, cera de abejas, cera carnauba, cera montana y ceras sintéticas tales como aceite de ricino hidrogenado, ceras de hidrocarburos clorados, amidas de ácidos grasos de cadena larga, etc.
- 20.
25. Las películas revestidas a que este invento se refiere pueden carecer de orientación u orientarse en una o ambas direcciones en el plano de la película, y si se orientan en ambas direcciones la orientación puede ser igual en ellas, o desigual, con el mayor
30. grado de orientación en una dirección preferida (co-



rrientemente la dirección longitudinal). Las películas orientadas pueden estabilizarse térmicamente antes o después del tratamiento de revestimiento.

5. Las películas a que este invento se refiere, orientadas por tensión en una o en ambas direcciones, o sin orientar, pueden utilizarse para la mayoría de las aplicaciones para las que se utilizan películas de polietileno ester de celulosa o tereftalato de polietileno, en espesores comprendidos entre 0,00635 mm y 10. 0,254 mm por ejemplo, como películas para el embalaje.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes se expresan como partes en peso.

15. Las dispersiones de copolímero usadas en todos los ejemplos, se prepararon por un procedimiento de polimerización de una dispersión acuosa libre de emulsificador, utilizando un sistema catalizador de persulfato amónico/metabisulfito sódico.

EJEMPLO 1 -

20. Una película de 0,0127 mm de espesor, biaxialmente estirada, térmicamente estabilizada, de polipropileno isotáctico, se sometió a un tratamiento de descargas en corona para reducir de 90° a 25.4 70° su ángulo de contacto con el agua. Luego se revistió mediante rodillos de grabado con una dispersión de la composición siguiente:

50 partes de un tercopolímero de cloruro de vinilideno/acrilonitrilo/ácido acrílico (91:9:2).

50 partes de agua

320560



-10-

0,5 partes de la sódica de un condensado sulfonado de formaldehído y naftaleno,

1 parte de cera candelilla dispersada en 0,2 parte de un alcohol cetílico polioxietilado.

5. La película revestida se secó a 80°C para obtener un revestimiento claro de, 0,00254 mm de espesor.

EJEMPLO 2 -

Se repitió el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, siendo la única diferencia el empleo de 1 parte en lugar de 0,5 parte de la sal sódica del condensado sulfonado de formaldehído y naftaleno.

10.

Se realizó un experimento de control empleando el procedimiento del Ejemplo 1 pero omitiendo el agente antiestático.

15.

Las propiedades de las películas revestidas, obtenidas de acuerdo con los Ejemplos anteriores, figuran en la Tabla siguiente.

Ejemplo	Resistencia cierre térmico (gramos/mm)	Valor de bloqueo a 38°C (g)	Resistividad superficial a 50% R.H. (ohmios cm/cm)
1	9,8	45	5×10^{11}
2	9,5	60	2×10^{10}
Control	8,6	75	2×10^{14}



- a - Los cierres térmicos se realizaron a $130^{\circ}\text{C}/0,35$ kg/cm^2 durante 2 segundos con un aparato de cierre térmico "Sentinel" de 25 mm de ancho y 30 cm de largo.
5. b - El valor de bloqueo se determinó del modo siguiente, se superpusieron dos capas de la película revestida sometidas a una carga de $0,023 \text{ kg}/\text{cm}^2$ durante 20 horas a 38°C . Una capa se acopló a una de un par de placas paralelas rectangulares de $101 \times 76 \text{ mm}$ y
10. la otra capa se acopló a la segunda placa. Las placas se separaron suavemente de tal modo que se permitiera que las capas se separaran una de otra simétricamente desde los bordes distintos de las placas. Se midió la fuerza máxima inmediatamente antes de la separación.
15. c - Las mediciones de resistividad superficial se registraron después de que la muestra se había guardado durante 2 minutos para dejar que se equilibrara con la humedad registrada.
20. EJEMPLO 2 -
- Se repitió el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, pero utilizando un látex de:
- 50 partes de un tercopolímero de cloruro de vinilideno: acrilonitrilo: ácido itacónico (90:8:2).
25. 1 parte de la sal sódica de un condensado sulfonado de formaldehído y naftaleno.
- 1 parte de cera candelilla dispersada en 0,2 parte de un alcohol cetílico polioxietilado.
- El revestimiento se secó a 120°C para obtener
30. un revestimiento claro de un espesor de $0,00254 \text{ mm}$.

320560

-12-



EJEMPLO 4 -

Se repitió el procedimiento indicado en el Ejemplo 4, pero omitiendo la sal sódica de un condensado sulfonado de formaldehído y naftaleno.

5. EJEMPLO 5 -

Se repitió el procedimiento indicado en el Ejemplo 2, substituyendo la sal sódica de un condensado sulfonado de formaldehído y naftaleno, por la sal sódica de un condensado sulfonado de formaldehído y un metil naftaleno. Las propiedades de la película condensada obtenida de acuerdo con los Ejemplos 3 a 5 se indican en la Tabla siguiente.

Ejemplo	Resistencia cierre térmico	Valor de bloqueo a 38°C	Resistividad superficial a 50% R.H.
3	190	40	5×10^{11}
4	210	30	$>2 \times 10^{14}$
5	210	50	5×10^{12}

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
20. corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 50363/64 de 10 de diciembre de 1964 aco-



- giéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR LA SUPERFICIE DE UNA PELICULA TERMOPLASTICA DE UN MATERIAL ORGANICO SINTETICO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª - Procedimiento para revestir la superficie de una película termoplástica de un material orgánico sintético, con una dispersión acuosa de un polímero susceptible de cerrarse térmicamente, caracterizado porque dicha dispersión que contiene de 0,5% a 5% en peso de su contenido de sólidos polímeros, de un agente iónico antiestático que comprende la sal de metal, amonio o amina del producto sulfonado de condensación
10. de formaldehído, y un hidrocarburo aromático, se adhiere a la superficie de la película termoplástica, y a continuación se efectúa el secado de la película revestida para depositar una capa continua del revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, sobre dicha película.
15. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la mencionada dispersión contiene hasta el 2% en peso, sobre la base del peso de los sólidos polímeros, de un agente no-iónico, de superficie activa.
20. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la película termoplástica de un material orgánico sintético, se obtiene de polipropileno.
25. 30.

320560,000



-14-

- 4ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la película termoplástica de un material orgánico sintético, se obtiene de tereftalato de polietileno.
5. 5ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente iónico antiestático, comprende una sal de metal alcalino o alcalino térreo del mencionado producto sulfonado de condensación.
10. 6ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo aromático comprende naftaleno o un alquilnaftaleno.
15. 7ª - Procedimiento, según reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente no-iónico de superficie activa, se añade a la dispersión de polímero.
20. 8ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie de la película se activa primero para mejorar la adherencia del revestimiento a la misma.
25. 9ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque la película se somete a un tratamiento de descarga en corona.
30. 10ª - Procedimiento, según reivindicación 8ª, caracterizado porque la película se trata con un agente oxidante químico.
- 11ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, comprende un copolímero de cloruro de vini-

320560

10D



-15-

lideno en cantidad elevada, con otro compuesto monoetilénicamente insaturado, copolimerizable con aquél.

5. 12ª - Procedimiento, según reivindicación 11ª, caracterizado porque el revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente comprende un tercopolímero de cloruro de vinilideno con otro compuesto monoetilénicamente insaturado y de 0,5 a 5% en peso del tercopolímero de un ácido monocarboxílico o policarboxílico, etilénicamente insaturado, o un ester parcial de un ácido policarboxílico monoetilénicamente insaturado.

10. 13ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión de revestimiento susceptible de cerrarse térmicamente, contiene por lo menos 20% en peso del polímero susceptible de cerrarse térmicamente.

15. 14ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión de revestimiento contiene además un agente de deslizamiento tal como antes se define.

20. 15ª - Procedimiento para revestir la superficie de una película termoplástica de un material orgánico sintético, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

10 DIC 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P. Firmado: E. Hernández Rula