

33614



22.816

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

PATENTE DE INVENCION

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

r.s. L E D O G A, S.p.A.,

-sociedad italiana-

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

MILANO -Italia- Via Roberto Lepetit 8

OBJETO

-Procedimiento para la producción de películas basadas
en alcohol de polivinilo.-

Bat.-



336141

- 1

1 El presente invento se refiere a un pro-
cedimiento para la producción de compuestos en forma de pelícu-
la basados en almidón o dextrina, en derivados hidrosolubles
y polimerizables de formaldehído y alcohol de polivinilo, así
como para la obtención de películas solubles auto-soportadas
5 obtenidas de dichos compuestos.

Las películas obtenidas de soluciones
acuosas de alcohol de polivinilo son conocidas; dichas pelícu-
las, aunque teniendo en general excelentes características me-
cánicas, presentan el inconveniente de ser solubles en agua y
10 permeables al vapor, siendo además notablemente costosas.

Se efectuaron muchas tentativas con el
fin de reducir el coste de películas de alcohol de polivinilo
o para modificar sus propiedades, por ejemplo, por adición de
cantidades sustanciales de diluyentes o extendedores.

15 En efecto, se conocen películas obteni-
das de composiciones, por ejemplo, de alcoholes de polivinilo
y dextrinas; sin embargo, aunque siendo menos costosas, las
mismas no sólo son solubles en agua, sino que exhiben una su-
perficie pegajosa.

20 También es conocido que pueden obtener-
se películas insolubles en agua teniendo composiciones adecua-
das de alcohol de polivinilo y derivados hidrosolubles y poli-
merizables de formaldehído; sin embargo, estas películas son
muy costosas, puesto que el tanto por ciento de alcohol de po-
25 livinilo contenido en las mismas, tiene que ser muy alto, por
ejemplo, del orden de 80%, pues de otro modo las películas ob-
tenidas presentan una pobre resistencia mecánica y poca trans-



336141

- 2 -

1 parencia.

Se ha encontrado que es posible obtener películas insolubles en agua y no pegajosas, que además pueden poseer también una excelente transparencia y pueden ser muy delgadas, impermeables a los gases, provistas de excelentes
5 características mecánicas, teniendo en particular alta resistencia al rasgado y finalmente empleándose composiciones poco costosas si se emplean composiciones formadoras de películas que, además del plastificador, contienen esencialmente alcohol de polivinilo, almidón o en particular dextrina, y derivados
10 de dimetilolurea o de fenolformaldehído o de melamina-formaldehído.

Además, se ha encontrado que las películas teniendo dichas características pueden obtenerse también de composiciones, en que el contenido de alcohol de polivinilo
15 está fuertemente reducido y es, por ejemplo, menor que la suma de los otros dos componentes citados.

Los expertos en la materia saben que la mayor dificultad, que debe vencerse para obtener películas, que tengan buenas características, de alcohol de polivinilo y
20 un diluyente o un aditivo, es que las dos sustancias tienen que ser compatibles; para este fin es necesario en general que el contenido de sólidos, alcohol de polivinilo, más diluyente y aditivo, en la composición filmógena, deberá ser inferior a
25 15%.

Naturalmente, las soluciones con un contenido de sólido tan bajo comprenden, como consecuencia, un elevado consumo de calor para evaporar el agua desde las compo-

336141



- 3 -

1 siciones filmógenas, con el fin de obtener la película acabada.

Ahora se ha encontrado que, contraria-
mente a lo que hubiera podido preverse, las tres sustancias he-
terogéneas, alcohol de polivinilo, almidón o dextrina, derivado
soluble y polimerizable de formaldehído, son compatibles entre
5 sí, dentro del alcance de la composición descrita a continua-
ción, no sólo en la composición filmógena, sino también en la
película acabada, y que tal compatibilidad puede obtenerse por
concentraciones de sólidos también mayores de 24%.

Igualmente imprevisible fué la posibili-
10 dad, encontrada por los inventores, de obtener películas tenien-
do excelentes características, de las composiciones del presen-
te invento, es decir, conteniendo sólo poco más de 30% de alco-
hol de polivinilo, excluyendo agua.

También se ha hallado que la compati-
15 lidad de las sustancias arriba mencionadas, tanto en las compo-
siciones filmógenas, como en la película, pueden incrementarse
añadiendo pequeñas cantidades de tetraborato de sodio o de po-
tasio y que, cuando se excede de cierto límite, dicha compati-
bilidad disminuirá y como primera consecuencia se reducirá la
20 transparencia de la película.

Las películas del presente invento se
obtienen de composiciones consistentes en:

- sustancias sólidas, incluyendo este
25 término sólo alcohol de polivinilo, almidón o dextrina, y deri-
vados de formaldehídos;

- sustancias líquidas, este término in-
cluye agua y plastificante;

336141



1 - pequeñas cantidades de catalizado-
res; aditivos opcionales, con el fin de incrementar la compati-
bilidad de las sustancias sólidas, colorantes, emulsionadores,
agentes gelificadores.

5 Las composiciones del presente inven-
to tienen un contenido de sustancias sólidas inferior a 30%;
teniendo las sustancias sólidas una composición de tanto por
ciento definida por las siguientes proporciones:

Alcohol de polivinilo	$\geq 37\%$
Dextrina o almidón	$\leq 45\%$
Derivado de formaldehido	$\leq 20\%$

10 mientras que el plastificador, por ejemplo, glicerol, se en-
cuentra en proporciones de 10 a 40% de los sólidos.

15 Más particularmente, las composicio-
nes filmógenas, que dan películas de excelentes característi-
cas físicas y mecánicas y de bajo coste, tienen un contenido
de sustancias sólidas comprendido entre 30 y 20%; la composi-
ción de las sustancias sólidas es:

Alcohol de polivinilo	40 - 50%
Dextrina o almidón	34 - 43%
Derivado de formaldehido	12 - 20%

20 El plastificador está en la propor-
ción de 15 a 25% de las sustancias sólidas.

25 En particular se ha encontrado que
las películas obtenidas de las últimas composiciones, usando
dextrina blanca, metilolurea y alcohol de polivinilo de visco-
sidad alta o media, tienen una elevada transparencia, así como
las ya mencionadas excelentes características.

336141



- 5 -

1 Los materiales de partida empleados para la preparación de las composiciones filmables y de las películas del presente invento son:

- almidones, y en particular dextrinas, especialmente dextrinas blancas, obtenidas de varios almidones;

5 - alcoholes de polivinilo teniendo peso molecular alto o medio, y altamente y con preferencia completamente hidrolizados;

- derivados solubles y polimerizables de formaldehído, más precisamente los compuestos de reacción de formaldehído con urea o con melamina o con fenol;

10 - catalizadores de polimerización de dichos derivados de formaldehído, tales como cloruro de amonio, sulfato o nitrato;

15 - polialcoholes como plastificantes de la película, por ejemplo, glicoles, poliglicoles de etileno o propileno, sorbitol, xilitol, y en particular glicerol;

- varios aditivos, en pequeñas cantidades, entre los que pueden mencionarse el tetraborato de sodio, colorantes opcionales, emulsionadores.

20 El procedimiento para obtener las películas del presente invento comprende las siguientes fases:

25 - disolución de la dextrina o del almidón, y aditivos, si los hubiera, en agua caliente, obteniendo así soluciones concentradas, también con más de 35% de peso de sustancia seca;

- disolución separada de alcohol de polivinilo en agua caliente, no excediendo, para los tipos más



336 141

- 6 - 33

1 viscosos, de un contenido de sólidos de 20%;

- mezclar las dos soluciones, obtenien-
do preferentemente soluciones teniendo más de 24% de sustancia
seca; en este punto es posible obtener más de 45% de peso de
dextrina en los sólidos, sin exhibir fenómenos de incompatibili-
5 dad en la solución, ni cuando está seca;

- adición del plastificante; después
del derivado de formaldehído y del catalizador de polimeriza-
ción;

- desaireación al vacío;

10

- vaciado de la película aproximadamen-
te a 90°C sobre una superficie lisa;

- calentamiento de la película a 110 -
150°C en un tiempo comprendido entre 30 segundos y 3 minutos;

15

En esta última operación, se efectúa la
polimerización del derivado de formaldehído y la desecación con-
temporánea de la película.

La humedad de la película obtenida es
2 a 5%; la película puede enrollarse en un rollo sin el riesgo
de que se adhiera.

20

La película puede ser acoplada con otras
películas plásticas, por ejemplo, de polietileno, polipropileno,
cloruro de polivinilo etc., por medio de agentes de trabazón
adecuados obteniendo hojas laminadas, impermeables a los gases
que, dependiendo de las características de la película acopla-
25 da, pueden ser soldables al calor. Estas películas acopladas,
así como la película simple del invento son adecuadas para las
más variadas aplicaciones, por ejemplo, en el campo de los em-

336141



- 7 -

1 balajes, de recipientes de gas o para la protección de metal.

El invento se describirá ahora en los siguientes ejemplos a título de ejemplo no limitativo.

Ejemplo 1

5 Los materiales de partida para la preparación de la película fueron: dextrina blanca de patatas, alcohol de polivinilo, teniendo alta viscosidad y estando completamente hidrolizado, dimetilolurea, glicerol, tetraborato de sodio y cloruro amónico.

10 La dextrina blanca comercial de las patatas tuvo las siguientes características analíticas:

Solubilidad en H ₂ O a 35°C	=	77,16%
Contenido de ceniza	=	0,22%
Humedad	=	3,49%
HCl	=	0,152%

15 El alcohol de polivinilo usado era de grado técnico:

El pH de la solución acuosa al 4% = 6,6

20 Viscosidad en el viscosímetro de Hoesppler, de la misma solución conteniendo 4% de sólidos en agua, a 20°C 68,24 centipoises

% de hidrólisis	=	99,64
Contenido de ceniza	=	0,57%
% de agua	=	3,78

25 Se preparó el derivado de formaldehído, de manera conocida, haciendo reaccionar dos moles de formaldehído con un mol de urea; el producto de reacción cuando se analizó en I.R apareció como consistente en 100% de dimetilolu-

336141



- 8 -

1 rea; este producto se obtuvo en solución acuosa al 20% y se utilizó como tal.

5 El glicerol de tipo técnico presentó un color de paja, reacción neutra bajo litmo, una densidad de 1,257, y contenido de ceniza correspondiente a 0,03%. El tetraborato de sodio cristalino, del tipo comercial, se cristalizó con 10 moléculas de agua. El cloruro de amonio técnico presentó una reacción neutra bajo litmo y un residuo seco de 0,02%.

10 5l litros de agua purificada, 1 Kg de tetraborato de sodio y 27,5 Kg de dextrina se disolvieron en un reactor de 100 litros provisto de un agitador, de camisa calentadora de vapor y de refrigerador de reflujo. La temperatura se llevó hasta 80°C al vacío y estas condiciones se mantuvieron hasta que se obtuvo una solución límpida.

15 Aparte y contemporáneamente se disolvieron 154 Kg de agua y 38,4 Kg de alcohol de polivinilo en un reactor de 500 litros provisto de un agitador muy eficaz, de camisa de vapor y refrigerador de reflujo. La temperatura se llevó gradualmente hasta 90 - 95°C bajo fuerte agitación y durante un tiempo requerido para obtener una solución perfectamente
20 límpida. Una vez listas ambas soluciones, la solución de dextrina se traspasa al reactor de 500 litros y se añadieron 19,8 Kg de glicerol, mientras se agitaba, durante un tiempo de alrededor de media hora. Después de este tiempo, 64,8 kg de solución acuosa al 20% de dimetilolurea y 1,29 kg de cloruro amónico disueltos en dos litros de agua, se añadieron por mezcla a la composición así obtenida. La agitación y la temperatura de 90°C se
25 mantuvieron ulteriormente durante alrededor de una hora. Después



336141

1 de desgasificar la pasta obtenida, bajo ligero vacío (50 mm de Hg), la masa viscosa, así obtenida, se extiende por medio de una espátula sobre una correa transportadora de acero inoxidable altamente pulida, que transporta la delgada capa húmeda a un túnel desecador, calentado al infrarojo a una temperatura de alrededor de 130°C, donde permanecen durante tres minutos. A la salida del túnel desecador la película transparente e incolora es enrollada continuamente sobre carretes.

5
10 Cuando se opera de esta manera, no se encuentran dificultades de elaboración o almacenaje derivadas de fragilidad o pegajosidad de la película. Las propiedades físicas de la película obtenida se indican a continuación y se comparan con las de una película común hecha de alcohol de polivinilo solamente, del comercio.

15 Propiedades físicas y mecánicas

		Película preparada según el invento	Película de alcohol de polivinilo comercial
20	Grosor micras	22	40
	Peso g/m ²	25	45
	Resistencia tensil (transversal) a 50% RH (humedad relativa) kg/mm ²	1985	1,76
25	Alargamiento transversal a 50% RH =%	137	255
	Alargamiento longitudinal a 50% RH %	128,5	230



336141

1.5. 1967

1	Prueba de estallido altura empola	kg/cm ² mm	1,1 21	1,2 25
	Permeabilidad al oxígeno	cm ³ /m ² /atm/24 h	1,2	15
5	Solubilidad en agua a la tempe- ratura de	°C	insoluble a 100°C	40
	Transmitencia de Beckmann	%	80% en el visible	30% en el visible

10 Se presta atención particularmente en la finura de la película obtenida y sobre sus excelentes propiedades fisico-mecánicas, aún superiores a las de la película de alcohol de polivinilo comercial, que además en comparación es mucho más costosa.

Ejemplo 2

15 La película obtenida en el Ejemplo precedente, se acopló como bocadillo entre una película de polietileno teniendo grosor de 50 micras y una película de polipropileno, teniendo grosor de 15 micras, por medio de un aparato conocido en la técnica como un "laqueador de moldeo" utilizando como ad-
20 hesivo una cola basada sobre isocianato (producto de adición de di-isocianatos con poliaminas y polialcoholes) disuelta en tolueno.

25 La película compuesta obtenida apareció como homogénea y fué fácilmente soldable al calor sobre la superficie de polietileno; impermeable al oxígeno (1,1 cm³/metros cuadrados/atm/24 h); impermeable al vapor (0,2 g/m²/24h). Se midió una buena adhesividad entre la superficie de la película del invento y la película de polipropileno, es decir 500 g/cm, y entre



336141

- 11 -

1 la película del invento y la película de polietileno, es decir
170 g/cm.

Ejemplo 3

5 El presente ejemplo ilustra la preparación de una película, en que el tanto por ciento de alcohol de polivinilo en el compuesto se reduce ulteriormente respecto al ejemplo 1, permitiendo así obtener una película aún menos costosa, sin reducir sus propiedades fisico-mecánicas.

Los materiales de partida empleados son los mismos que en el ejemplo 1.

10 En un reactor de 500 litros se añadieron 77 kilos de una solución de dextrina al 35% previamente preparada, conteniendo 25,5 kg de dextrina y 0,8 kg de tetraborato de sodio, a 133 kg de alcohol de polivinilo en solución teniendo 20% de contenido seco. Todo ello se agita enérgicamente manteniendo la temperatura alrededor de 90°C y añadiendo 16 kg de glicerol. Después de haber obtenido una solución homogénea, se agrega durante la última hora de preparación, mientras se mantiene siempre la temperatura a 90°C, así como la agitación, 0,900 kg de NH₄Cl en solución acuosa y 49,4 kg de una solución acuosa al 20% de dimetilolurea. Se extrajo el aire de la pasta de acuerdo con la indicación precedente y la pasta se extendió sobre la correa transportadora por medio de una espátula; la película obtenida después de secar mostró las siguientes características;

25 Grosor	56 micras
Resistencia tensil (transversal) a 50% RH (humedad relativa)	2,14 kg/mm ²
Resistencia tensil (longitudinal) a 50% RH	2,17 kg/mm ²



336 141

- 12 -

1	Alargamiento transversal a 50% RH	244%
	Alargamiento longitudinal a 50% RH	205%
	Transmitancia de Beckmann	70% en el visible
5	Permeabilidad al oxígeno	1,18 cm ³ /m ² /atm/24h

Ejemplo 4

El presente ejemplo ilustra la preparación de una película, en que, en comparación con el ejemplo 3, una parte de la dextrina se sustituye por una parte igual de dimetilolurea. En un matraz de tres litros, una solución previamente preparada al 35% de dextrina, conteniendo 242 g de dextrina sólida y 7 g de tetraborato, se mezcló con una solución ya preparada al 20% de alcohol de polivinilo, igual a 242 g de alcohol de polivinilo sólido. Después de esto, agitando siempre y a una temperatura de 90°C se añadieron 135,5 g de glicerol y subsiguientemente 187 g de pasta de dimetilolurea, conteniendo 40% de sustancia seca y 7,5 g de cloruro de amonio sólido, disuelto en agua. Después de desgasificar el aire incorporado, la pasta se vació sobre una placa de vidrio y el grosor de la viscosa húmeda se igualó por medio de un filmógrafo teniendo una hendidura calibrada pasando sobre el vidrio y arrastrándose por un pequeño motor síncrono.

Después de desecación en el horno se separó la película así obtenida, se condicionó a 50% de humedad relativa; se encontraron las siguientes propiedades físico-mecánicas:

La película resultó insoluble en agua.



336141

1	grosor	40 micras
	Resistencia tensil (transversal) a 50% RH (humedad relativa)	2,3 kg/mm ²
5	Resistencia tensil (longitudinal) a 50% RH	2,34 kg/mm ²
	Alargamiento transversal a 50% RH	220%
	Alargamiento longitudinal a 50% RH	203%
	Transmitancia de Beckmann	75% en el visible
10	Permeabilidad al oxígeno	1,5 cm ³ /m ² /atm/24h

15 Analogamente a las películas preparadas en los ejemplos 1 y 3, tampoco la película descrita en este ejemplo presentó pegajosidad o fragilidad aún con humedades relativas altas o bajas.

Ejemplo 5

20 Este ejemplo ilustra la posibilidad de emplear alcohol de polivinilo teniendo viscosidad media en lugar de alta viscosidad (como en los ejemplos 1, 2 y 3). Los otros materiales de partida empleados en este caso tuvieron las mismas características analíticas que las descritas al principio del ejemplo 1. El alcohol de polivinilo comercial de viscosidad media, empleado para la preparación de la película de este ejemplo, cuando se analizó, mostró las siguientes características:

25	pH de la solución acuosa al 4%	6,7
	Viscosidad en el viscosímetro de Hoesppler de la misma solución conteniendo 4% de sustancia sólida en agua, a 20°C	30,4 centipoises



336141

- 14 - 1967

1	% de hidrólisis	99,3
	Contenido de ceniza	1,05%
	& de humedad	3,5

5 En un matraz de un litro, provisto de agitador y refrigerador de reflujo se disolvieron 4,08 gramos de tetraborato de sodio y 69 g de dextrina, a la temperatura de 80°C y agitando, en 160 g de agua.

10 Cuando esta solución quedó clara, fué vertida en un matraz de 2 l (provisto de agitador y de refrigerador de reflujo sobre un baño calentado eléctricamente), en que se preparó previamente 736 g de una solución acuosa del alcohol de polivinilo arriba descrito, conteniendo 13,05% de sustancia sólida.

15 La mezclase mezcló añadiendo 49,5 g de glicerol y manteniendo la temperatura dentro del matraz a 90°C. Después se añadieron 161,6 g de una solución al 20% de dimetilolurea y 3,23 g de NH_4Cl , agitando y durante otra media hora a 90°C.

20 Una porción de la masa fluida obtenida se extendió sobre placas de vidrio, calibrándola exactamente por medio de un filmógrafo teniendo una hendidura de 500 micras. Las placas se colocaron en un horno para secar; cuando se separaron las películas de las placas y se acondicionaron, presentaron

25 las siguientes características:

grosor	47 micras
Resistencia tensil (transversal) a 50% RH (humedad relativa)	2,40 kg/mm ²



336141

1

Resistencia tensil

(longitudinal) a 50% RH

2,43 kg/mm²

Alargamiento transversal

a 50% RH

244%

Alargamiento longitudinal

5

a 50% RH

230%

Transmitancia de Beckmann

75% en el visible

Permeabilidad al oxígeno

1,3 cm³/m²/atm/24h

Ejemplo 6

10

Este ejemplo ilustra en efecto de diferentes tantos por ciento de tetraborato de sodio presente en el compuesto filmógeno, respecto a la transparencia; la composición de vaciado fué la misma que en el ejemplo 1, excepto naturalmente en lo que respecta al contenido de tetraborato.

15

Los datos se refieren a una película teniendo 50 micras de grosor; el tanto por ciento de transmisión de luz se midió con un aparato convencional de Beckmann.

20

% de tetraborato en las sustancias sólidas + plastificante

Transmisión media de luz (espectro visible) expresado en %

0

59

0,34

59,5

0,81

71

1,2

78

1,6

65

25

Fué análoga la conducta de la película obtenida de un compuesto de vaciado en que se empleó alcohol de polivinilo de peso molecular medio.



336 141

- 16 -

ENE. 1967

1

N O T A

=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5

1.- Procedimiento para la producción de películas basadas en alcohol de polivinilo caracterizado por comprender, la adición de una solución acuosa conteniendo 30% ó más de dextrina y aditivos a una solución acuosa de alcohol de polivinilo, obteniendo por ello preferentemente una concentración de hasta 25% y más de sustancias sólidas; la adición a dicha solución del plastificante, del derivado de formaldehído y del catalizador; la desaireación al vacío; la formación de película a una temperatura de alrededor de 90°C; el calentamiento de la película hasta 110 - 115°C durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y 3 minutos.

10

15

2.- Procedimiento para la producción de películas basadas en alcohol de polivinilo.

Según se describe en esta memoria descriptiva que consta de dieciseis hojas foliadas y escritas a máquina por una sóla de sus caras.

20

Madrid, 27 ENE. 1967

CARLOS ROEB

25