

26

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P. 19351

341001

## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la producción de películas y cintas orientadas".

.==.==.==.==.

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

.==.==.==.==.

Este invento se refiere a nuevas películas y cintas orientadas y a los procedimientos de su producción.

5. Para muchas aplicaciones se necesitan películas o cintas termoplásticas que combinen una gran



- resistencia a la tracción en su dirección longitudinal con suficiente resistencia en dirección transversal de forma que se puedan usar sin fibrilación, por ejemplo. Se han producido tales películas y cintas partiendo de tereftalato de polietileno pero los procedimientos empleados para producir esas películas son muy costosos puesto que el tereftalato de polietileno amorfo debe estirarse al menos un cierto grado en dirección transversal con el fin de que la película resultante pueda tener una resistencia adecuada en esa dirección. Además, las películas más fuertes y tenaces que las producidas a partir de tereftalato de polietileno permitirían el empleo de calibres más delgados con la consecuente economía de material y, lo que resulta importante en aplicaciones que comprendan varias capas superpuestas, v.g., cintas magnetofónicas, capacitores o cintas de máquinas de escribir, economía de espacio. Las mejoras en resistencia y tenacidad aumentan en sí o mejoran las aplicaciones que se pueden dar a la película o cinta.

20. Este invento tiene por objeto producir esas cintas y películas más fuertes y resistentes.

Otra finalidad más del invento es proporcionar un procedimiento simple para su producción.

25. Según el presente invento, proporcionamos películas y cintas de polietileno-1:2-difenoxietano 4:4'-dicarboxilato que posean en dirección longitudinal resistencias a la tracción de por lo menos  $1.406 \text{ kgs/cm}^2$ , preferiblemente de  $3.163 \text{ kgs/cm}^2$  por lo menos, y módulos en flexión de por lo menos  $5,62 \times 10^4$
- 30.

34100-1<sub>3</sub> -



- kg/cm<sup>2</sup>, preferiblemente al menos  $12,65 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> conjugados con una resistencia a la tracción en sentido transversal de por lo menos 211 kgs/cm<sup>2</sup> y preferiblemente con encogimiento de menos del 1% cuando se calienta por espacio de un minuto a 200°C, en el sentido longitudinal de la película o cinta.
5. Estas películas o cintas se pueden producir mediante un procedimiento en el que una capa apropiadamente gruesa de polietileno-1:2-difenoxietano-4:4'-dicarboxilato, dependiendo de la proporción de estiraje empleada, se estira en frío. v.g., en estado sólido, al menos dos veces en su dirección longitudinal no rompiéndose la cinta o película, realizándose el estiramiento a una temperatura que permita estirarse la película o cinta sin deformación de vacíos pero con un cambio del índice relativo de refracción de la película o cinta, manteniéndose la cinta a una temperatura suficiente para hacer que cristalice el polímero, preferentemente antes de ser estirado.
10. Las capas poliméridas para la producción de las películas de nuestro invento se producen preferiblemente por extrusión mediante un molde ranurado o de canal, aunque también podría usarse un molde anular.
15. La cristalización de las capas depende de la temperatura y tiempo de calentamiento. Para velocidades normales de manejo continuo del polímero son suficientes para este tratamiento las temperaturas de 80 a 125°C, siendo menor el tiempo necesario para el tratamiento cuando las temperaturas son más elevadas.
20. La cristalización de las capas depende de la temperatura y tiempo de calentamiento. Para velocidades normales de manejo continuo del polímero son suficientes para este tratamiento las temperaturas de 80 a 125°C, siendo menor el tiempo necesario para el tratamiento cuando las temperaturas son más elevadas.
25. La cristalización de las capas depende de la temperatura y tiempo de calentamiento. Para velocidades normales de manejo continuo del polímero son suficientes para este tratamiento las temperaturas de 80 a 125°C, siendo menor el tiempo necesario para el tratamiento cuando las temperaturas son más elevadas.
30. La cristalización de las capas depende de la temperatura y tiempo de calentamiento. Para velocidades normales de manejo continuo del polímero son suficientes para este tratamiento las temperaturas de 80 a 125°C, siendo menor el tiempo necesario para el tratamiento cuando las temperaturas son más elevadas.

341001 - 4 -



No obstante, se usan temperaturas más elevadas proximas a la de fusión del polímero (aproximadamente  $245^{\circ}$  C puesto que la película o cinta estiradas muestran una tendencia a fibrilar si se calientan después de estiradas a temperaturas mayores que las temperaturas a las que cristalizaron antes de estirado, siendo tan to mayor la tendencia a fibrilar cuanto mayor haya sido la proporción de estirado empleada. Son temperaturas de calentamiento apropiadas antes de estirar la película aquellas comprendidas entre  $150^{\circ}$  y  $220^{\circ}$  C, preferiblemente entre  $200^{\circ}$  y  $220^{\circ}$  C.

La película o cinta producida por extrusión que no se haya de cristalizar, debe enfriarse inmediatamente después de extruída a una temperatura inferior a  $80^{\circ}$  C, preferiblemente inferior a  $60^{\circ}$  C. La película producida por extrusión, que se haya de cristalizar, se puede solidificar también después de la extrusión a dichas temperaturas, pero en este caso se puede emplear una temperatura superior a  $60^{\circ}$  C, preferiblemente una temperatura del orden de  $80-125^{\circ}$  C, al canzándose así la cristalización; elevándose de nuevo la temperatura en cualquiera de los casos a  $150-220^{\circ}$  C después de la solidificación para asegurar que no fibrile la película estirada a temperaturas elevadas.

Para que las películas tengan en particular elevada resistencia a la tracción y un elevado módulo, preferimos estirarlas por menos cuatro veces su tamaño. La proporción máxima de estirado que se puede aplicar sin rotura de las capas depende del peso molecular del polímero pero se pueden conseguir proporciones de 5 veces y mayores, para producir pelícu

341001

- 5 -

26



- la que tenga una resistencia a la tracción de por lo menos  $4.218 \text{ kgs/cm}^2$  y un módulo de por lo menos  $15,47 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ . Nosotros medimos el peso molecular del polímero midiendo su viscosidad relativa en forma de solución al 1% en o-clorofenol. Preferimos que tenga una viscosidad relativa de 1,9 por lo menos y, particularmente una viscosidad relativa de 2,0 por lo menos. Las viscosidades relativas de tan solo 1,7 son totalmente satisfactorias. No obstante, aquellas viscosidades relativas superiores a 2,5 no resultan convenientes porque se necesitan temperaturas de extrusión indebidamente elevadas, produciendo algo de degradación del polímero y también porque se aumenta con ello el costo de la producción del polímero. La proporción máxima de estirado depende de la temperatura de estiraje y de la velocidad del mismo, así como del peso molecular y estado cristalino de la película o cinta. Las películas o cintas cristalizadas necesitan una pequeña relación de estirado para efectuar un grado igual de orientación, según demuestra el cambio de índice de refracción en la dirección de estirado y por la mejora de resistencia a la tracción de las películas o cintas. En condiciones comparables, las capas cristalizadas se pueden estirar solamente en proporciones algo más pequeñas que las capas no cristalizadas, sin romperse.

30. Cuanto más elevada sea la proporción de estirado, tanto mayor deberá ser la temperatura necesaria para obtener una película o cinta libres de discontinuidades.



- Para proporciones normales de estirado de las capas no cristalizadas, la temperatura de estirado deberá ser de  $70^{\circ}\text{C}$  por lo menos. Para proporciones más elevadas de dicho estirado  $80^{\circ}\text{C}$  es una temperatura mínima adecuada para dichos estirados las capas mínima adecuada para dichos estirados las capas cristalinas se estiran mejor a temperaturas más elevadas. Si se estiran las capas o temperaturas indebidamente elevadas, el polímero fluir<sup>u</sup>á al mismo tiempo que se orienta, v.g., a temperaturas del orden de  $180^{\circ}\text{C}$ , v.g., el estirado solo efectúa parcialmente un cambio de índice de refracción en la película o cinta y una mejora parcial en sus propiedades mecánicas. En general, hemos averiguado que es innecesario el efectuar el estirado a temperaturas superior a  $150^{\circ}\text{C}$ .
- 5.
- 10.
- 15.

- Las películas y cintas de nuestro invento son, preferiblemente, de la variedad no tubular y se hacen, preferentemente, por procedimientos de extrusión tubular, aunque también podrían hacerse cortando en tiras película tubular sin costura mediante procedimientos de extrusión tubular.
- 20.

- Hemos averiguado que las capas cristalizadas pueden estirarse consiguiéndose mayor resistencia a la tracción y mayor tenacidad que las de las capas no cristalizadas. Para la realización de un procedimiento de extrusión tubular, para la producción de las capas que componen nuestras películas, se necesita normalmente un molde refrigerador a causa de la naturaleza móvil del polímero, debido a que los procedimientos de extrusión tubular no son los más apropiados para la producción de nuestras películas o cintas y debido a que, en cualquier caso, no dan la mejor uniformidad de
- 25.
- 30.



341001<sup>7</sup> -

26 MAY. 1967

- grosor y planicidad, nuestras películas y cintas se preparan preferentemente mediante capas planas por estirado, v.g., entre juegos de rodillos de distintas velocidades. Se pueden producir cintas estrechas cortando en tiras una película orientada relativamente ancha, pero dichas cintas estrechas se pueden producir también por extrusión de una cinta estrecha sin estirar o por la extrusión de una película relativamente ancha que se corta primero en tiras y después se estira para producir una pluralidad de cintas estrechas estiradas. Estos procedimientos resultan también muy apropiados para la producción de película transparente o cinta transparente, particularmente cuando las papas formadas para estiraje se enfrían después de su extrusión realizada a temperatura de extrusión relativamente elevada, v.g., de 300 a 330°C, preferiblemente de 310-315°C. Estas capas pueden usarse también para la producción de película o cinta transparente cristalizada.
5. Así, nuestro procedimiento preferido para la producción de películas o cintas según nuestro invento, que tienen un encogimiento, cuando se calientan a 200°C durante un minuto, de menos del 1%, comprende el extruir la película manteniendo la película solidificada a una temperatura de 150°C y 220°C y estirar la película al menos dos veces, y preferiblemente, cuatro veces.
10. Nuestras películas o cintas muestran una buena resistencia a la degradación por luz ultravioleta.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

341001

26



- leta, comparadas con el tereftalato de polietileno. Por ejemplo, la resistencia a la tracción de nuestra película se redujo solamente al 85% de su valor inicial después de haber estado expuesta a la luz ultravioleta por espacio de 1.000 horas, mientras que la resistencia a la tracción del tereftalato de polietileno en las mismas condiciones se redujo al 50% de su valor inicial.
5. Nuestras películas y cintas demostraron también ofrecer resistencia a la exposición continua, a elevadas temperaturas y, por ejemplo, después de estas 8 días a 170°C solo habían perdido el 30% de su resistencia original a la tracción.
10. Se pueden incorporar diversos aditivos, v. g., materiales de relleno en partículas finamente divididas, tintes, colorantes, estabilizadores a la acción de la luz o agentes antiestáticos, en las películas o cintas elaboradas según nuestro invento. Se citan como ejemplos de materiales de relleno apropiados el dióxido de tintanio, sílice (incluyendo la sílice de diatomeas), silicatos y aluminio-silicatos. v.g. arcillas, abrasivos como son el cristal en polvo y carborundo y materiales decorativos tales como el talco, mica molida y madreperla molida.
15. La concentración del aditivo y, en el caso de los materiales sólidos, su tamaño de partícula, dependerán de la naturaleza del aditivo y de la finalidad a la que se destine la cinta o película. Por ejemplo, en el caso de un colorante o tinte, preferimos que
- 20.
- 25.
- 30.

- 9 -  
341001 26



- la concentración sea del orden del 0,01% al 5,0% en peso. Cuando se trata de un material de relleno como es la sílice o un silicato, que confiere una superficie mate a la película o cinta, se puede añadir del 1% al 10% en peso con un tamaño de partícula de 0,1 a 10 micras. En el caso de que se añada una sustancia v.g., arcilla, para mejorar las propiedades de deslizamiento de la película o cinta, la concentración preferida es del orden de un 0,05% a un 5,0 % en peso y el tamaño preferido de partícula de 0,01 a 10 micras. Si se trata de materiales decorativos, la concentración preferida de relleno inerte es del 1% al 15% en peso y el tamaño preferido de partícula, de 1 a 20 micras. Con relación a los abrasivos, v.g., cristal molido o carborundo, se pueden usar concentraciones del orden del 1% al 15% en peso y tamaños de partícula de 0,127 mm a 2,5 mm. Para aquellas aplicaciones en que la película o cinta han de verse sometidas a una acción mecánica violenta, v.g., estampado o plegado, preferimos emplear de un 0,25% a un 10% en peso de un material de relleno que tenga un tamaño de partícula del orden de 0,1 a 2,0 micras y una distribución muy exacta del tamaño de partícula, v.g, dióxido de titanio de un tamaño de partícula de aproximadamente 0,2 micras.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Nuestras películas y cintas pueden también laminarse sobre otros materiales que, en sí, pueden o no tener forma de película. Por ejemplo, pueden laminarse sobre madera, papel, metales u otros termoplásticos.

30.



341001

Las películas o cintas así laminadas pue-

- den o no contener cualquiera de los aditivos indica-  
dos anteriormente, siendo en particular un laminado  
muy útil aquel en el que, según nuestro invento, se
5. lamina una cinta o película sin contenido de aditi-  
vo sobre una segunda película que puede ser polieti-  
elno -1:2-difenoxietano-4:4'-dicarboxilato, de otro  
poliéster v.g., tereftalato de polietileno o de cual-  
quier otro material termoplástico, cuya segunda pelí-  
cula contiene los aditivos. De esta forma se puede ob-  
tener el efecto del aditivo sin incurrir en posibles  
efectos indeseables, v.g., se pueden obtener super-  
ficies mate sobre las que se puede escribir o impri-  
mir sin reducir indebidamente su transparencia, lami-  
nado una película o cinta sin material de relleno de  
manera que forma la capa central entre dos películas  
con material de relleno o cintas de acuerdo con los  
principios de nuestro invento.
- 10.
- 15.
- Otra clase muy útil de laminados es aque-  
lla que comprende materiales con propiedades de cie-  
rrre al calor. Se pueden citar como ejemplos de tales  
laminados aquellos con polietileno, acetato de poli-  
vinilo, acetato de polivinilo parcialmente hidroliza-  
do, polímeros mixtos de cloruro de vinilo/acetato de  
vinilo, polímeros mixtos de etileno/acetato de vini-  
lo polímeros mixtos de butadieno/metacrilato de meti-  
lo polímeros mixtos de butadieno/ metacrilato de meti-  
lo/estireno y polímeros mixtos de metacrilato de meti-  
lo/ácido metacrílico. Otro grupo de termoplásticos  
que cuando se laminan con nuestras películas o cintas  
no solamente confieren capacidad de cierre al calor  
sino también impermeabilidad al vapor de agua y otros
- 20.
- 25.
- 30.



341001

- gases comprenden los polímeros mixtos de cloruro de vinilideno con uno o más de los siguientes: acrilonitrilo, ácido itacónico, ácido acrílico o cloruro de vinilo. Cualquiera de las termoplásticos citados con capacidad de cierre al calor, cuando se laminan con nuestras películas o cintas pueden contener, naturalmente, cualquiera de los aditivos indicados anteriormente, hallándose comprendidos entre aquellos aditivos que pueden añadirse convenientemente al termoplásticos con capacidad de cierre al calor
5. los agentes antiestáticos (catiónicos, aniónicos o noniónicos), antioxidantes, tintes, colorantes, lubricantes, antiadherentes, estabilizadores a la luz ultravioleta y estabilizadores de deslizamiento (sólidos o ceras finamente divididos).
- 10.
- 15.

- Las cintas o películas de nuestro invento pueden tener también su superficie modificada, v.g. por aplicación de un recubrimiento muy delgado de material con capacidad de cierre al calor, antiestático o estabilizante a la luz ultravioleta (aunque debido a su gran estabilidad a la luz ultravioleta esto es rara vez necesario) o por aplicación de una capa deslizante que comprende material en partículas v.g., sílice o silicatos de alúmina, o polímeros termoplásticos como son el cloruro de polivinilo metacrilato de polimetilo. Las capas o recubrimientos deslizantes de metacrilato de polimetilo de un tamaño de partícula del orden de 0,1 a 2,0 micras son particularmente útiles porque aumentan la capacidad deslizante de la película o cinta sin aumentar notablemente su turbiedad. También se puede modificar
- 20.
- 25.
- 30.



341001

26

5. la superficie mediante repujado, rugosidad por medios mecánicos o chorreado con arena. También se pueden formar recubrimientos muy delgados reflectantes de un metal, que puede ser aluminio, sobre la superficie de nuestras películas o cintas. Tales recubrimientos metálicos pueden oscilar de grosor entre  $25,4 \times 10^{-7}$  a  $25,4 \times 10^{-6}$  milímetros.

10. A continuación se describen los procedimientos a emplear para la producción de películas o cintas con materiales de relleno, laminadas y de superficie modificada.

15. Se pueden incorporar preferentemente materiales de relleno y otros aditivos que no experimentan reacción química con el polímero o reactivos que forman el polímero, en estos materiales y extruirse el compuesto resultante para obtener la película o cinta con contenido de aditivo. Este procedimiento, especialmente cuando se aplica en el estadio de polimerización conduce a una dispersión más uniforme del aditivo en la película o cinta, los laminados que comprenden una capa exterior o varias capas exteriores con contenido de aditivo pueden producirse por extrusión a través de un molde de canales múltiples en el que se alimenta polímero con aditivo en uno o más canales y polímero sin aditivo en los canales restantes. Dicha película o cinta y el procedimiento de su elaboración se describen en nuestra solicitud británica pendiente No. 7594/65.

30. Se pueden formar laminados tratando primeramente las películas o cintas según nuestro invento con un adhesivo como pueden ser los poliéster-



341001

26 MAR 1964

- res y poliesteres mixtos de bajo peso molecular usa  
dos bien solos o junto con un isocianato, y después  
aplicando una película ya formada de material termo  
plástico con capacidad de cierre al calor acompaña-  
da de calor y presión, v.g., entre rodillos de su-  
perficie caliente. Dicho procedimiento puede usarse  
convenientemente para laminar nuestras películas o  
cintas sobre películas de polietileno o polipropi-  
leno o sobre láminas delgadas metálicas. v.g., pa-  
pel de estaño o aluminio.

- Otro método alternativo de laminar nues-  
tras películas o cintas sobre materiales termoplás-  
ticos y particularmente sobre materiales termoplás-  
ticos con capacidad de cierre al calor es aplicar  
el material sobre nuestra película o cinta como un  
recubrimiento en fundido, partiendo de una solución  
de una dispersión acuosa. Aunque la adherencia de  
tales recubrimientos sobre las películas o cintas  
orientadas de nuestro invento es elevada, puede ser  
necesario para recubrimientos particulares preca-  
lentar la superficie de la película o cinta orienta-  
das para hacerlas más receptivas al recubrimiento  
y producir así una adherencia más fuerte entre la  
película de base y el recubrimiento de cierre al ca-  
lor. Esto se puede realizar mediante una oxidación  
superficial de la película o cinta, v.g., mediante  
oxidación química con dicromato potásico, por ejem-  
plo, ácido cloracético u ozono, por tratamiento a  
la llama de la superficie de la película o cinta  
(produciendo conó la fusión de la superficie de  
la película), o mediante un tratamiento de descarga



341001

26

5. en corona en atmósfera de aire o de cualquier otro gas o mezcla de gases, v.g., cloro, dióxido de azufre u ozono. Se pueden aplicar capas delgadas de imprimación v.g., tintanatos de alquilo o polialquilaminas.

10. Un método muy eficaz para obtener película orientada o cinta, cuya superficie sea más receptiva a la capa de cierre al calor, es aplicar a la película o cinta sin orientar o parcialmente orientada un recubrimiento de polímero termoplástico por lo menos cincuenta veces más delgado que el grosor de la película o cinta sin orientar, teniendo el polímero termoplástico una temperatura de fusión menor que la temperatura de orientación y al menos un átomo de carbono con sustituyente polar por cada seis átomos de carbono de la cadena del polímero. Dicho procedimiento se describe en nuestra solicitud de patente británica No. 7495/66 y este procedimiento se puede usar también para aplicar agentes antiestáticos, estabilizadores ultravioleta, antioxidantes o recubrimientos deslizantes en nuestras películas o cintas, o para mejorar su receptividad a los tintes o tintas de imprimir sobre las buenas características de por sí que tienen a este respecto sin dicho tratamiento.

25. Para evitar el tratamiento previo de la película o cinta orientadas antes del recubrimiento de cierre al calor, el recubrimiento puede aplicarse sobre película o cinta sin orientar y después realizarse la orientación de la película o cinta. Es

30.

341001



to produce una adherencia excelente entre la película o cinta y la capa de cierre al calor.

- Otro procedimiento para trar nuestras películas o cintas con el fin de hacer que se cierren más fácilmente al calor es someter sus superficies a un tratamiento de llama que se puede realizar haciendo pasar la película o cinta orientadas que se han de tratar sobre un rodillo refrigerado mientras se aplica una llama o calor intenso sobre la superficie superior de la película o cinta durante el tiempo suficiente que produzca la distorsión de la película o cinta. La película o cinta, después de este tratamiento, tienen una capa amorfa sobre la superficie y se pueden cerrar al calor a una temperatura del orden de  $160^{\circ}$  a  $230^{\circ}\text{C}$  con una presión de  $0,35 \text{ kgs/cm}^2$  por espacio de dos segundos, obteniéndose resistencias de cierre al calor del orden de 178 a 510 gms/metro.
- 5.
- 10.
- 15.

- El módulo y resistencia a la tracción, aumentados, de nuestras películas o cintas, permiten que se las pueda dar muchas aplicaciones en grosores considerablemente menores que los empleados con la película o cinta de tereftalato de polietileno. En los ejemplos siguientes de las aplicaciones de nuestras películas, que pueden tener un calibre de 5 a 10.000, "calibre" significa una unidad de  $25,4 \times 10^{-5}$  milímetros.
- 20.
- 25.

- Son particularmente útiles en la producción de cintas magnetofónicas y cintas de video con grosor
- 30.



341001

res de solamente un calibre 25 o aún de 5.

- Nuestras películas y cintas pueden usarse en aplicaciones eléctricas, para la producción de capacitores para los que se usa una cinta o película generalmente de un calibre inferior a 100 y para el caso de capacitores muy pequeños que de día en día se emplean más en la industria electrónica; se emplea un grosor de tan solo un calibre 5. Las películas o cintas para capacitores pueden contener materiales de relleno que mejoren su capacidad de deslizamiento y con ella su facilidad de envoltura, siendo en particular un material de relleno adecuado el dióxido de titanio con un tamaño de partícula inferior a 1 micra. Se pueden usar para capas de aislamiento de cables, para los que se puede usar en esta aplicación una cinta o película de nuestro invento con una gran resistencia a la tracción y un grosor de tan solo calibre 10. Pueden usarse en la producción de otros componentes electrónicos y eléctricos tales como, por ejemplo, formadores de bobinas o en la producción de difusores, bobinas y relés en los que la película o cinta forma una capa intermedia entre los diversos devanados del componente eléctrico. Otro ejemplo de este tipo de uso es el aislamiento interfásico en máquinas eléctricas polifásicas, v.g., motores eléctricos trifásicos. Se pueden usar películas o cintas más gruesas, v.g., de calibre 500 a 2000, para fonos de banda que se hayan de usar a temperaturas más elevadas, debido a la elevada resistencia de nuestras películas o cintas a la temperatura elevada continua comparada con el tereftalato de
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

341001



- polietileno. Se pueden usar laminados entre las películas de nuestro invento y papel y fibras sintéticas v.g. fibras de tereftalato de polietileno para fonos de banda y cierres de banda en aplicaciones que exijan temperaturas de trabajo aún más elevadas que las de un motor eléctrico pequeño (de 1/2 c.v. o menos), v.g. hasta 155<sup>o</sup>C y se pueden usar laminados con fibras de vidrio o con mica en aplicaciones en las que se hayan de encontrar temperaturas de hasta 180<sup>o</sup>C. También se pueden usar en la producción de circuitos impresos que se pueden emplear, por ejemplo, en el cableado de vehículos de motor y en otras aplicaciones en las que sea deseable tener un grupo de circuito impreso flexible. Una aplicación similar se encuentra en la producción de cables de cinta que permite su instalación detrás de papel de empapelar, por ejemplo. También se puede usar en la producción de cintas aislantes o de otro tipo que se pueden recubrir con un adhesivo normal o adhesivo de presión y en la producción de película o cinta en relieve o corrugada, siendo esta última muy útil, con un calibre de 200, para el revestimiento de cables, por ejemplo, porque las corrugaciones o irregularidades de la superficie reducen el deslizamiento entre las capas del revestimiento que pudieran ocurrir al doblar el cable, y para el devanado de transformadores que se empapan en una barniz para aumentar la resistencia mecánica porque el barniz se puede introducir a través de las cavidades capilares formadas entre capas sucesivas de la película en relieve o corrugada.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

341001

26 MAY 1958



- Las películas de nuestro invento se pueden usar como recubrimiento y/o soporte de baldosas acústicas, v.g., para hospitales en los que la tranquilidad combinada con la limpieza son, como es lógico de la mayor importancia, y para forrar mangueras o tubos y darlos resistencia a los productos químicos. Dichas mangueras o tubos con resistente al álcali así como al ácido y por ello representan una mejora sobre los forrados con tereftalato de polietileno que en particular no es resistente a la acción de productos alcalinos. Pueden laminarse con fibras sintéticas o con alquitrán para producir un material apropiado para papel embreado o para la construcción de una capa hidrófuga, o bien laminarse con madera, papel, metal u otros materiales que pueden emplearse para motivos decorativos y encuadernación. Pueden emplearse como juntas. También se pueden usar en la producción de cintería, v.g. para tapizado o cestería y perforadas, pueden usarse como sustituto del cuero, v.g., en la producción de zapatos, bolsos y otros artículos de cuero. La película perforada también se puede usar en la producción de vendas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se pueden usar para empaquetamiento, cintas adhesivas en calibres delgados (v.g., 5-200) y como cintas para zunchamiento en calibres particularmente gruesos, v.g., de 750 a 10.000 (2,54 mm). También resultan particularmente apropiadas para arrollamiento retorcido. Se pueden usar para producir cintas y etiquetas adhesivas. Se pueden laminar sobre papel impreso, v.g., para mapas impermeables. La película o cinta
- 25.
- 30.

341001

26 MAY. 1967



- metalizada puede tener muchas aplicaciones como las arriba mencionadas y resultan útiles en particular para la producción de etiquetas y cintas adhesivas y para laminados decorativos, v.g., con madera, papel u otros plásticos. Por ejemplo se puede laminar una película metalizada sobre una tira formada de PVC y usarse como sustitución de la banda o tira de cromo. v.g., como moldura para ventanas de automóviles. Un uso particularmente preferido que se puede dar a la película o cinta metalizada, en forma de delgadas cintas o hilos, es su hilatura en tejidos para producir efectos decorativos. También se puede usar película o cinta metalizada en la producción de láminas delgadas para estampación en las que la película o cinta de base se recubren primero con una capa separable, después se metalizan, luego se recubren con adhesivo que se puede activar con calor; entonces se coloca este laminado sobre la superficie que se desea tratar y se aplica calor a la parte deseada de la película o cinta; cuando se separa el laminado de la superficie sometida al tratamiento, la capa metalizada queda solamente sobre las partes en las que se aplicó calor. El procedimiento se usa particularmente para rotulación en letras doradas, pero también se puede usar con cualquier otro metal o material que se puede depositar como una fina capa sobre la película o cinta.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

Se pueden usar películas o cintas de un grosor de 150-750 de calibre como base para otras películas fotográficas o cinematográficas. También se pueden emplear como base para imprimir, v.g., impresión





341001

26 MAY

- de un calibre de 50 a 300 de grosor. Cuando se usa película o cinta no termotratada (encogible) en la conformación al vacío, se deberá enfriar la película o cinta por debajo de 60°C antes de practicarse
5. el vacío para evitar su contracción. Uno de los usos preferidos de la película conformada al vacío (tanto si es encogible o cristalizada) es la producción de paquetes vesiculados o en ampolla.
- Otros usos comprenden la producción de papel de empapelar lavable o a prueba de lluvia, preferiblemente con la adición de material de relleno para reducir su brillo superficial, para cintas métricas, para las que resultan muy apropiadas debido a su estabilidad térmica, correa o cintas de transportadores, particularmente donde son necesarias
10. unas altas normas de higiene, v.g., en gallineros en batería, como agentes desprendedores de moldes, v.g., en la producción de artículos moldeados con fibra de vidrio, como capa protectora de cascos de buques y barcas y como material de aislamiento térmico.
15. En forma de láminas relativamente gruesas v.g. calibre 750-10.000 (2,54 mm) se pueden usar como tabiques para la construcción y como paneles v.g., en ebanistería, artículos del hogar y vehículos, especialmente cuando se necesite disponer de una resistencia particular en una dirección.
20. Los ejemplos siguientes ilustran el invento, pero no lo limitan en modo alguno.
25. Se midieron las viscosidades relativas de
30. dos muestras de polietileno-1:2-difenoxietano-4:4'-

341001



dicarboxilato disuelto como una solución al 1% en orto-clorofenol y se averiguo que dichas viscosidades eran de 1,96 y 2,11. Estas muestras se denominarán en adelante muestras A y B, respectivamente.

- 5. Las muestras de polímero A y B se extruyeron en una extruidora Iddon de 31,75 mm, hallándose la temperatura del molde de la extruidora a 313°C. Las películas se solidificaron en un rodillometálico refrigerado por agua inmediatamente después de su extrusión del molde. De esta forma se obtuvieron las películas A y B.

EJEMPLO 1 a 4

- 15. Se hizo pasar película A (que tenía un grosor de calibre 640) sobre rodillos calientes y de esta forma se calentó a 90 C por espacio de 25 segundos. Entonces se estiró la película en proporciones de estiraje relativamente bajas de 48.000 a 100.000% por minuto y a una temperatura de 80°C hasta los puntos indicados en la tabla siguiente y se midieron sus propiedades con los resultados indicados también en esta tabla.

Número de Ejemplo	Proporción de estiramiento	Grosor calibre	Módulo longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la tracción longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Contracción (%) después de 1 minuto a 200°C	
1	2,4:1	290	7 x 10 <sup>4</sup>	1687	<0,5	
2	3:1	250	9,8 x 10 <sup>4</sup>	2109	<0,5	
3	4:1	240	11,9 x 10 <sup>4</sup>	3164	<0,5	
4	5:1	← la película se rompió →				

-23 - 24  
341001

26 MAY



EJEMPLOS 5 a 9

5. Se termostató película B y después se estiró en las mismas condiciones que las empleadas con la película A en los ejemplos 1 a 4. Las proporciones de estiraje empleadas y las propiedades de la película producida se exponen en la tabla siguiente:

Número de Ejemplo	Proporción de estiramiento	Grosor calibre	Modulo longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la tracción longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Contracción (%) después de 1 minuto a 200°C.
10. 5	2,4:1	290	7 x 10 <sup>4</sup>	1687	<0,5
6	3:1	250	9,8 x 10 <sup>4</sup>	2109	<0,5
7	4:1	240	11,9 x 10 <sup>4</sup>	3164	<0,5
8	5:1	180	16,1 x 10 <sup>4</sup>	3867	<0,5
15. 9	5:1	180	16,1 x 10 <sup>4</sup>	4675	<0,5

20. La resistencia a la tracción del Ejemplo 9 (que tenía la mayor resistencia a la tracción longitudinal era de 309,35 kgs/cm<sup>2</sup> comparada con una resistencia a la tracción transversal de la película sin orientar B de 492,15 kgs/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 10

25. Las películas producidas en los Ejemplos 1 a 9 se sometieron a temperaturas elevadas durante 5 minutos y se tomó nota de su comportamiento.

30. Todas las películas fibrilaron, pero mientras que las producidas en los Ejemplos 8 y 9 (proporción de estiraje 5:1) fibrilaron a 90°C y las de los Ejemplos 3 y 7 fibrilaron a 100°C (proporción de esti-

raje 4:1), fueron necesarias temperaturas superiores a los 180°C para que fibrilaran las películas de los Ejemplos 1, 2, 5 y 6.

EJEMPLOS 11 a 13

5. Se termostató película B a 180°C durante 30 segundos y después se estiró a una temperatura de 150°C con proporciones de estiraje de 3,7:1, 4,7:1. Las propiedades de las películas obtenidas se exponen en la tabla siguiente:

10.

Número de Ejemplo	Proporción de estiramiento	Módulo longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la tracción longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>	Contracción (%) después de 1 minuto a 200°C.
11	3,7:1	10,5 x 10 <sup>4</sup>	2461	<0,5
12	4,1:1	10,5 x 10 <sup>4</sup>	2672	<0,5
13	4,7:1	14,06 10 <sup>4</sup>	3094	<0,5

15.

20.

Cuando se calentaron a 120°C durante 5 minutos, ninguna de las películas producidas en los Ejemplos 11 a 13 mostraron tendencia alguna a fibrillar.

EJEMPLO 14

25.

La cinta sin estirar de los Ejemplos 11 a 13 se termostató a 180°C durante 30 segundos y después se estiró a una temperatura de 130°C y una proporción de estiraje de 3,5:1. La película estirada tenía una resistencia a la tracción de 2.812 kgs/cm<sup>2</sup> y cuando se calentó durante un minuto a una temperatura

30.

341001<sup>26</sup>

26 MAY 1967



ra de 120°C no mostró tendencia alguna hacia la fibrilación

EJEMPLOS 15 a 17

5. Se demostró película como la empleada en los Ejemplos 11 a 14 a 120°C durante 30 segundos y se estiró a diversas temperaturas y proporciones de estiraje según se indica en la tabla siguiente:

10. Número de Ejemplo	Temperatura de estiramiento °C	Proporción de estiraje Kg/cm <sup>2</sup>	Resistencia a la tracción longitudinal Kg/cm <sup>2</sup>
15	230	2,5:1	1758
16	220	3,5:1	2109
17	200	4,0:1	3164

15. Las películas producidas en los Ejemplos 15 a 17 no mostraron tendencia alguna a la fibrilación después de calentarse a 120°C durante 5 minutos.

N O T A

20. 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con el número 23578/66 de 26 de mayo de 1966, que fué completada el 24 de abril de 1967, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

25.

30. que constituye la esencia del referido invento y por

341001

26 MAY. 1961



lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PELICULAS Y CINTAS ORIENTADAS", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la producción de películas y cintas orientadas, caracterizado porque una capa apropiadamente gruesa de polietileno-1:2-difenoxietano-4:4'-dicarboxilato, dependiendo de la proporción de estirado usada, se estira en frío, en estado sólido,
10. al menos dos veces en su dirección longitudinal y no se rompe la cinta o película, realizándose el estirado a una temperatura que permita a la película o cinta estirarse sin formarse oquedades pero con un cambio del índice de refracción de la película o cinta.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa, antes de ser estirada, se mantiene a una temperatura suficiente para hacer que cristalice el polímero.
20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha capa se mantiene a una temperatura del orden de 150 a 220°C antes de ser estirada.
25. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa se solidifica al extruirse a una temperatura inferior a 60°C.
30. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicha capa se estira al menos en cuatro veces su longitud



341001

original.

- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicha capa se estira al menos cinco veces.
5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicha capa se produce por extrusión en un molde de canales.
- 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el peso molecular del polímero es tal que su viscosidad relativa como solución al 1% en oclorofenol es de 1,9 por lo menos, pero no superior a 2,5.
10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se usa una temperatura de estirado de 70°C a 150°C.
- 10.-" Procedimiento para la producción de películas y cintas orientas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara. 26 MAY. 1967

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz