

1er. CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. Case No. P.20421
=====

356871

Memoria Descriptiva



sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.607, concedida el 29 de diciembre de 1.967, por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS POLIOLEFINICAS DE REVESTIMIENTO TERMOSELLABLE".

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

SECCION TECNICA	
REGISTRACION L.P.C.	
CLASE <u>B</u>	<u>29</u>
SUBCLASE <u>G</u>	_____

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de película revestida, y a la película producida por el mismo, en particular a película de poliolefina revestida por termosellación.

5.



- En la memoria descriptiva de nuestra patente británica número 932.652, describimos un procedimiento para revestir mediante termosellado películas de polímero o copolímero de olefina, en el
5. que la película sin revestir se somete a un tratamiento específico para mejorar las propiedades de adherencia de su superficie, después de lo cual la película se recubre con una solución de una resina termoendurecible, cuya resina termoendurecible es sensiblemente
 10. insoluble en agua, y se evapora su disolvente; la película se vuelve a recubrir con una dispersión acuosa de un revestimiento termosellable que se seca entonces sobre la película y se calienta para endurecer la resina termoendurecible para que se aglutine de una forma
 15. adherente al revestimiento termosellable y a la película base.

- En nuestra solicitud pendiente número 13859/66, proporcionamos un procedimiento para la producción de películas polímeras termoplásticas
20. orgánicas revestidas por un revestimiento termosellable, donde la superficie de la película sin revestir se somete a un tratamiento para mejorar sus propiedades de adherencia y después se recubre, al menos, en una superficie con una resina que comprende una composición
 25. obtenida condensando un monoaldehído con un terpolímero de acrilamida ó metacrilamida con al menos otro monómero insaturado en presencia de un alcohol que contiene de 1 a 6 átomos de carbono de forma que dicha composición tenga al menos algunos amino hi
 30. drógenos reemplazados por grupos $-ROR'$, siendo dichos



23 A

- grupos R y R' grupos alquilenos y alquilo correspondientes a los del monoaldehído y el alcohol, respectivamente, y la película revestida se vuelve a recubrir en su superficie ó superficies recubiertas con un revestimiento termosellable y se calienta para endurecer la resina.
- 5.

- Una desventaja que tiene este procedimiento es que resulta difícil calcular la cantidad del monoaldehído necesaria en la reacción de condensación y por consiguiente se necesitará en general un exceso de aldehído. La presencia de este exceso de aldehído tiene la tendencia a producir un indeseable olor en la película de revestimiento termosellable.
- 10.

- Hemos descubierto ahora un procedimiento mediante el cual se puede reducir la cantidad en exceso de aldehído en la película revestida.
- 15.

- Según el presente invento proporcionamos un procedimiento para la producción de películas polímeras termoplásticas orgánicas de revestimiento termosellable, en el que la película sin revestir se somete a un tratamiento según se describirá más adelante para mejorar las propiedades de adherencia de su superficie y después se reviste al menos por una superficie con una resina que comprende una composición obtenida condensando un monoaldehído con acrilamida o metacrilamida en presencia de un alcohol que contiene de uno a seis átomos de carbono de forma que al menos algunos amino hidrógenos sean reemplazados por grupos-ROR', cuyos grupos R y R' son grupos alqui
- 20.
- 25.
- 30.



- lino y alquilo correspondientes a los de aldehi-
do y el alcanol respectivamente, interpolimerizando -
ulteriormente el producto de condensación al menos -
con otro monomero insaturado y después la película re
5. vestida se vuelve a recubrir sobre su superficie ó su
perficies revestidas con un revestimiento termosella-
ble y se calienta para endurecer la resina de forma -
que quede adherida al revestimiento termosellable y -
a la película de base.
10. También proporcionamos películas re
vestidas por termosellado producidas por el procedi-
miento de este invento.
- Se pueden citar como ejemplos de -
monómeros monoetilénicamente insaturados que se pueden
15. copolimerizar con el producto de condensación de acril-
lamida ó metacrilamida con monoaldehido: ácido acril-
co y sus ésteres, por ejemplo acrilato de metilo, -
acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de -
2-etil hexilo, acrilato de isobutilo, acrilatos de he
20. xilo y acrilatos de octilo; ácido metacrilo y sus éste-
res, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de
etilo y metacrilato de butilo. Otros monómeros apro-
piados, comprenden: acrilonitrilo, estireno, monometil
estireno, vinil tolueno, materiales acídicos como son
25. el anhídrido maleico, vinil éteres. La resina puede
comprender también un copolímero de acrilamida y meta
crilamida opcionalmente con uno ó más monómeros insa-
turados. El producto de condensación de acrilamida ó
metacrilamida con monoaldehido puede copolimerizarse
30. con uno ó más monómeros que se pueden elegir de la -



- lista dada anteriormente. Aunque es preferible que -
al menos uno de los monómeros sea un monómero etilénicamente insaturado se pueden emplear dienos tales como el butadieno o cloropreno como comonómero. Además
5. se puede utilizar un tercopolímero derivado del producto de condensación de acrilamida y/o metacrilamida con monoaldehído, otro monómero monoetilénicamente insaturado y un dieno.

- La resina de revestimiento utilizada
10. da en el procedimiento de este invento puede modificarse mezclándola con otros materiales apropiados, - por ejemplo, se puede mejorar la resistencia al agua de la película revestida si la resina se mezcla con - una pequeña cantidad de un epoxi o una resina de condensación de melamina formaldehído.
- 15.

- El monoaldehído utilizado en el -
procedimiento del presente invento es preferentemente formaldehído, en solución en un alcohol que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, como es el butanol; de -
otro modo se puede usar una sustancia que produzca -
formaldehído como es el paraformaldehído o trioximetileno. También es posible utilizar otros aldehídos tales como el acetaldehído, butiraldehído y furfural. -
Es preferible emplear dos equivalentes del aldehído -
por cada grupo amida presente, aunque se pueden emplear -
otras cantidades, generalmente en el orden de 0,5 a 3,5 equivalentes del aldehído por cada grupo amida presente.
- 20.
- 25.

- Nuestras resinas preferidas comprenden un copolímero que contiene hasta un 90% de estire
- 30.



- no, hasta un 80% de acrilato de alquilo, hasta un 15% de ácido metacrílico y de un 5 a un 25% de acrilamida que se ha condensado con una solución de formaldehído, en n-butanol que contiene de 0,2 a 3 equivalentes de formaldehído por cada grupo amida. Las resinas que contienen menos de un 5% en peso de acrilamida ó metacrilamida no se endurecerán suficientemente para proporcionar una adherencia adecuada entre el revestimiento termosellable y la película base, mientras que las resinas que contienen más de un 25% de acrilamida ó metacrilamida tienen la tendencia a endurecerse demasiado rápidamente reduciendo de esta forma la adherencia entre el revestimiento termosellable y la película base. Es preferible añadir un catalizador a la composición para promover la reticulación de la resina y mejorar la adherencia entre el revestimiento termosellable y la película de base. Son catalizadores apropiados los ácidos tales como el ácido maléico, ácido oxálico, ácidos minerales diluidos. Nuestro catalizador preferido comprende hasta un 10% en peso de ácido sulfúrico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La resina puede aplicarse a la película en forma de dispersión ó solución. Desde un punto de vista económico sería preferible aplicar la resina en forma de dispersión en agua. Las técnicas de dispersión acuosa ofrecen la ventaja adicional de que no queda olor residual debido al disolvente presente como ocurre generalmente cuando se utiliza un disolvente orgánico. No obstante, cuando se emplean técnicas acuosas es necesario calentar la película a una temperatura más elevada para secar el dispersante que

25.

30.



3 AGO. 1968

- con los sistemas que utilizan un disolvente ó dispersante orgánico y estas temperaturas elevadas tendrán la tendencia a endurecer la resina antes de aplicarse el revestimiento termosellable, reduciendo de esta
5. forma la adherencia de la película de base y el revestimiento termosellable. Además, la presencia de un surfactante, que se utiliza generalmente para mejorar la dispersión del recubrimiento en agua, tiende a reducir la adherencia entre la resina y la película de base.
10. Así, es preferible aplicar la resina en un disolvente orgánico ó dispersante orgánico. Se pueden citar como ejemplos de disolventes orgánicos apropiados los alcoholes, disolventes hidrocarburos aromáticos tales como el xileno ó las mezclas de tales disolventes según es apropiado.
- 15.

- Una resina particularmente útil es una solución con un 50% de sólidos de resina de copolímero que contenga 38,5 partes de estireno, 44 partes de acrilato de etilo, 2,5 partes de ácido metacrílico
20. y 15 partes de acrilamida que se ha condensado con formaldehído en n-butanol; esta resina se diluye entonces hasta formar una solución con un 20% de sólidos de resina, con una mezcla 50:50 de xileno y alcoholes metilados industriales (las partes son las proporciones de los componentes en peso).
25. Otra composición útil es aquélla en la que se ha reemplazado el acrilato de etilo por acrilato de 2-etil hexilo.

- Nuestro invento es aplicable a películas de cualquier material polímero termoplástico,
30. por ejemplo polímero y copolímeros de alfa olefinas -



- como el etileno, propileno, buteno y 4-metil penteno-1; poliésteres lineales como son el tereftalato de polietileno y 1:2-difenoxi-etano-4:4'-dicarboxilato de polietileno y polímeros y copolímeros que contienen cloruro de vinilo.
- 5.

- Las películas revestidas por este invento pueden ser películas sin orientar ó pueden orientarse en una ó ambas direcciones en el plano de la película y si se orientan en ambas direcciones la orientación puede ser igual ó desigual en las citadas direcciones, por ejemplo con el mayor grado de orientación en una dirección de preferencia (normalmente la dirección longitudinal). La película orientada puede termoendurecerse bien antes ó después del tratamiento de revestimiento.
- 10.
- 15.

- La superficie de la película deberá someterse a un tratamiento para mejorar las propiedades de adherencia de su superficie; este tratamiento puede ser un tratamiento físico ó químico que oxide la superficie de la película. Se puede citar como ejemplo de un tratamiento químico apropiado el calentar la superficie de la película con agentes oxidantes tales como el ácido crómico, el ácido sulfúrico, ácido nítrico caliente ó la exposición de la superficie a la acción del ozono. De otro modo la superficie de la película puede someterse a la exposición de su superficie a una descarga en corona (cuyo tratamiento se describe en la memoria de la patente británica número 715.914); exposición de la superficie a radiación ionizante, ó exposición de la superficie a una
- 20.
- 25.
- 30.



3

- llama durante un tiempo suficiente para producir oxidación superficial pero no lo suficientemente prolongado para causar la deformación de su superficie. El tratamiento preferido, debido a su eficacia y simplicidad, es la tensión eléctrica de alto voltaje acompañada por una descarga en corona.
- 5.

- Por polímero de revestimiento termosellable se entiende cualquier polímero ó copolímero que dé a la película capacidad de termosellabilidad a la que se aplica utilizando, según se puede demostrar, un equipo de termosellado standard (véase H.F. Zade "Heat Sealing and High Frequency Welding of Plastics", Temple Press, London, 1959).
- 10.

- Debido a que producen revestimientos duros y buenas resistencias de termosellado ó cierre por calor y son también resistentes a la humedad y tienen una permeabilidad al gas muy baja, nuestros revestimientos termosellables preferidos son copolímeros de cloruro de vinilideno con acrilonitrilo. Es preferible en particular utilizar copolímeros que contengan un 80% y un 95% en peso de cloruro de vinilideno y hasta un 20% en peso de acrilonitrilo, cuyos copolímeros pueden contener otros monómeros como son el ácido acrílico, ácido itacónico y ácido metacrílico.
- 15.
- 20.

- El revestimiento termosellable puede aplicarse sobre la película en forma de solución ó dispersión pero el disolvente ó dispersante deberá ser de tal naturaleza que no disuelva el revestimiento de resina ya aplicado sobre la película. Por razones económicas es preferible la aplicación en forma de dispersión.
- 25.
- 30.



- Otros revestimientos polímeros que pueden aplicarse como dispersiones son: acetato de polivinilo, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/metacrilato de metilo, copolímeros de butadieno/metacrilato de metilo/estireno, copolímeros de metacrilato de metilo/ácido metacrílico, copoliésteres de ácido tereftálico y otros ácidos dicarboxílicos con un glicol, v.g. aquellos que no contienen más que 4 moles de ácido tereftálico combinado con un mol de ácido sebá-cico combinado; copolímeros de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo con cloruro de vinilo, copolímeros de acetato de vinilo con etileno y copolímeros de cloruro de vinilo con etileno.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- El polímero de revestimiento termosellable puede obtenerse en dispersión acuosa molien-dolo y dispersándolo en agua utilizando un agente emul-sionador apropiado. No obstante es preferible prepa-rar dichas dispersiones polimerizando los componentes monómeros del polímero de revestimiento termosellable en emulsión acuosa utilizando un agente emulsionador para mantener el polímero formado en estado disperso.
- 20.
 - 25.
 - 30.



13 AGO. 1953

la dispersión del polímero de revestimiento termose-
llable.

- La dispersión del revestimiento -
termosellable puede contener aditivos que no sean agen-
tes tensioactivos, por ejemplo, antioxidantes, colo-
rantes, lubricantes y estabilizadores a la acción de
la luz ultravioleta. Resulta particularmente útil -
añadir agentes de deslizamiento y antibloqueo. Estos
se clasifican en dos clases: (a) sólidos pulverizados
insolubles en el revestimiento termosellable como,
por ejemplo, almidón, talco, óxido de cinc, carbonato
de calcio, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas
como es el "Superfloss", sílice, caolín, dióxido de -
titanio, tetróxido triférrico y otros óxidos inorgáni-
cos, carbonatos, silicatos, aluminatos, y alúminio-sili-
catos y polímeros en fina dispersión como es el poli-
propileno y cloruro de polivinilo, hallándose compren-
dido el tamaño de partícula del agente de deslizamien-
to normalmente entre los límites de 0,1 a 20 micras y
preferiblemente, para un mejor resultado, dentro de -
los límites de 0,2 a 5 micras; (b) aditivos cerosos co-
mo son las amidas de ácido graso insaturado, amidas de
ácido graso saturado tales como palmitamida, esteara-
mida, distearamida y alquileno tal como metileno y -
distearamida de etileno; amidas de ácido graso hidro-
xiladas tales como hidroxí estearamida, aceite de ri-
cino hidrogenado, ceras del tipo éster, ceras de éter
y otras ceras duras. Se ha descubierto que cuando se
emplean las resinas del presente invento como capas in-
termedias de una película de base y un material de re-



3 AGO. 1968

- vestimiento termosellable, se puede obtener el grado deseado de reticulación de la resina calentando la película revestida a temperaturas inferiores a 110°C . - Esto resulta particularmente útil en la producción de
5. película revestida en la que la película de base sea dimensionalmente inestable a temperaturas que se aproximen a su punto de reblandecimiento, v.g. polipropileno orientado biaxialmente, que no se cierra por calor en aparatos normales de termosellado y por consiguiente exige la aplicación de un revestimiento termosellable, y que puede ser dimensionalmente inestable a temperaturas de tan solo 120°C . Si se calienta un corto periodo de tiempo como ocurre en una máquina de envasado normal con termosellador hemos descubierto -
10. que el polipropileno orientado biaxialmente no tolerará temperaturas superiores a 140°C .

- Las películas revestidas producidas según el procedimiento de este invento muestran poseer una adherencia excepcionalmente alta de la capa termosellable a la película de base y las películas pueden ser termoselladas fácilmente para formar un aglutinamiento muy fuerte. Así, se pueden obtener valores de, por lo menos, 11 g/mm para la adherencia de la capa de termosellado y resistencias de termosellado de, por lo menos 8 g/mm . Además, se ha descubierto que la resistencia de termosellado utilizando el procedimiento de este invento es virtualmente independiente del grosor de la película de base mientras que con los procedimientos conocidos anteriores a este invento se ha
20. averiguado que se estropea la resistencia de termose-
- 25.
- 30.



llado con el aumento de grosor de la película de base.

A continuación se ilustra el presente invento mediante el ejemplo que sigue, que no supone limitación alguna al alcance del mismo.

5.

EJEMPLO

Se diluyó una resina con un 50% de sólidos que comprendía un copolímero de:

Estireno 38,5 partes

Acrilato de etilo 44 partes

10.

Acido metacrilico 2,5 partes

N(butoximetil)acrilamida 15 partes
(preparada condensando formaldehído con acrilamida en presencia de butanol).

hasta componer una resina con un 20% de sólidos, con

15.

una mezcla 50:50 de xileno y alcoholes metilados. La resina se catalizó con ácido sulfúrico al 3% y se recubrió con una película con un grosor de 14 micras de polipropileno orientado biaxialmente que se había termendurecido a 150°C y sometido a un tratamiento de

20.

descarga en corona. Se secaron varias muestras de la película revestida de resina a temperaturas diferentes y la película de resina se volvió a recubrir después con una capa termosellable que comprendía un copolímero de cloruro de vinilideno:acrilonitrilo 88:12 y se

25.

secó la película revestida a 110°C. El revestimiento de la resina tenía un grosor de aproximadamente 0,25 micras y la capa termosellable tenía un grosor de aproximadamente 2,75 micras.

La adherencia del revestimiento se

30.

midió aplicando una tira de 25 mm. de "Sellotape" uni



formemente en la película revestida, plegándose suficiente cinta sobre la misma para permitir un fuerte agarre entre los dos dedos índice y pulgar. Entonces se aplico otro trozo de "Sellotape" en la parte posterior de la muestra y en la posición equivalente al trozo situado en la parte anterior. Se dejó durante un corto periodo de tiempo para obtener una buena adherencia entre la cinta y el revestimiento.

Después se cortó una muestra de 12,5 mm. de ancha del laminado de cinta/película. Esta muestra se mantuvo firmemente sobre una superficie plana con una mano mientras se dió un tirón de la parte posterior plegada de la cinta para iniciar la rotura entre la película de base y el revestimiento. La fuerza necesaria para propagar la deslaminación de la capa se midió en un simple tensómetro, siendo la proporción de tracción de 101,6 mm por minuto, y el resultado se convirtió en gramos por mm de la muestra.

Se midió la resistencia de termosellado cortando un trozo de película de aproximadamente 30 cm. x 20 cm. y plegando el trozo a lo largo del centro paralelo al lado más largo con el lado de experimentación hacia el interior. Esta muestra plegada se colocó entonces con el borde plegado entre las mordazas y paralela a las mismas e inmediatamente más allá de la línea de sellado de un "termosellador Sentinel" cuyas mordazas se habían ajustado previamente a una temperatura de 150°C y a una presión de sellado de 0,35 km/cm² t un tiempo de permanencia de 2 segundos. Se realizó el sellado y se quitó la muestra.



Después se quitaron tres trozos de muestra de 25 mm de ancho paralelos al lado más corto de la muestra plegada y se midió la resistencia a la deslaminación de cada una en un tensómetro simple. -

5. El término medio de estas tres resistencias a la deslaminación se anotó como resistencia de termosellado.

Los resultados obtenidos se exponen en la tabla 1.

T A B L A 1

Temperatura a la que se secó la capa de fijación. °C.	Resistencia de termosellado - g/mm.	Adherencia g/mm.
65	12,4	8
75	12,4	10
85	12	12
95	8,4	12
105	6,6	2
115	5,4	0

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debehacerse 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 fecha 3 de agosto de 1.967, bajo el número 35763/67, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen
- 15.
- 20.



cia del referido invento y por lo que se solicita ler. Certificado de Adición en España sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.607, concedida el 29 de diciembre de 1.967, por: "PROCEDI-

5. MIENTO PARA PREPARAR PELICULAS POLIOLEFINICAS DE REVES-
TIMIENTO TERMOSELLABLE"; caracterizándose por lo si-
guiente:

10. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.607, concedida el 29 de diciembre de 1.967, por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PELICULAS POLIOLEFINICAS DE REVESTIMIENTO TERMOSELLABLE", caracterizadas porque una película sin revestir se somete a un tratamiento físico o químico
15. que oxide la superficie de la misma para mejorar las propiedades de adherencia de dicha superficie y después se recubre, al menos, en una superficie con una resina que comprende una composición obtenida mediante condensación de un monoaldehído con acrilamida ó metacrilamida en presencia de un alcohol que contiene de
20. 1 a 6 átomos de carbono, de forma que al menos uno de los amino hidrogenos sea reemplazado por grupos -ROR', cuyos grupos R y R' son grupos alquileo y alquilo respectivamente e interpolimerizando ulteriormente el producto de condensación, al menos, con otro monómero
25. insaturado y finalmente la película revestida se vuelve a recubrir en su superficie ó superficies revestidas con un revestimiento termosellable y se calienta para endurecer la resina de forma que quede aglutinada adhesivamente al revestimiento termosellable y película base.
- 30.



3 AGO. 1961

- 2^a.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas porque, al menos, uno de los otros monómeros insaturados que se interpolimeriza con el producto de condensación es un monómero monoetilénicamente insaturado.
- 5.
- 3^a.- Mejoras, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque la resina de revestimiento se mezcla con hasta un 50% en peso del contenido en sólidos de la resina de una resina epoxi.
- 10.
- 4^a.- Mejoras, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque la resina de revestimiento se mezcla con hasta un 50% en peso del contenido en sólidos de la resina de una resina de condensación de melamina-formaldehído.
- 15.
- 5^a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque como monoaldehído se utiliza formaldehído en solución en un alcohol que contiene de uno a seis átomos de carbono.
- 20.
- 6^a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque como resina se emplea un copolímero que comprende hasta un 90% de estireno, hasta un 80% de un acrilato de alquilo, hasta un 15% de ácido metacrílico y de un 5
- 25.
- a un 25% de acrilamida que se ha condensado con una solución de formaldehído en n-butanol que contiene de 0,2 a 3 equivalentes de formaldehído por cada grupo amida.
- 30.
- 7^a.- Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por-



que la resina se aplica a la película en forma de dis
persión.

5. 8ª.- Mejoras, según cualquiera de
las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque la
resina se aplica a la película en forma de solución.

9ª.- Mejoras, según cualquiera de
las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por-
que como revestimiento termosellable se aplica un copo-
límero de cloruro de vinilideno.

10. 10ª.- Mejoras introducidas en el
objeto de la patente principal nº 338.607, concedida
el 29 de diciembre de 1.967, por: "PROCEDIMIENTO PARA
PREPARAR PELICULAS POLIOLEFINICAS DE REVESTIMIENTO -
TERMOSELLABLE"; tal y como queda sustancialmente des-
15. crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciocho -
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 ACO. 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES
LIMITED,

GOMEZ ACEEC Y MODEI
S. P. Firmador: F. Hernández Rula