

413,704

413704

8 JUL.



Int. Cl.:

B29D

F. E. 20-11-75

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

por VEINTE años

en España, a favor de THE NEARL CORPORATION, entidad estadounidense, establecida en 217 North Highland Avenue, --- Ossining, New York, U.S.A., la cual se refiere a:

"METODO PARA LA PREPARACION DE PLASTICOS
NACARADOS"

...oOo...

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La orientación uni-axial y bi-axial de los productos plásticos es un fenómeno común. Esta orientación mejora las propiedades físicas de los plásticos tales como la flexibilidad, la resistencia al desgarramiento de Elmendorf, el alargamiento, la resistencia a la tracción, la resistencia a la reventazón de Mullen, la resistencia al impacto y las propiedades de resistencia al frío. La orientación



deseada se consigue sometiendo el plástico a un esfuerzo de tracción a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de transición de segundo orden a la temperatura de transición a cristal del mismo.

- 5.- Johnson en la patente U.S. 3.154.461 y McKee et al. en la patente U.S. 3.408.226 enseñan que la dispersión de un material particulado finamente dividido en un plástico y el estiramiento u orientación bi-axial posterior del cuerpo a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de transición de segundo orden del polímero provoca aspereza en la superficie y produce un acabado mate en vez de producir el acabado brillante que cabría esperar. El estiramiento u orientación uni-axial o bi-axial subsiguiente transforma el cuerpo transparente e incoloro en un cuerpo blanco opaco reduciendo el acabado mate. En McKee et al., se obtiene un aspecto de satinado simulado adheriendo una capa metálica, delgada y sustancialmente opaca, a la superficie de la película opuesta a la superficie del grano.
- 10.-
- 15.-

- 20.- He encontrado ahora un método en el que puede introducirse un brillo perlítico y una mayor opacidad en los plásticos no-perlíticos. En los artículos plásticos que tienen ya brillo perlítico, tales como los que contienen un pigmento nacarado, el método mejora el nacarado del mismo. En ambos casos, se conservan las superficies brillantes del plástico.
- 25.-

- 30.- Es por consiguiente objeto de esta invención proporcionar un método simple para proporcionar o mejorar el nacarado y/o la opacidad en un artículo de plástico. Este y otros objetos de la invención se harán evidentes a los entendidos en la materia por la siguiente

-3- 413704



descripción detallada.

RESUMEN DE LA INVENCION

5.- Esta invención se refiere a un método para producir brillo perlítico o nacarado y una mayor opacidad en los artículos de plástico. Más particularmente, la invención se refiere a un método para impartir o mejorar el brillo perlítico y/o la opacidad en un artículo de plástico por estiramiento en frío del polímero. La invención se refiere igualmente a los artículos perlíticos resultantes.

10.-

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15.- De acuerdo con la presente invención se imparten el brillo perlítico a los plásticos por estiramiento en frío. Los materiales poliméricos utilizados en la presente invención tienen tres características. El plástico, desde luego, debe ser capaz de ser estirado en frío. Debe tener "rebajarse" cuando se estira en frío. Finalmente, el material polimérico debe contener una estructura interna que produzca huecos de vacío en dicho estirado o ser una matriz apropiada para un material laminado de manera que forme vacío alrededor de tales laminillas. En otras palabras, el material polimérico debe tener suficiente cristalinidad para producir huecos de vacío en el estirado en frío o ser ligante adecuado para las laminillas.

25.-

El material laminado está constituido por partículas en forma de placas que tienen sustancialmente superficies lisas y dimensiones desde unas 3 a unas 100 micras, preferentemente de 5 a 50 micras, y un espesor de 10 a 1000 milimicras. Estas laminillas se orientan -

30.-

-4-413704



fácilmente a lo largo de los planos de flujo y toman posiciones paralelas entre sí cuando se incorporan a un material termoplástico, por extrusión, moldeo por inyección, etc.

5.-

Las laminillas no es preciso que sean un pigmento nacarado. En otras palabras, pueden utilizarse laminillas de materiales de índice refractivo relativamente bajo, tales como de mica. No ocurre ninguna reflexión en la superficie expuesta de la mica porque el índice refractivo de la mica (aproximadamente 1,58) es muy similar al índice refractivo de la mayoría de los medios plásticos (alrededor de 1,50-1,59).

10.-

15.-

Las laminillas pueden ser también las de alto índice refractivo, tales como las utilizadas en los pigmentos nacarados. En este caso, cada laminilla reflejará parte y transmitirá otra parte de la luz incidente. Cuando el medio plástico es suficientemente transparente, la luz incidente es reflejada simultáneamente por las laminillas en diferentes profundidades, dando un aspecto de brillo perlítico o nacarado. Las laminillas de mica recubiertas con dióxido de titanio son uno de los más populares y útiles entre los pigmentos nacarados. Ver, por ejemplo, la patente U.S. nº 3.087.828. La partícula del pigmento es esencialmente una estructura en emparedado de tres capas que tiene un centro de mica entre dos capas de TiO_2 . La partícula deriva su forma similar a una placa de la mica y su alto índice refractivo de las capas de dióxido de titanio. Ópticamente, la partícula se comporta como dos laminillas de dióxido de titanio, en el sentido en que la mica contribuye de for

20.-

25.-

30.-



ma imperceptible a la reflexión de la partícula, También pueden utilizarse otros pigmentos nacarados, tales como esencia de perla natural, carbonato de plomo básico, oxicoloruro de bismuto y otros similares.

- 5.- El color impartido por las laminillas depende del espesor óptico, es decir, el producto del espesor geométrico por el índice refractario. Por ejemplo, cuando el espesor óptico de la mica recubierta con TiO_2 se encuentra en la gama de 80-150 nanometros (nm), la reflexión es esencialmente blanca y el pigmento es un pigmento perlítico blanco. Una capa de TiO_2 con un espesor óptico de aproximadamente 200 nm tiene una reflexión amarilla y el color del pigmento es amarillo u oro.
- 10.- Espesores ópticos superiores producen otros colores de reflexión por ejemplo, alrededor de 250 nm: reflexión violácea o roja; alrededor de 310 nm - reflexión azul; alrededor de 360 nm: reflexión verde.
- 15.-

- En general, cuando el material laminado se utiliza junto con el plástico, aproximadamente de un 0,025 a un 9 por ciento del peso total del plástico y de las laminillas se deberá al material laminado.
- 20.-

- Los plásticos empleados en la presente invención son las resinas termoplásticas inodoras o translúcidas. Estas resinas pueden prepararse polimerizando monómeros etilénicamente no saturados. Entre los materiales típicos se incluyen los homopolímeros y los copolímeros de los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos no saturados de 2 a unos 10 átomos de carbono por moléculas. Por ejemplo, entre los monóme
- 25.-



- ros adecuados se incluyen el etileno, el propileno, el buteno, el penteno, el octeno, el 2-metil propenol, el el butadieno, el isopreno, el estireno, el metilestireno y similares. Los bloques copolímeros y los copolímeros de injerto tales como el copolímero de injerto de un polibutadieno con estireno y acrilonitrilo son también apropiados. Otros plásticos adecuados incluyen los polímeros y copolímeros vinílicos tales como el acetato de polivinilo, el cloruro de polivinilo y el cloruro de polivinilideno. También son monómeros apropiados el ácido acrílico y sus derivados tales como el metilacrilato, el etilacrilato, el ácido metacrílico, el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, la acrilamida, la metracrilamida, y similares. Otras resinas que pueden emplearse incluyen el policarbonato, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, y el copolímero estireno-acrilonitrilo.

- El plástico puede estar en forma de película, lámina, cinta, fibra, monofilamento, varilla, tubo o cualquier otra forma similar que sufra (estrechamiento al ser estirado en frío. No sólo pueden hacerse perliticas las diversas formas físicas del plástico, sino que también estos diversos objetos de plástico pueden cortarse físicamente en cualquier tamaño deseado y utilizarse como pigmento nacarado.

- El plástico puede estirarse en frío uni-axialmente o bi-axialmente. El efecto deseado es el de introducir un hueco de vacío en el artículo plástico realizando el vacío un cambio suficientemente importante y repentino en el índice de refracción para reproducir el

413704

-7-



14

AB

- efecto nacarado. Las ampollas de vacío se producen en los artículos de plástico porque ha habido suficiente tensión plástica para desgarrar el cuerpo del plástico y abrir los huecos dentro del mismo, que se encuentran alargados en la dirección del estiramiento. Evidentemente, debe llevarse cuidado en la segunda fase de la orientación bi-axial para no introducir una fuerza compresiva que disminuya o elimine el hueco óptico. Por otra parte, es evidente que la historia anterior de la orientación uni-axial o bi-axial debe ser tal que el plástico sea capaz de ser estirado en frío.
- 5.-
- 10.-

- En esta invención puede emplearse cualquier equipo de los disponibles comercialmente para estirar artículos de plástico. No obstante, en contraste con la orientación convencional de los plásticos que se realiza por encima de la temperatura de transición de cristal del plástico, los plásticos de esta invención se estiran en frío. La temperatura de estirado será generalmente como mínimo de 10°C , preferentemente 10°C , por debajo de la temperatura de transición de cristal y se encuentra en general en la gama de unos 15°C - 50°C , preferentemente de 20 a 40°C . Lo más conveniente es que el estirado se efectúe a la temperatura del ambiente.
- 15.-
- 20.-

- Además de impartir o mejorar el brillo nacarado, también se aumenta la opacidad del plástico, La opacidad, o recubrimiento, es una característica muy conveniente en muchas aplicaciones, y no se obtiene en alto grado cuando se añaden simplemente al plástico las laminillas nacaradas transparentes normales. Cuando el pigmento nacarado tiene un color, o cuando se añade un pigmento orgánico para impartir color, el color será
- 25.-
- 30.-



también visible aunque algo disminuido por el aumento de opacidad.

Además de impartir el brillo nacarado, el estirado en frío uni-axial, introduce unas convenientes mejoras de las propiedades físicas. Dado que la orientación molecular es más efectiva a temperaturas bajas, el estirado en frío o la orientación a temperatura del ambiente, mejora las propiedades físicas en relación con la orientación convencional en caliente del plástico. Por consiguiente, no solo se alcanza una superior resistencia última a la tracción (en la dirección del estirado - que es el eje físico principal del artículo plástico producido) sino que también es muy alta la resistencia al desgarramiento de Elmendorf a través de la película de plástico. Evidentemente, también es cierto lo contrario, si se fabrica de esta forma una cinta de plástico y se hace una medición de la resistencia al desgarre de Elmendorf a lo largo de la cinta, la resistencia al desgarramiento es muy baja. Afortunadamente, en el uso, las cintas largas, los monofilamentos o similares, rara vez están sometidos a una fuerza de desgarramiento que se extiende en el plano debilitado.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

Presentamos los ejemplos siguientes con el fin de ilustrar aún más la invención, aunque sin limitarla. A menos que se especifique de otro modo en esta especificación y en las reivindicaciones, todas las temperaturas están en °C, y todas las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

Se cortó un trozo de la pared de una botella

30.-

413704



-9-

- 5.- hecha con un politeno de baja densidad (densidad 0,920; índice de fusión 2,0) y conteniendo mica de muscovita triturada en húmedo al 1% (la mayoría de laminillas de 5 a 40 micras de largo; superficie 2,5 m²/g por el método BET) con unas dimensiones de aproximadamente 1" de anchura a lo largo del eje longitudinal de la botella. Esta sección fue estirada a continuación a la temperatura del ambiente ocurriendo un estrechamiento selectivamente (y no necesariamente en posición secuencial).
- 10.- Cuando la sección fue estirada hasta su máxima posición encogida), se observó que tenía un aspecto brillante y atractivo. El estudio microscópico de la sección demostró que se habría introducido vacíos unos huecos en las superficies de contacto con las laminillas de mica. Se supone que tales huecos son vacíos y la presencia de tales vacíos produce el brillo perlítico o nacarado.
- 15.-

EJEMPLO 2

- Se repitió el ejemplo 1 a excepción de que el polietileno de baja densidad contenía un 1% de una mica recubierta con dióxido de titanio en lugar de la mica.
- 20.- La pared de la botella era ya perlítica antes del estirado y se hizo considerablemente más perlítica y opaca después del estirado.

EJEMPLO 3

Experimento Comparativo

- 25.- Se repitió el ejemplo 1 a excepción de que el polietileno de baja densidad no contenía ningún aditivo. El estirado en frío no produjo ninguna mejora en el brillo perlítico.

EJEMPLO 4

- 30.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con



5.- una sección de botella hecha con un polietileno comercial de alta densidad (densidad 0,950; índice de fusión 0,4). Cuando se estiró en frío este plástico parcialmente cristalino, se desarrolló el brillo perlítico acompañado por unos midro-vacíos que podrían observarse.

EJEMPLO 5

10.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con una sección de una botella transparente (sin pigmentos) de polipropileno comercial. Junto se estiró en frío este polímero parcialmente cristalino se hizo perlítico y aumentó la opacidad.

EJEMPLOS 6 - 14

15.- Se probaron los siguientes plásticos, determinándose que podían ser estirados en frío y encogidos con el estiramiento en frío:

<u>Ejemplo</u>	<u>Plástico</u>
6	Polietileno de alta densidad (copolímero comercial)
7	Polipropileno (copolímero comercial)
8	Metacrilato de metilo
9	Poliestireno
10	Copolímero estireno - acrilonitrilo
11	Cloruro de polivinilo
12	Copolímero etileno-cloruro de polivinilo
13	Copolímero etileno-cloruro de polivinilo
14	Policarbonato (Lexan)

20.- Sólamente el polipropileno y el polietileno de alta densidad tenían suficiente cristalinidad para producir el efecto perlítico cuando se encogían en el estirado en frío. El efecto perlítico se obtuvo con todos estos



1975

-11-

413704

plásticos cuando repetía el estiarado en frío en muestras que tenían un material laminado (mica) incorporado al plástico.

5.- Se hicieron repetidos intentos, pero sin éxito, para introducir el brillo perlítico a fibras torcidas de plástico ya estiradas y monofilamentos por estiarado en frío. La razón de la falta de éxito parece ser que tales materiales han sido ya elaborados en caliente hasta alcanzar prácticamente su alargamiento último. Es

10.- pues evidente que el trabajo en caliente produce propiedades físicas diferentes de las que se derivan del estiarado en frío de la presente invención.

15.- Pueden introducirse varios cambios y modificaciones en el proceso y en los productos de esta invención sin apartarse del espíritu y del ámbito de la misma. Las diversas realizaciones que aquí se exponen sirven para -- ilustrar aún más la invención, pero no pretenden limitarla.

20.- La presente solicitud, que corresponde a la depositada en U.S.A., bajo el número 246.923, de fecha 24 de abril de 1972, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre la Propiedad Industrial.

NOTA

25.- Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

REIVINDICACIONES

30.- Método para la preparación de plásticos nacarados, con preferencia en polímero termoplástico que tiene cristalinidad o contiene una sustancia laminar, de --

MCE



1975

5.- acuerdo con cuyo método se produce el estrechamiento de dicho polímero termoplástico mediante un proceso de estirado en frío, a una temperatura de, por lo me nos 10° C por debajo de la temperatura de su transi ción vítrea, cuyo proceso de estirado se prolonga -- hasta alcanzar en el plástico el aspecto físico de seado.

10.- 2ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados, de acuerdo con cuyo procedimiento se some te dicho polímero termoplástico a un estrechamiento- mediante proceso de estirado en frío a temperatura-- de , por lo menos 10° C, por debajo de la temperatu ra de la transición vítrea del plástico, según reivin dicación 1ª cuya temperatura equivale a la temperatu ra del ambiente.

15.- 3ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados según reivindicación 2ª, cuyo método se ca racteriza por el hecho de incorporar al polímero ter mosplástico una substancia laminada, efectuando esta incorporación con anterioridad al proceso de estirado en frío.

20.- 4ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados, según reivindicación 2ª, que se caracteriza por el hecho de mezclar con el plástico, un pigmento nacarado de mica recubierta con TiO_2 cuyo pigmento se incorpora en fase previa a la de someter el plástico al proceso de estirado en frío.

25.- 5ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados, según reivindicación 2ª, de acuerdo con cu yo método se procede a mezclar mica en el plástico, en

30.-

ME

26 JUL



tes de someter el plástico al proceso de estirado en frío.

5.-

6ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados, según la reivindicación 2ª, que se caracteriza por el hecho de mezclár un pigmento nacarado con el plástico en fase previa al estrechamiento del plástico mediante estirado en frío.

10.-

7ª.- Método para la preparación de plásticos nacarados, según reivindicación 2ª, que se caracteriza por el hecho de incorporar al polímero termoplástico una substancia laminar, sustancialmente dotada de superficies lisas y con unas dimensiones mayores de 10 a 1.000 micras, en una proporción del orden de 0.025-9 por ciento del peso, basado en el peso total del material plástico y el material laminar, cuya mezcla de substancia laminar y plástico se efectúa antes del proceso de estirado en frío, del polímero termoplástico.

15.-

8ª.- "METODO PARA LA PREPARACION DE PLASTICOS NACARADOS"

Todo ello tal y como se describe y reivindica en la presente memoria que consta de TRECE hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 de abril de 1973

E. GONZALEZ VICO
P. P.

ME