

PATENTE DE INVENCION

Dossier 1627

421782

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA ADHERENCIA DE CONTACTO DE LAS PELICULAS DE POLIMEROS O COPOLIMEROS DE ETILENO O DE PROPILENO SIN DISMINUIR SUS PROPIEDADES OPTICAS.

Solicitante: AQUITAINE TOTAL ORGANICO, entidad francesa, residente en Tour Aquitaine, 92 COURBEVOIE, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para reducir la adherencia de contacto de las películas de polímeros o copolímeros de etileno o de propileno sin disminuir sus propiedades ópticas. Se refiere igualmente a las películas obtenidas por este proce-



dimiento.

5 Cuando las películas formadas a partir de un gran número de materias termoplásticas son almacenadas en pila
10 las o en rollos, las superficies adyacentes de dos películas de una pila o de una película enrollada presentan una fuerte tendencia a adherirse mutuamente. Esta adherencia de contacto, designada la mayoría de las veces por la palabra "blocking", es particularmente acentuada cuando la materia termoplástica que constituye las películas es un polímero o copolímero de etileno o de propileno, y para este tipo de materia polimérica va acentuándose incluso cuando se pasa del homopolímero a los copolímeros, particularmente del polietileno a los copolímeros de etileno y de ésteres vinílicos.

15 Dicha adherencia de contacto no es deseable como consecuencia de los riesgos de desgarradura o de ruptura que puede ocasionar durante la utilización de las películas, en particular en las instalaciones de embalaje mecánico, y para reducirla se ha propuesto añadir a la materia termoplástica, antes de su transformación en películas, aditivos particulares, la mayoría de las veces productos minerales finamente divididos, tales como gel de sílice o carbonato de calcio, que crean microheterogeneidades en la superficie de las citadas películas.

20 Los resultados obtenidos al emplear dichos aditivos son poco satisfactorios en razón, por una parte, de las dificultades encontradas para conseguir una dispersión homogénea de estos aditivos en la materia termoplástica a partir de la cual son formadas las películas y, 25
30 por otra parte, de las perturbaciones introducidas por



dichos aditivos en las propiedades ópticas de las citadas películas incluso en las características de estirabilidad de estas películas cuando la proporción en aditivo, en particular gel de sílice, debe ser importante.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento mejorado para reducir la adherencia de contacto de las películas de materia termoplástica sin disminuir sus propiedades ópticas en el caso en que dichas películas sean obtenidas a partir de polímeros o copolímeros de etileno o de propileno, permitiendo dicho procedimiento remediar las insuficiencias de los procedimientos anteriores utilizados a este efecto.

10

15

El procedimiento según la invención para reducir la adherencia de contacto de las películas de polímeros o copolímeros de etileno o de propileno sin disminuir las propiedades ópticas de dichas películas, se caracteriza porque se incorpora a los citados polímeros o copolímeros, en un momento cualquiera antes de su transformación en películas, al menos un copolímero injertado de etileno o de propileno con uno o varios monómeros vinilaromáticos, eventualmente mezclados a uno o varios monómeros acrílicos y/o diénicos, siendo utilizado dicho copolímero injertado en cantidad tal que su parte polimérica que deriva del o de los monómeros vinilaromáticos, y del o de los monómeros acrílicos y/o diénicos eventuales, represente menos del 1 % del peso del polímero o copolímero que sirve para formar las películas.

20

25

30

Esta parte polimérica del injerto que deriva del o de los monómeros vinilaromáticos, y del o de los monómeros acrílicos y/o diénicos eventuales, puede estar ven-



tajosamente comprendida entre 0,005 y 0,95 % del peso del polímero o copolímero que sirve para formar las películas, y se sitúa preferentemente entre 0,01 y 0,8 % del peso del citado polímero o copolímero.

5 Entre los monómeros vinilaromáticos utilizables para constituir con el etileno o el propileno, el copolímero injertado incorporado a los polímeros o copolímeros de etileno o de propileno que forman las películas, se pueden citar, a título no limitativo, el estireno, el alfa-
10 metilestireno y el alfa-cloroestireno, pudiendo ser empleados dichos monómeros vinilaromáticos eventualmente en mezcla con monómeros acrílicos como el acrilonitrilo o el metacrilonitrilo, y/o monómeros diénicos, tales como butadieno e isopreno.

15 Según una forma de realización del procedimiento según la invención, el copolímero injertado utilizado resulta del injerto del o de los monómeros vinilaromáticos mezclados a los monómeros acrílicos y/o diénicos eventuales sobre un sustrato no reticulado de polietileno o de
20 polipropileno, y en una forma preferida de este modo de realización dicho copolímero injertado resulta del injerto de estireno sobre un sustrato de polietileno no reticulado.

25 El copolímero injertado puede ser preparado por diversos métodos en el arte. En particular, cuando dicho copolímero injertado es formado a partir de un sustrato no reticulado de polietileno o de polipropileno, se puede utilizar para su preparación el método de injerto en suspensión acuosa descrito en la patente francesa nº 1.588.
30 502.



En el copolímero injertado la parte poliolefínica, es decir que deriva del etileno o del propileno, puede estar ventajosamente comprendida entre 30 y 95 %, y preferentemente entre 60 y 95 % del peso de este copolímero.

5 El índice de fusión del copolímero injertado incorporado a los polímeros o copolímeros de etileno o de propileno puede variar entre 0,1 y 20, y está comprendido preferentemente entre 0,5 y 5. Se recuerda que las condiciones de determinación del índice de fusión de un polímero son precisadas en la norma ASTM - D 1238 - 65 T.

10 Los polímeros o copolímeros de etileno o de propileno, que sirven para formar las películas y a los que se incorpora el copolímero injertado pueden ser polipropilenos, polietilenos, y copolímeros estadísticos de etileno y de monómeros vinílicos en su mayoría de etileno. Son en particular polietilenos y copolímeros estadísticos de etileno y de monómeros vinílicos, en particular copolímeros de etileno y de acetato de vinilo y copolímeros salificados de etileno y de ácido metacrílico todavía denominados ionómeros, cuya densidad está comprendida entre 20 0,910 y 0,940.

25 Dichos polímeros pueden ser obtenidos recurriendo a las técnicas de polimerización bien conocidas en el arte que utilizan la catálisis de coordinación o la catálisis radical según el caso. Por ejemplo, polietilenos o copolímeros estadísticos de etileno y de monómeros vinílicos, como el acetato de vinilo, que convienen para la puesta en práctica del procedimiento según la invención son preparados por polimerización radical en autodave o 30 en reactor tubular.



Cuando se utiliza un copolímero injertado que contiene del 60 al 95 % en peso de etileno o de propileno, la proporción del citado injerto incorporado al polímero o copolímero de etileno o de propileno que sirve para formar las películas puede estar ventajosamente comprendido entre 0,2 y 2 % del peso de este polímero o copolímero.

El copolímero injertado es incorporado al polímero o copolímero de etileno o de propileno a partir del cual son formadas las películas en un momento cualquiera que antecede a la formación de dichas películas, pudiendo efectuarse esta última por cualquier método conocido, en particular por extrusión.

El copolímero injertado puede ser añadido directamente al polímero o copolímero que forma las películas, sin embargo es preferible añadir dicho copolímero injertado al citado polímero o copolímero bajo la forma de una mezcla maestra del copolímero injertado en una parte del citado polímero o copolímero.

La incorporación del copolímero injertado al polímero o copolímero de etileno o de propileno es realizada recurriendo a las técnicas de mezclado bien conocidas por los especialistas, y en particular a la técnica de mezclado en estado fundido en un mezclador de tornillo.

Se puede operar, por ejemplo, preparando una mezcla maestra o principal del copolímero injertado y de una parte del polímero o copolímero de etileno o de propileno en un mezclador anexo, y después mezclando en proporciones convenientes el producto procedente del citado mezclador al polímero o copolímero de etileno o de propileno en una extrusionadora, siendo granulada la mezcla que



sale de dicha extrusionadora y después inyectada al dispositivo de extrusión de las películas, el cual puede ser en particular un dispositivo de extrusión por insuflado.

Los ejemplos siguientes son dados a título no limitativo para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

A partir de un polietileno de índice de fusión igual a 4 y de densidad 0,924 se habían preparado seis lotes A, B, C, D, E, F, que eran a continuación extrusionados en vainas por la técnica de extrusión por insuflación sobre una extrusionadora para vainas del tipo SAMAFOR-B 65 utilizando un grado de inflado igual a 1,5, teniendo dichas vainas una anchura aproximadamente de 25 cm y un espesor de 50 micrones.

Los lotes A, B, C, D eran obtenidos incorporando al polietileno copolímero injertados que habían sido preparados por injerto de estireno sobre un sustrato de polietileno no reticulado utilizando el método de injerto en suspensión acuosa descrito en la patente francesa nº 1.588.502 y contenían una proporción de motivo derivante del etileno igual al 90 % (lote A), 80 % (lotes B y C) y 70 % (lote D), estando expresada dicha proporción en peso. La cantidad de copolímero injertado en cada uno de los lotes A, B, D era igual a 0,5 % del peso del polietileno, mientras que en el lote C, dicha cantidad era igual al 1% del peso del polietileno.

Para cada uno de los lotes A, B, C, D, la adición del copolímero injertado al polietileno era realizada co-



5 mo sigue. Se preparaba una mezcla maestra o principal de
copolímero injertado y de polietileno que contenía el 20%
en peso de copolímero injertado por mezclado de los ingre-
dientes a una temperatura comprendida entre 160 y 180°C
en un mezclador del tipo mezclador BUSS. Esta mezcla maes-
tra era a continuación incorporada al polietileno de ori-
gen a razón de 2,5 partes en peso (lotes A, B, D) o de 5
partes en peso (lote C) de la mezcla maestra para 100 par-
tes en peso de polietileno, operando en una extrusio-
nadora del tipo SAMAFOR. El producto que sale de la extrusio-
nadora era granulado y después utilizado para alimentar
el dispositivo de extrusión de las vainas.

10 El lote E era preparado incorporando al polietile-
no una sílice comercializada bajo el nombre SYLOID utili-
zando para esta incorporación una técnica análoga a la
15 técnica de incorporación del injerto descrita más arriba,
siendo la proporción de sílice en dicho lote igual a 0,3%
del peso del polietileno.

20 En cuanto al lote F, estaba constituido por el po-
lietileno de origen sin aditivo alguno.

Sobre las vainas obtenidas a partir de los diferen-
tes lotes se ha determinado dos características, a saber
la intensidad de adherencia representativa de la adheren-
cia de contacto de las vainas y el factor de contraste
representativo de su transparencia.

25 Se designa aquí por intensidad de adherencia el va-
lor, expresado en gramos fuerza, de la fuerza necesaria
para separar por deslizamiento dos películas de 1,3 cen-
tímetros de anchura que son superpuestas para adherirse
por contacto sobre una longitud de 10 centímetros. Este
30



valor es cuanto más elevado cuanto la adherencia de contacto entre dichas películas es mayor.

El factor de contraste está expresado por la relación:

5

$$C \% = \frac{M - m}{M + m} \times 100$$

10

en la que M y m representan respectivamente los flujos luminosos máximo y mínimo transmitidos por una mira sinusoidal sobre la que se forma la imagen de la abertura de un colimador que emite un haz de luz paralelo que atraviesa la muestra estudiada. Una descripción más detallada del método de determinación del factor de contraste y del aparato utilizado a este efecto es dada en la solicitud de patente alemana nº 2.156.827 publicada el 25 de Mayo de 1.972. El factor de contraste, que es una función de la transparencia de la muestra estudiada, varía en el mismo sentido que esta última.

15

20

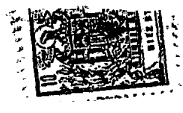
En el cuadro I, se han recogido las informaciones específicas que caracterizan los diferentes lotes así como los valores de las características determinadas en las vainas obtenidas a partir de cada uno de ellos.

25

"Injerto PE/PS al x % en peso de PE" significa copolímero injertado polietileno/poliestireno al x % en peso de polietileno.

30

Las vainas preparadas a partir de los lotes A, B, C, D, es decir por el procedimiento según la invención, presentan una adherencia de contacto reducida con respecto a la de las vainas obtenidas a partir de polietileno solo (lote F) o de polietileno que contiene un aditi-



vo antiadherencia según el arte anterior, en este caso un gel de sílice (lote E).

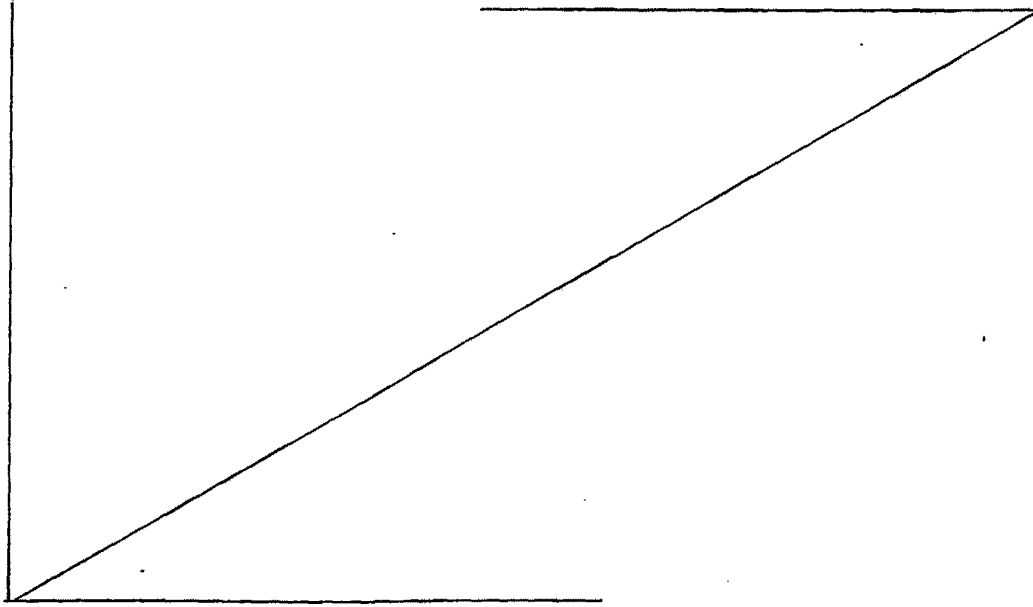
5 Además, a la vista de los valores encontrados para el factor de contraste, resulta que la transparencia de las vainas formadas utilizando la técnica según la invención, ha permanecido prácticamente la misma (lotes B y D) que la de las vainas obtenidas a partir del polietileno solo (lote F) o ha sido sensiblemente mejorada (lotes A y C), mientras que la transparencia de las vainas preparadas a partir del lote E ha disminuido fuertemente.

10

Ejemplo 2

15 A partir de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo obtenido por polimerización radical a elevada presión en reactor tubular, que contenía 4,8% en peso de acetato de vinilo y que presentaba un índice de fusión de 0,6 se preparaban dos lotes G y H que eran a continuación extrusionados en vainas como se indica en el ejemplo 1.

20





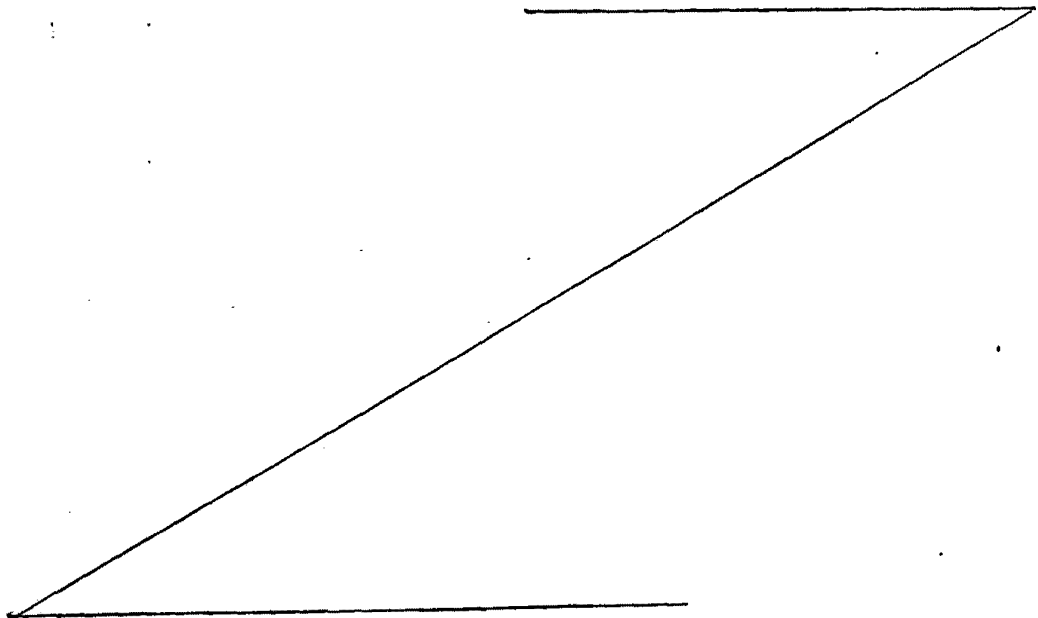
C U A D R O I

Referencia del lote	Aditivo añadido al polietileno.	Proporción de aditivo (1% del peso de polietileno)	Intensidad de adherencia (gf)	Factor de contraste (%)
Ax	Injerto PE/PS al 90% en peso de PE (Indice de fusión= 1,7)	0,5	90	75
Bxx	Injerto PE/PS al 80% en peso de PE (Indice de fusión= 1,4)	0,5	80	73
C	Injerto PE/PS al 80% en peso de PE (Indice de fusión= 1,4)	1	40	85
D	Injerto PE/PS al 70% en peso de PE (indice de fusión= 0,8)	0,5	70	70
E	Sílice tipo SYLOID	0,3	250	48
F	Ninguno		340	70



x Reemplazando el injerto del lote A por la misma cantidad de un injerto PE/PS al 90% en peso de PE que resulta del injerto de estireno sobre un sustrato de polietileno reticulado por irradiación, se obtenía para la vaina una intensidad de adherencia igual a 320 gf (adherencia importante) y un factor de contraste del 50% (disminución sensible de la transparencia).

XX Sustituyendo al copolímero injertado del lote B un copolímero injertado PE/PS al 55 % de etileno utilizado a razón del 8% en peso con respecto al polietileno que sirve para formar las vainas, la vaina obtenida presentaba una intensidad de adherencia superior a la de la vaina fabricada a partir del lote E y un factor de contraste próximo del 40% (caída importante de la transparencia).





5

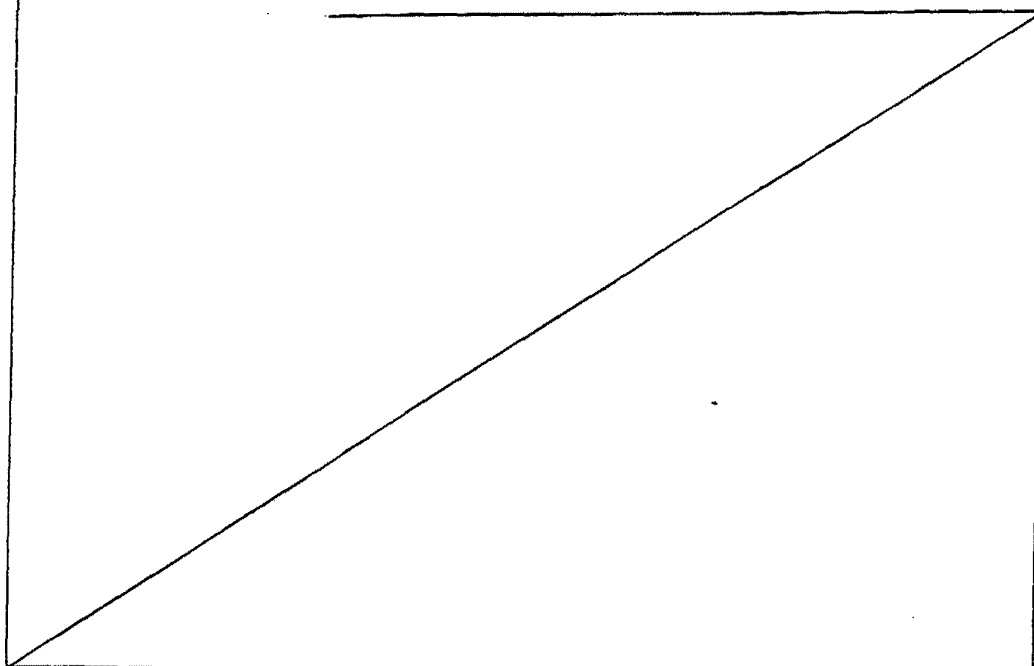
El lote G era obtenido por incorporación al copolímero de etileno y de acetato de vinilo (copolímero EVA) de un copolímero injertado que resultaba del injerto de estireno sobre un sustrato de polietileno no reticulado y que contenía el 80% en peso de motivos que derivan del etileno. Dicha incorporación era efectuada siguiendo la técnica descrita en el ejemplo I y la proporción del copolímero injertado en el lote así preparado era igual al 1% del peso del copolímero EVA.

10

El lote H estaba constituido por el copolímero de etileno y de acetato de vinilo sin aditivo alguno.

15

Sobre las vainas obtenidas a partir de los lotes G y H, se han determinado dos características análogas a las definidas en el ejemplo 1 y representativas respectivamente de la adherencia de contacto de las vainas y de su transparencia, estando consignadas dichas características así como la composición de los lotes G y H en el cuadro II siguiente:





C U A D R O I I

Referencia del lote.	Aditivo añadido al copolímero EVA.	Proporción de aditivo (% en peso del copolímero EVA	Intensidad de adherencia (gf)	Factor de contraste (%)
G	Injerto PE/PS al 80% en peso de PE (Índice de fusión = 1,5)	1	200	85
H	Ninguno		880	85



5

Las vainas obtenidas a partir del lote G, es decir después de haber incorporado el copolímero injertado al copolímero EVA, presentan una adherencia de contacto enormemente reducida con respecto a la de las vainas formadas a partir del copolímero EVA solo (lote H), habiendo conservado a la vez una transparencia idéntica a la de las citadas vainas del lote H.

NOTA

10

15

20

25

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 Francia con fechas 13 y 28 de diciembre de 1973 y 1972 respectivamente, bajo los números 73 44467 y 72 46603 ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA ADHERENCIA DE CONTACTO DE LAS PELICULAS DE POLIMEROS O COPOLIMEROS DE ETILENO O DE PROPILENO SIN DISMINUIR SUS PROPIEDADES OPTICAS; caracterizándose por lo siguiente:

30

1.- Procedimiento para reducir la adherencia de contacto de las películas de polímeros o copolímeros de etileno o de propileno sin disminuir sus propiedades óp-

ME



5

ticas, caracterizado porque se incorpora a los citados polímeros o copolímeros, en un momento cualquiera durante su transformación en películas, al menos un copolímero de injerto de etileno o de propileno con uno o más monómeros vinilaromáticos eventualmente mezclados a uno o varios monómeros acrílicos y/o diénicos, siendo utilizado dicho copolímero de injerto en cantidad tal que su parte polimérica que resulta del o de los monómeros vinilaromáticos, y del o de los monómeros acrílicos y/o diénicos eventuales, represente al menos del 1% del peso del polímero o copolímero que sirve para formar las películas.

10

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte polimérica del injerto que deriva del o de los monómeros vinilaromáticos, y del o de los monómeros acrílicos y/o diénicos eventuales, está comprendida entre 0,005 y 0,95 %, y preferentemente entre 0,01 y 0,8% del peso del polímero o copolímeros que sirve para formar las películas.

20

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el copolímero de injerto resulta de la injeridura del o de los monómeros vinilaromáticos eventualmente mezclados a los monómeros acrílicos y/o diénicos sobre un sustrato no reticulado de polietileno o de polipropileno.

30

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el copolímero de injerto resulta de la

ME



injeridura de estireno sobre un sustrato de polietileno no reticulado.

5 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la parte del copolímero de injerto que deriva del etileno o del propileno representa del 30 al 95 %, y preferentemente del 60 al 95 % del peso de dicho copolímero de injerto.

10 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el índice de fusión del copolímero de injerto está comprendido entre 0,1 y 20, y más particularmente entre 0,5 y 5.

15 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los polímeros o copolímeros de etileno o de propileno que sirven para formar las películas, a los que se incorpora el copolímero de injerto, se eligen, entre los polietilenos, los polipropilenos, los
20 copolímeros estadísticos de etileno y de monómeros vinílicos en su mayoría de etileno, particularmente los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo y los copolímeros salificados de etileno y de ácido metacrílicos, y las mezclas diversas de estos polímeros y/o copolímeros.
25

30 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los polietilenos y los copolímeros de etileno y de monómeros vinílicos en su mayoría de etileno tienen una densidad comprendida entre 0,910, 0,940.

ME



5

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el copolímero de injerto contiene del 60 al 95 % en peso de etileno o de propileno y porque su proporción está comprendida entre 0,2 y 2 % del peso del polímero o copolímero que sirve para formar las películas.

10

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el copolímero de injerto es incorporado al polímero o copolímero que sirve para formar las películas bajo la forma de una mezcla principal del citado copolímero de injerto en una parte de dicho polímero o copolímero.

15

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la transformación de los polímeros o copolímeros de etileno o de propileno en películas se realiza por extrusión.

20

12.- Procedimiento para reducir la adherencia de contacto de las películas de polímeros o copolímeros de etileno o de propileno sin disminuir sus propiedades ópticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 5 FEB. 1976

Madrid,

AQUITAINE TOTAL ORGANICO.

J. GOMEZ ACEBO Y IGUEY
por el Firmado L. Goya Fernández

ME