

432324

17 ENE. 1975

P.- 59.122

Case G

17 MAYO 1976  
CONCEDIDA

Int. Cl.: G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York  
14650, Estados Unidos de América

por: "METODO DE FABRICAR UN SOPORTE FOTOGRAFICO REVES-  
TIDO EN SU SUPERFICIE CON UNA POLIOLEFINA"  
(Clase Internacional G03c)

Esta invención se refiere a mezclas de polietileno, a su preparación, y a los productos que emplean mezclas del mismo. Más particularmente, se refiere a mezclas de polietileno con un equilibrio altamente útil de propiedades y que encuentran especial utilidad en aplicaciones tales como el recubrimiento por extrusión de diversos substratos.

El "estrechamiento" o reducción de anchura del recubrimiento, "la estabilidad al estrechamiento", "las picaduras", las velocidades de recubrimiento limitadas, y la falta de homogeneidad del recubrimiento, son problemas con que continuamente se tropieza en la técnica del recubrimiento por extrusión. El término "estrechamiento" significa el estrechamiento de la película extruida inmediatamente después de salir del cabezal extrusor, que es de presumir se debe a las tensiones internas de la película, y que es causa de un tal engrosamiento de los bordes de la película, que es necesario recortarlos. Es sabido que unas malas propiedades de "estrechamiento" de un polímero, pueden dar como resultado pérdidas tan grandes como de un 15% o más, en ciertas operaciones de recubrimiento. Además, la anchura máxima y la uniformidad del recubrimiento dependen de unas buenas características de "estrechamiento".

El término "estabilidad al estrechamiento" significa

la variación del estrechamiento por variación unitaria de temperatura de la película. Una mala estabilidad al estrechamiento significa un gran estrechamiento para un pequeño cambio de temperatura. Tales variaciones de temperatura son resultado, por ejemplo, de la iniciación e interrupción del ciclo del extrusor y de los calentadores de la boquilla. Es particularmente deseable una buena estabilidad al estrechamiento desde el punto de vista del mantenimiento de un espesor uniforme del recubrimiento a lo largo de un amplio margen de temperaturas de extrusión, así como del mantenimiento de una anchura constante del recubrimiento. El problema de las picaduras se manifiesta en que se obtienen malas propiedades de protección y en que la resistencia de un recubrimiento de polietileno a la formación de picaduras, parece estar directamente relacionada con su estabilidad térmica, como lo refleja, por ejemplo, en su estabilidad térmica al estrechamiento. No son convenientes velocidades de recubrimiento limitadas, como es natural, desde el punto de vista de la escasa economía de producción que resulta de una capacidad y rendimiento del equipo inferior al máximo.

El problema de la falta de homogeneidad del recubrimiento es especial y proviene de la gelificación del material polimérico en pequeños, pero visibles, aglomerados. Este problema es bastante importante en el campo fo-

tográfico, en el que substratos tales como bases celulósicas, por ejemplo acetato de celulosa, se recubren con material polímero que puede estar o no pigmentado. Apenas es necesario mencionar que esta falta de homogeneidad produciría un serio detrimento en la calidad de la fotografía y, por lo tanto, haría que la película virgen recubierta sea inutilizable .

De acuerdo con la presente invención se proporciona una mezcla de polietileno que comprende de 1 a 99% en peso de un componente de polietileno de baja densidad y de 99 a 1% en peso de un componente de polietileno de alta densidad, estando basados los porcentajes en peso sobre el peso total de componentes de densidad alta y baja, teniendo el componente de baja densidad una densidad comprendida entre  $0,915 \text{ g/cm}^3$  y  $0,926 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión (como el que se define aquí a continuación) comprendido entre 2,9 grados/minuto y 16 grados/minuto, y una recuperación desde el punto de fusión (MIR), tal como se define aquí en lo que sigue, comprendida entre 50 y 85%, y teniendo el componente de alta densidad, una densidad comprendida entre  $0,960 \text{ g/cm}^3$  y  $0,975 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión, (como se define aquí en lo que sigue) comprendido entre 5 grados/minuto y 18 grados/minuto, una insaturación vinílica terminal TVU, (como se define aquí en lo que sigue) inferior a 3,5, una insaturación trans

interna (ITU) (como se define aquí en lo que sigue) mayor de 0,30 y una relación TVU/ITU inferior a 10,0.

5 Mediante la presente invención es posible obtener composiciones que tienen una excepcional utilidad para recubrimiento o estratificación de substratos tales como papel, madera, hoja metálica, láminas de plástico, substratos especialmente preparados, tales como papeles o plásticos bombardeados con electrones y similares, y que tienen valores muy altamente deseables en cuanto a propiedades tales como estrechamiento, estabilidad al estrechamiento, resistencia a la formación de picaduras, máxima velocidad de estirado, estabilidad térmica y homogeneidad del recubrimiento; para obtener artículos de fabricación tales como productos fotográficos, empleando tales composiciones excepcionales; y para obtener medios comercialmente utilizables para la preparación de tales composiciones de recubrimiento y artículos de fabricación.

10

15

20 Se ha descubierto que partiendo de cantidades, desde muy pequeñas a grandes, de cada uno de ciertos tipos de polietileno de baja densidad y de polietileno de alta densidad, cuando se mezclan con el otro, mejoran notablemente las características de recubrimiento del polietileno de alta densidad, y particularmente, su aptitud para el recubrimiento por extrusión.

25 Se ha encontrado, más específicamente, que las

mezclas de polietileno de baja densidad que tienen distribuciones de peso molecular amplias, es decir recuperaciones desde el punto de fusión relativamente altas (MIR) de por lo menos 50%, con ciertos polietilenos de alta densidad, que tienen especiales características de insaturación de cadena, muestran un equilibrio de propiedades, altamente deseable y hasta ahora inalcanzable, tales como baja tendencia al estrechamiento, buena estabilidad al estrechamiento, buena resistencia a la formación de picaduras, velocidades de estirado, estabilidad térmica y homogeneidad de recubrimiento muy altas. Es particularmente notable que este resultado se obtiene sin necesidad de ningún componente adicional polímero modificador.

Las muestras de la presente invención pueden ser caracterizadas; generalmente, por comprender de 1% a 99% en peso de uno o más de los polietilenos de alta densidad e inversamente, de 99% a aproximadamente 1% en peso, de uno o más de los polietilenos de baja densidad. Las composiciones preferidas contienen de 35 a 85% en peso del componente de polietileno de alta densidad. Estas mezclas tienen densidades comprendidas en el margen de 0,92 g/cm<sup>3</sup> a 0,96 g/cm<sup>3</sup>, e índices de fusión comprendidos en el margen de 2 grados/minuto a 17 grados/minuto. Resulta evidente de los gráficos de la única figura de los dibujos que

se acompañan, que cuando se mezcla una cantidad tan pequeña como de un 1% en peso de cualquiera de los componentes de baja densidad o de alta densidad, con el otro, se observan inmediatas mejoras en las características de recubrimiento por extrusión. Este no es el caso con otras mezclas, como se ilustra también en el dibujo.

El término "componente" tal como se utiliza aquí, significa uno o más de cada uno de dichos tipos especiales de polietileno. Además, es evidente que se pueden tolerar en las presentes mezclas cantidades relativamente pequeñas de otro material polímero cristalino o amorfo, pero que éstas no son necesarias y, simplemente, complican el sistema para no obtener ninguna ventaja particular. Además, estas mezclas pueden contener aditivos, tales como inhibidores de la degradación frente a la luz ultravioleta, estabilizadores, pigmentos, cargas inertes y similares, que se emplean comúnmente en los sistemas resinosos para una diversidad fotográfica, se ha encontrado que es particularmente conveniente de un 5 a un 15% en peso de dióxido de titanio. Las mezclas se pueden preparar de diversas maneras, tal como por mezclado en seco y, similarmente, haciéndolas pasar a través de un extrusor componedor o mezclador, unos rodillos amasadores, o un mezclador Banbury. Cualquier método mediante el cual masas fundidas de los componentes puedan ser mezcladas, producirá también la mezcla deseada.

Los polietilenos de baja densidad utilizables tienen densidades (D) comprendidas entre  $0,915 \text{ g/cm}^3$  y  $0,926 \text{ g/cm}^3$ , índices de fusión (MI) comprendidos entre 2,9 grados/minuto y 16 grados/minuto, y recuperaciones desde el índice de fusión (MIR) comprendidas entre un 50% y un 85%. Los polietilenos de baja densidad preferidos tienen densidades comprendidas entre  $0,915 \text{ g/cm}^3$  y  $0,920 \text{ g/cm}^3$ , índices de fusión comprendidos entre 2,9 grados/minuto y 16 grados/minuto, y un MIR comprendido entre 54% y 85%. Varios de tales polietilenos de baja densidad que han sido empleados con éxito son como sigue:  $D=0,919 \text{ g/cm}^3$ ;  $MI = 3,5 \text{ grados/minuto}$ ,  $MIR = 58\%$ ,  $D = 0,917 \text{ g/cm}^3$ ,  $MI = 3,5 \text{ grados/minuto}$ ,  $MIR$  mayor de 70%,  $D = 0,919 \text{ g/cm}^3$ ,  $MI = 15 \text{ grados/minuto}$ ,  $MIR = 54\%$ . Es particularmente digno de significar que, cuando se utilizan los polietilenos de baja densidad convencional, que tienen un MIR inferior al 50%, incluso mezclados con los polietilenos de alta densidad especiales presentes, no se hace evidente más que una pequeña mejora, si es que se logra alguna.

Los polietilenos de baja densidad de la presente invención pueden prepararse por polimerización de etileno de pureza relativamente alta, obtenido de una instalación de craqueo de gas natural, en un reactor agitado a presiones por encima de unas 1.000 atmósferas y temperaturas por encima de unos  $200^\circ\text{C}$ , utilizando un tipo de cata-

lizador peroxídico, tal como peróxido de di-terbutilo. Se puede introducir en la alimentación de polietileno, etileno de baja pureza que contiene sustancias inertes, tal como metano, etano, dióxido de carbono y similares, para regular la pureza del mismo y, por lo tanto, el MIR del producto final, que ha resultado ser una función de la pureza de la alimentación del reactor. Publicaciones que dan más detalles generales sobre la aplicación del polietileno de baja densidad son el texto "Polythene" de Renfrew y Morgan, página 11-17, y el artículo de la revista "Petroleum Refiner", 1956, página 191, de Thomasson, McKetta y Ponder.

Los polietilenos de alta densidad utilizables se pueden preparar, por ejemplo, por el procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos 3.083.193. Estos polímeros tienen densidades (D) comprendidas entre 0,960 g/cm<sup>3</sup> y 0,975 g/cm<sup>3</sup>, índices de fusión (MI) comprendidos entre 5 grados/minuto a 18 grados/minuto, y se caracterizan, además, por las siguientes propiedades obtenidas por análisis infrarrojo: insaturación vinílica terminal (TVU), expresada como absorbancia por cm, inferior a 8,0; insaturación no conjugada (UU), expresada como absorbancia por cm, inferior a 3,5; insaturación trans interna (ITU), expresada como absorbancia por cm., mayor de 0,30; y una relación TVU/ITU inferior a 10,0.

El análisis infrarrojo se obtiene de la manera siguiente. La muestra de polímero se prensa hasta formar una hoja de 0,02 cm a 0,04 cm de espesor, medida con la aproximación de 0,0001 cm. Este espesor se determina por el que es necesario para mantener a escala los máximos de absorción infrarroja deseados. Seguidamente, se registra el espectro de absorción infrarroja de la hoja de muestra, desde frecuencias de  $1800\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Utilizando el método de la línea de base, se determina la absorbancia por cm. para las insaturaciones vinílica terminal, trans interna, y no conjugada. Seguidamente, se calcula a partir de estos datos, la proporción de absorbancia de insaturación vinílica terminal por cm y la insaturación trans interna por cm. La insaturación vinílica terminal muestra su máximo de absorción característico para una longitud de onda de 11,00 micras y para una frecuencia de  $909,1\text{ cm}^{-1}$ . La insaturación trans interna muestra su máximo de absorción característico para una longitud de onda de 10,35 micras y para una frecuencia de  $966,0\text{ cm}^{-1}$ . La insaturación no conjugada muestra su máximo de absorción característico para una longitud de onda de 6,12 micras y para una frecuencia de  $1.634,0\text{ cm}^{-1}$ .

Varios de tales polietilenos de alta densidad que han sido empleados con éxito son los siguientes:  $D = 0,970\text{ g/cm}^3$ ,  $MI = 9,0$  grados/minuto,  $TVU = 7,56$ ,  $UU = 2,66$ ,  $ITU = 1,25$  y  $TVU/ITU = 6,06$ ;  $D = 0,970\text{ g/cm}^3$ ,  $MI = 15$  gra-

dos/minuto, TVU = 2,33, UU = 1,39, ITU = 4,45, y TVU/ITU = 0,52; D = 0,960 g/cm<sup>3</sup>, MI = 13 grados/minuto; TVU = 1,76; UU = 1,19, ITU = 0,50, y TVU/ITU = 3,52, D = 0,960 g/cm<sup>3</sup>, MI = 10 grados/minuto, TVU = 1,76, UU = 1,09, ITU = 0,32 y TVU/ITU = 5,50; D = 0,960 g/cm<sup>3</sup>, MI = 15 grados/minuto, TVU = 2,64, UU = 1,23, ITU = 3,85 y TVU/ITU = 0,422; y D = 0,96 g/cm<sup>3</sup>, MI = 18 grados/minuto, TVU = 7,63, UU = 2,73, ITU = 1,57, y TVU/ITU = 4,86.

La presente invención puede ser ilustrada adicionalmente por los siguientes ejemplos, pero no está de ninguna manera limitada a ellos. En estos ejemplos la densidad se determina conforme a la especificación ASTM D1505-57T. Las muestras para los ensayos de densidad se someten primeramente a un tratamiento de eliminación de tensiones o templado, para obtener la máxima densidad, manteniéndolas bajo un vacío de mercurio de 630 mm o superior, durante una hora y a una temperatura de 150 a 155°C, seguido por un enfriamiento bajo este vacío a una velocidad no superior a los 20°C por hora, hasta una temperatura final inferior a los 50°C. El índice de fusión se determina conforme a la especificación ASTM D1238-62T. La recuperación desde el índice de fusión (MIR) se define como el porcentaje de aumento del diámetro de la pieza extruida respecto del diámetro del orificio del plastómetro de extrusión de la especificación ASTM D1238-62T. El diáme

tro de la pieza extruida es el de una probeta obtenida a una distancia del orificio del plastómetro de extrusión, comprendida entre 1,59 mm y 9,53 mm. Las medidas se efectúan siguiendo los métodos normalizados por la especificación ASTM D-374.

5

#### EJEMPLO 1

Se preparó una mezcla de polietileno que tenía una densidad de  $0,935 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión de 5,6 grados/minuto y una recuperación del índice de fusión del 60%, mezclando 65% en peso de un polietileno de baja densidad con 35% en peso de un polietileno de alta densidad. Las características del componente de baja densidad son las siguientes: densidad = 0,917, MI = 3,5 grados/minuto; ITU = 0,50; TVU = 0,83; UU = 0,90; MIR = aproximadamente 73%; TVU/ITU = 1,66. Las del componente de alta densidad son las siguientes: densidad = 0,972, MI = 15,0 grados/minuto; ITU = 3,85; TVU = 2,64; UU = 1,23; MIR = 27; TVU/ITU = 0,69.

10

15

20

Con el fin de demostrar las ventajas del recubrimiento por extrusión de esta mezcla de dos componentes, respecto de una mezcla de tres componentes de la misma densidad, se preparó tal mezcla de tres componentes de  $0,935 \text{ g/cm}^3$  de densidad, MI de 5,1 grados/minuto y MIR de 53%, mezclando 15% en peso de un polietileno de alta densidad,

25

47,5% en peso de un polietileno de densidad media y 37,5% en peso de un polietileno de baja densidad. El componente de alta densidad tenía las siguientes propiedades: densidad = 0,975; MI = 8,0 grados/minuto; ITU = menor de 0,25; TVU = 16,9; UU = 6,22; MIR = 51%; TVU/ITU = mayor de 67,0. Las del componente de densidad media eran : densidad = 0,938; MI = 8,0 grados/minuto; ITU = 0,25; TVU = 0,62; UU = 0,66; MIR = 29%; TVU/ITU = mayor de 2,5. Las del componente de baja densidad eran esencialmente las mismas que se han indicado arriba para la mezcla del componente de baja densidad.

Estas mezclas fueron homogeneizadas separadamente en un extrusor mezclador y con ellas se prepararon nódulos. Los nódulos de la mezcla de dos componentes se introdujeron, seguidamente, en un extrusor de 88,9 mm, que tenía una relación de longitud a diámetro de cilindro, de 24:1. Las cuatro zonas del extrusor se mantuvieron desde la parte posterior hasta la frontal, a 260°C, 205°C, 338°C, y 371°C. Se utilizó una hélice de tipo homogeneizador o dosificador, que tenía 6 filetes de alimentación, 6 filetes de compresión y 12 filetes dosificadores u homogeneizadores. Antes de entrar en la boquilla, la masa fundida pasaba a través de dos tamices, uno de malla 24 x 24 y otro de malla 14 x 88. La boquilla era del tipo alimentado por el centro, que tenía bordes de 25,4 mm de lon

gitud y una abertura de 609,6 mm x 0,0508 mm. La temperatura de la boquilla se mantuvo a 338°C. La velocidad de extrusión se mantuvo constante a 113,5 kg por hora. La película extruida resultante se hizo pasar a través de una distancia en el aire de 114,3 mm, hasta introducirla en la línea de contacto formada por un cilindro de presión recubierto de caucho y un cilindro enfriador. Un papel Kraft de 18,16 kilos y la película extruida, se introdujeron simultáneamente en la línea de contacto formada por el cilindro de presión y el cilindro enfriador, estando el cilindro de presión en contacto con el papel Kraft. La presión aplicada en la línea de contacto entre los cilindros era de 19,6 kg por cm lineal. El cilindro enfriador era un cilindro de acero cromado, con acabado de espejo y de 609,6 mm de diámetro, enfriado con agua para mantener la temperatura de 16°C sobre el cilindro. El papel recubierto fue sacado del cilindro enfriador por un punto situado a 180° desde la línea de contacto formada por el cilindro de presión y el cilindro enfriador. El cilindro enfriador funcionaba a velocidades lineales de 130 metros por minuto a 480 metros por minuto, que era la velocidad máxima obtenible con el equipo. Se repitió este procedimiento de recubrimiento con las zonas del cilindro de extrusión mantenidas, desde la parte posterior hasta la frontal, a 260°C, 305°C, 327°C, y 349°C, manteniéndose la bo-

quilla a 327°C. Se repitió un tercer procedimiento de recubrimiento, manteniendo las zonas del cilindro extrusor, desde la parte posterior hasta la frontal, a 260°C, 305°C, 310°C y 315°C., y manteniendo la boquilla a 315°C. La mezcla de tres componentes fue aplicada como recubrimiento por extrusión bajo los mismos tres grupos de condiciones. Los resultados comparativos para estas mezclas se indican en la siguiente tabla I y demuestran claramente algunas de las mejoras conseguidas por la presente invención.

TABLA I

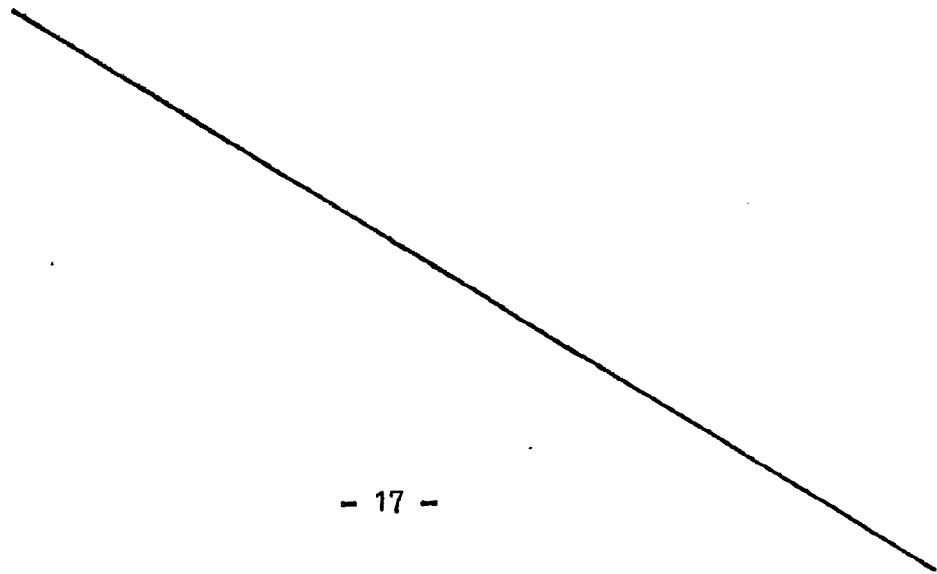
	Características del recubrimiento por extrusión	Mezcla de 2 componentes	Mezcla de 3 componentes
15	Estrechamiento por borde a 225 metros por minuto, a 338°C de temperatura en la boquilla (mm)	19,05	30
20	Estabilidad térmica al estrechamiento, relación de variación de estrechamiento/variación de la temperatura de extrusión (mm/4,44°C)	0,76	7,11
	Aptitud para el recubrimiento a alta velocidad (metros por minuto)	>480	465
25	Picaduras/metro cuadrado en recubrimientos de 0,013 mm, a 338°C de temperatura de la boquilla	11	33

En la Tabla I anterior se obtuvo, la aptitud para el recubrimiento a alta velocidad aumentando la velocidad del cilindro enfriador, mientras se mantenía una velocidad de extrusión constante. La primera indicación de falta de uniformidad en el recubrimiento, tal como vetas, ondulaciones de los bordes y desgarramientos, se tomó como la máxima velocidad de recubrimiento por extrusión para la resina. La mezcla de 2 componentes no mostró signo de falta de uniformidad en sus recubrimientos, para la velocidad máxima de 480 metros por minuto. Por otra parte, la mezcla de 3 componentes desarrolló amplias vetas en su recubrimiento, para 465 metros por minuto. Las picaduras se midieron, aplicando a la superficie recubierta un colorante verde en una solución de detergente y determinando el número de picaduras por metro cuadrado, a través de las cuales el colorante había pasado al sustrato.

La siguiente tabla 2 describe las mezclas de dos componentes, preparadas y recubiertas por extrusión de la manera expuesta anteriormente. Estas mezclas mostraron también una notable superioridad en propiedades tales como estrechamiento, estabilidad al estrechamiento, resistencia a la formación de picaduras y máxima velocidad de recubrimiento por extrusión. Es particularmente digno de hacer notar y debe servir para indicar la cali-

dad de únicas en su género de las presentes mezclas, el hecho de que las valoraciones comerciales reales de la mezcla del Ejemplo I y de la mezcla del ejemplo III, que se indica a continuación, se efectuaron por dos de las compañías papeleras mayores del mundo. La mezcla del Ejemplo I fue aplicada como recubrimiento por extrusión sobre cartulina de envases para leche, a la máxima velocidad de la máquina de recubrimiento, y experimentó un estrechamiento 25,4 mm menor que una mezcla de tres componentes de la misma densidad. La mezcla II se aplicó como recubrimiento por extrusión, a la velocidad de 360 metros por minuto, sobre papel Kraft, siguiendo el método de extrusión "capcote", en una proporción de 5,8 gramos por metro cuadrado, mientras que una mezcla de polietileno de tres componentes, de  $0,935 \text{ g/cm}^3$  de densidad, falló al aplicarla como recubrimiento con un espesor menor de 11,2 gramos por metro cuadrado, utilizando el mismo equipo.

5  
10  
15  
20  
25



5

10

15

TABLA II

20

25

	ITU	TVU	UU	MI	Densidad	MIR, %	TVU-ITU	% en peso en la mezcla
Mezcla II				7,4	0,930	53		
Componente de baja densidad	0,50	0,88	0,99	7,0	0,918	53	1,76	78
Componente de alta densidad	1,25	7,56	2,66	9,0	0,972	32	6,06	22
Mezcla III				4,0	0,924	52		
Componente de baja densidad	0,43	0,78	0,84	3,5	0,919	56	1,81	91
Componente de alta densidad	1,57	7,63	2,73	18,0	0,972	36	4,86	9

Como se ha dicho anteriormente, el componente de polietileno de alta densidad debe caracterizarse por cierta estructura de cadena (características de insaturación) determinadas por análisis infrarrojo. En el Ejemplo 1, se indicó que una mezcla de dos componentes, de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, podía prepararse utilizando un 35% en peso de un polietileno de alta densidad. Este polietileno tiene la estructura de cadena requerida, es decir: absorban-  
5 cia de insaturación vinílica terminal (TVU) por centímetro de 2,64; absorban-  
10 cia de insaturación no conjugada (UU) por cm de 1,23; absorban-  
cia de insaturación trans interna (ITU) por cm de 3,85, y una relación de TVU a ITU de 0,69. Una mezcla como esta se podrá aplicar como recubrimiento por extrusión, de una manera satisfactoria,  
15 a velocidades mayores de 480 metros/minuto. El uso de un homopolímero de polietileno de alta densidad que caiga fuera de estos límites de características, no producirá una mezcla de dos componentes satisfactoria para recubri-  
20 miento por extrusión. Por ejemplo, se preparó una mezcla de polietileno de dos componentes, con una densidad de 0,934 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión de 7,0 grados/minuto, y una recuperación del índice de fusión de 63%, mezclan-  
do un 70% en peso de un componente de baja densidad con un 30% en peso de un componente de alta densidad. El com-  
25 ponente de baja densidad tenía las siguientes propiedades:

ITU = 0,52; TVU = 0,88; UU = 0,99; MI = 7,0; densidad = 0,917; MIR = 74%; TVU/ITU = 1,76. El componente de alta densidad tenía las siguientes propiedades: ITU menor que 0,25; TVU = 16,9; UU = 6,22; MI = 8,0; densidad = 0,975; MIR = 51%; TVU/ITU mayor que 67,0. Esta mezcla no se podía aplicar satisfactoriamente como recubrimiento por extrusión a velocidades mayores de 264 metros por minuto, debido a la falta de uniformidad del recubrimiento.

Con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención, se aplicaron por recubrimiento por extrusión los siguientes polietilenos de alta densidad, designados por B a G en la Tabla III, tanto puros como mezclados en diversas proporciones con un polietileno de baja densidad, designado por A y que tenía las siguientes características: ITU = 0,50, TVU = 0,83, UU = 90, MI = 3,5, densidad = 0,917, MIR = aproximadamente 73%, y TVU/ITU = 1,66.

TABLA III

Propiedades de los polietilenos de alta densidad utilizados en las mezclas de dos componentes para recubrimiento por extrusión.

			Propiedades en el infrarrojo, absorción/cm			
			Insaturación vinílica terminal	Insaturación trans-interna	Insaturación no conjugada total	
5						
		Especificaciones de la invención:	<8,0	*	<3,5	
10						
	Polietileno de alta densidad	Índice de fusión	Densidad después del templado			
	B	15,0	0,975	7,16	1,28	2,73
15	C	15,0	0,972	2,06	6,05	0,422
	D	18,7	0,972	3,4	<0,2	3,25
	E	5,3	0,969	5,2	<0,2	2,58
	F	9,0	0,978	<0,052	<0,2	1,52
	G	6,7	0,979	<0,052	<0,2	1,74
20						

\*La insaturación trans interna debe ser bastante elevada, para que así la proporción de absorbancia de la insaturación vinílica terminal a la insaturación trans-interna, sea inferior a 10,0.

25

Los resultados de esta aptitud para el recubrimiento por extrusión se indican en el dibujo que se acompaña. Al realizar las comparaciones, el polietileno de baja densidad puro, cada uno de los polietilenos de alta densidad puros, y sus mezclas, fueron aplicadas como recubrimiento por extrusión, a una temperatura de fusión constante de 327°C y una velocidad constante de 113 kg por hora, desde una boquilla de 609,6 mm por 0,0508 mm. Las películas extruídas se aplicaron como recubrimientos a un papel Kraft de 18,16 kilos, de la manera descrita en el Ejemplo 1. La aptitud de cada polietileno y de cada mezcla de polietileno para su aplicación como recubrimiento por extrusión, se determinó por su máxima velocidad de recubrimiento, limitada por la aparición de uno o más desgarramientos, ondulaciones de borde, veteado o similares, de la película extruída.

En el dibujo se ve que el polietileno de baja densidad puro, está limitado a una velocidad de recubrimiento máxima de aproximadamente 210 metros por minuto mientras que los polietilenos de alta densidad puros están limitados a 120 - 195 metros por minuto, independientemente de sus propiedades en el infrarrojo. Las mezclas que contenían los polietilenos de alta densidad F y G no eran mejores que sus componentes puros de baja densidad y de alta densidad, para recubrimiento por extrusión. Las

mezclas que contenían los polietilenos de alta densidad D y E mostraban una pequeña mejora en relación con sus componentes puros. El material D en una mezcla 50/50 muestra cierta mejora en su aptitud para el recubrimien-  
5 to, pero no puede compararse a la de las mezclas que contienen polietilenos de alta densidad que cumplen las presentes especificaciones requeridas. Por otra parte, las mezclas que contienen los polietilenos de alta densidad B y C, que cumplen las especificaciones en el infrarrojo  
10 requeridas, muestran una mejora notable en su aptitud para el recubrimiento por extrusión, respecto de los componentes puros, para cada nivel de combinación de ambos. Es importante el hecho de que, por los datos en el infrarrojo de la Tabla III, se predijo que las resinas de alta  
15 densidad D y E no serían satisfactorias en mezclas de dos componentes para recubrimiento por extrusión, puesto que sus proporciones de insaturación vinílica terminal a insaturación trans interna eran mayores de 10. Es evidente por el dibujo, que se ha demostrado que esto es un hecho  
20 mediante ensayos de recubrimiento reales.

Los siguientes ejemplos ilustran la superioridad de las mezclas de la presente invención para ser utilizadas como recubrimientos pigmentados para aplicaciones críticas, tales como papeles fotográficos. En cada uno de  
25 los ejemplos siguientes, la base de papel fue tratada

electrónicamente de acuerdo con el procedimiento descrito en la memoria de patente británica número 771.235, antes del recubrimiento por extrusión.

5

#### EJEMPLO 2

10

15

20

25

Una base de papel celulósica, de 132 kg por m<sup>2</sup>, fue recubierta por extrusión sobre la cara frontal, con una mezcla compuesta por un polietileno de 0,918 de densidad y 3,5 de índice de fusión, 10% de dióxido de titanio, y 2% de un polipropileno amorfo, utilizado como auxiliar de recubrimiento. Para una temperatura de fusión de 307°C el recubrimiento tenía un espesor bastante uniforme de, aproximadamente, 38 micras, y estaba esencialmente libre de defectos, pero la unión entre la base de papel y la mezcla era mala e inaceptable. La temperatura de fusión se elevó hasta 315°C y se consiguió una unión satisfactoria. A la temperatura de fusión de 315°C, sin embargo, se produjo un número inconveniente de puntos de gelificación, motas negras o aglomerados, de tal manera que el papel recubierto resultaba enteramente insatisfactorio para ser utilizado como producto fotográfico. Los puntos de gelificación se definen como grumos visibles en el recubrimiento, causados aparentemente por una reticulación entre moléculas, que forman partículas de polímero de viscosidad muy alta. Las motas negras son partículas de material negro,

en su mayor parte material de degradación del polietileno, formadas en la resina. Además, al cabo de dos horas de extrusión continua, la resina se solidificó en la boquilla de extrusión e impidió un flujo uniforme de la resina desde la boquilla, lo que originó fuertes vetas o estrías en el recubrimiento. Por lo tanto, la resina utilizada en este ejemplo no resultó satisfactoria para el recubrimiento por extrusión de una base fotográfica.

#### EJEMPLO 3

Una base de papel celulósica, como la utilizada en el Ejemplo 2, se recubrió por extrusión con una mezcla de polietileno de densidad 0,918 y de índice de fusión 3,5, y un 15% de dióxido de titanio. Los resultados fueron similares a los mostrados en el Ejemplo 2. Se produjeron puntos de gelificación y acumulaciones de material en la boquilla, que provocaron veteado del recubrimiento, muy inaceptables. Con esta formulación de resina no se pudieron conseguir recubrimientos satisfactorios.

El siguiente ejemplo ilustra un nuevo y muy útil producto fotográfico, que representa una realización de la invención particularmente valiosa.

#### EJEMPLO 4

Una base de papel celulósica, como la utilizada

en el Ejemplo 2, fue recubierta por extrusión con la mezcla de polietileno de dos componentes del Ejemplo 1, que contenía un 10% de dióxido de titanio, con un espesor de recubrimiento de aproximadamente 38 micras. Los recubrimientos efectuados con esta mezcla fueron satisfactorios en todos los aspectos. No se produjeron visibles puntos de gelificación, aglomerados, ni veteados del recubrimiento, ni solidificación de resina en la boquilla de extrusión, ni ningún problema en la unión a la base de papel. El papel recubierto fue recubierto con una emulsión de gelatina, de halogenuro de plata, fotográfica, del tipo descrito, por ejemplo, en las memorias de patente de Estados Unidos número 2596.756 y 2.716.059. El producto fotográfico resultante fue satisfactorio en todos los aspectos y se utilizó para obtener una reproducción fotográfica de excelente calidad.

Resultados similares a los del ejemplo 4 se obtienen con un material base, encolado o no encolado, y con otros tipos de sustratos fotográficos, tales como los que se preparan con los poliésteres de las patentes de Estados Unidos números 2.465.319 y 2.901.466; con los policarbonatos de la patente de Estados Unidos número 3.028.365, y con los descritos en la obra de W.J. Jackson, Jr. y J. R. Caldwell titulada "Polycarbonates from Three Dimensional Polycyclic Bisphenols", 1963; con poliestireno; y con las

poliolefinas de las patentes de Estados Unidos números 3.112.300 y 2.816.883. Es de señalar que se pueden emplear, junto con las presentes mezclas de polietileno, diversas capas formadoras de substratos, capas protectoras y similares. La estructura esencial y nueva de estos elementos fotográficos, sin embargo, es el material base celulósico, de papel, polímero o de otro tipo, que tiene aplicadas sobre él las mezclas de la presente invención de polietileno, con un espesor de 2,5 micras a 76,2 micras, preferiblemente de 12,9 micras a 38 micras, y una sobrecapa de un material sensible a la luz, tal como una emulsión fotográfica de halogenuro de plata, o diversos materiales de polímeros sensibles a la luz, tales como las conocidas resinas diazoicas y las resinas descritas, por ejemplo, en las memorias descriptivas de las patentes de Estados Unidos números 2.610.120, 2.670.285, 2.670.286, 2.670.287 y 2.940.853. Las mezclas de polietileno preferidas para estos elementos fotográficos tienen densidades en el margen de 0,930 a 0,939, índices de fusión en el margen de 7,5 a 8,5 y valores de MIR comprendidos entre 60% y 68%. Una mezcla que ha obtenido mucho éxito para estas finalidades tiene una densidad de 0,933 a 0,937, un índice de fusión de 7,7 a 8,3, y un MIR comprendido entre 62 y 66%, y está compuesta por desde 60 a 70% en peso de un polietileno de

baja densidad, de 7,0 grados/minuto, 0,917 gramos/cm<sup>3</sup> y un MIR mayor del 69%, y desde 30 a 40% en peso de un polietileno de alta densidad de 15 grados/minuto, 0,960 gramos/cm<sup>3</sup>, una insaturación vinílica terminal de 2,64, una insaturación no conjugada de 1,23, una insaturación trans interna de 3,85 y una relación de insaturación vinílica terminal/insaturación trans interna de 0,422.

Es evidente, por lo tanto, que las mezclas de polietilenos especiales de alta y baja densidad de la presente invención proporcionan algunas ventajas reales y notables en relación con el recubrimiento por extrusión y el artículo final manufacturado. Entre las muchas aplicaciones para estas mezclas, están el recubrimiento de material para envases de leche, bases fotográficas, y diversos papeles de envolver en los que convienen, por ejemplo, bajos grados de transmisión de vapor húmedo.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero

no presentada, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

- 5                    1ª.- Método de fabricar un soporte fotográfico revestido en superficie con una poliolefina, recubriendo con una poliolefina, por lo menos, una cara del soporte caracterizado porque la poliolefina es una mezcla de polietileno que comprende de 1 a 99% en peso de un componente de polietileno de alta densidad, estando basados los porcentajes en peso sobre el peso total de los componentes de alta y baja densidad, teniendo el componente de baja densidad una densidad comprendida entre 0,915 gramos/cm<sup>3</sup> y 0,926 gramos/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (como el que se ha definido aquí anteriormente) de 2,9 grados/minuto y 16 grados/minuto, y una recuperación desde el índice de fusión (como se define aquí en lo que antecede) comprendida entre 50 y 85%, y teniendo el componente de alta densidad una densidad comprendida entre 0,960 gramos/cm<sup>3</sup> y 0,975 gramos/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (como el que se ha definido aquí en lo que antecede) comprendido entre 5 grados/minuto y 18 grados/minuto, una insaturación vinílica terminal (como lo que se ha definido aquí en lo que antecede) inferior a 8,0, una insaturación no conjugada (como se ha definido aquí en lo que antecede) inferior a 3,5, una insa-
- 10
- 15
- 20
- 25

turación trans interna (como se ha definido aquí en lo que antecede) superior a 0,30 y una relación de insaturación vinílica terminal a insaturación trans interna, inferior a 10,0.

5

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla contiene 85 a 35% en peso del componente de alta densidad de 15 a 65% en peso del componente de baja densidad.

10

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el componente de baja densidad tiene una densidad comprendida entre 0,915 g/cm<sup>3</sup> y 0,925 g/cm<sup>3</sup>, y una recuperación desde el índice de fusión comprendida entre el 54% y el 85%.

15

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de poliolefina contiene también inhibidores contra la degradación por los rayos ultravioleta, estabilizadores, pigmentos y/o cargas inertes.

20

5ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla contiene de 5% a 15% en peso de dióxido de titanio.

25

6ª.- Método de fabricar un soporte fotográfico revestido en su superficie con una poliolefina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa

ra los fines que se han especificado.

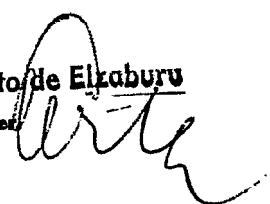
Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

**17 ENE. 1975**

Alberto de Elizaburu  
Por Poder



5

10

15

20

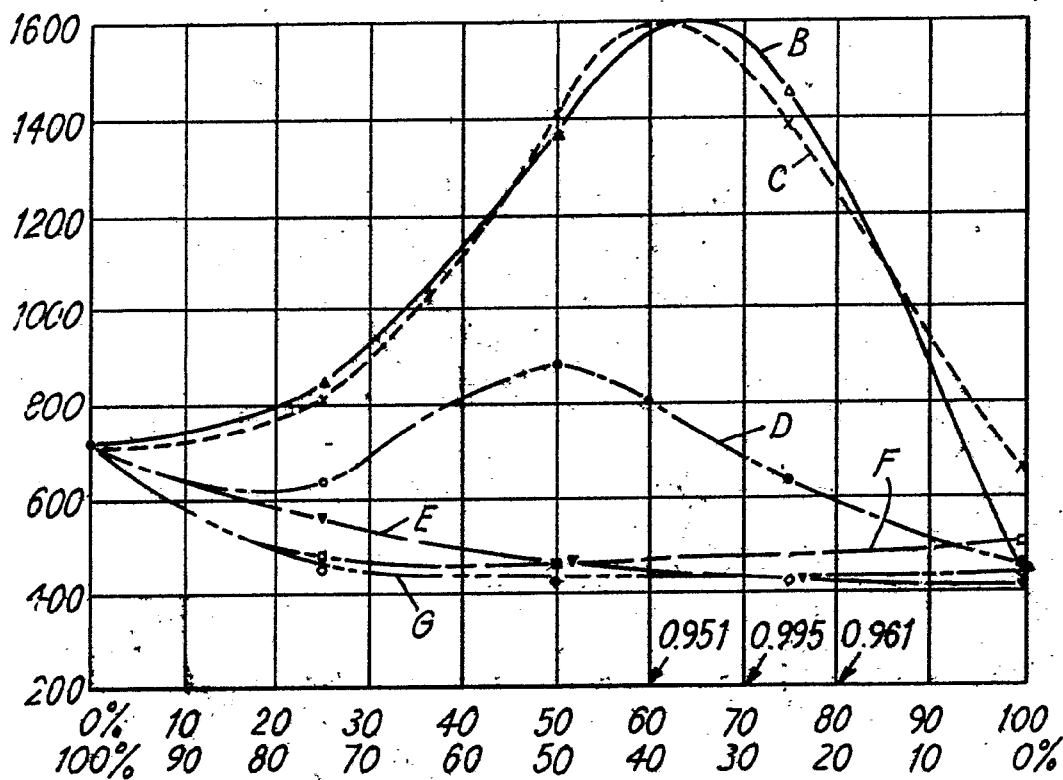
25

9.1.75  
EBL.

459172



-7 MAR. 1952



Alberto de Elizalde

Por Favor