



Int. C. B29D

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

por 10 años

por "UNAS MEJORAS EN LA FABRICACIÓN DE PERFILES ESTRATIFICADOS", a favor de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en BARCELONA - Murcia, 35.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

432980

La presente Patente de Introducción se refiere a unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados y particularmente a estratificados destinados a embalajes.

5. La solicitud de Patente holandesa nº 71-15435 tiene como objeto un embalaje sellado que comprende un contenido rodeado parcialmente o totalmente por un recipiente moldeado formado por una composición termoplástica que contiene un copolímero homogéneo de acrilonitrilo y
10. por lo menos una olefina aromática en la que la concentración molar en unidades de acrilonitrilo está comprendida entre 86% y 93% y eventualmente un copolímero sustituido compatible, que comprende un esqueleto o polímero de base formado por un caucho de dieno, siendo tal la concentración
15. ción en copolímero sustituido que el contenido en caucho



del compuesto termoplástico no excede al 50% en peso.

La presente Patente de Introducción tiene por finalidad unos perfeccionamientos en la fabricación de es tratificados para embalajes en los que se dispone por lo

5. menos dos polímeros termoplásticos diferentes, uno de los cuales contiene un copolímero homogéneo de acrilonitrilo y por lo menos una olefina aromática (la concentración molar en unidades de acrilonitrilo queda comprendida entre 86% y 93% y preferentemente entre 86% y 90%).

10. El copolímero homogéneo puede contener aditivos tales como estabilizantes contra el calor (por ejemplo los descritos en la solicitud de Patente holandesa nº 70-17354), otros coadyuvantes de realización (por ejemplo los descritos en la solicitud de Patente holandesa nº

15. 71-02033 y en la demanda de Patente alemana nº 2.108.557), cargas y pigmentos. Tal como se ha descrito en la solicitud de Patente holandesa nº 71-15435, el copolímero homogéneo puede mezclarse, si se desea, con un copolímero sus tituido compatible que comprende un esqueleto o polímero

20. de base formado por un caucho de dieno cuyo contenido en caucho de la mezcla resultante es inferior a 50% en peso y preferentemente comprendido entre 5% y 15% en peso.

El estratificado según esta Patente se puede presentar en forma de una lámina para recipientes tubulares y se puede conseguir por extrusión y soplado simultáneo de dos o varios polímeros para constituir un tubo que

25. comporta capas separadas de los diferentes polímeros. Según una variante de ejecución, el tubo se puede conseguir por revestimiento por extrusión de un tubo preformado mediante otro polímero, seguido de moldeo por soplado del

30.



tubo estratificado constituido de esta manera. El tubo se puede cortar entonces a la longitud deseada y se puede soldar una o más extremidades del mismo o se pueden sellar de otro modo antes de su llenado, en caliente, o por

5. conexión mecánica o por el método descrito en la solicitud de Patente holandesa nº 71-09161, dependiendo el tipo de cierre estanco, entre otras cosas, de la presión ejercida por el contenido. Los dos extremos pueden ser cerrados de manera estanca antes del llenado si el tubo está

10. dotado de más orificios de llenado que se puede soldar después de dicho llenado. Según una variante, el tubo puede quedar formado soldando conjuntamente los bordes de dos estratificados en forma de láminas superpuestas, si bien este método no es el preferido si el embalaje debe

15. contener un material bajo presión superior a la atmosférica (por ejemplo líquidos gaseosos tales como bebidas gaseosas), puesto que la soldadura tiene tendencia a ceder bajo la acción de las fuerzas de desgarro, a menos que el mismo embalaje no se destruya primero por distensión o ex

20. plosión. Cuando el estratificado según esta Patente es una lámina que se presenta en forma de un recipiente tubular, se puede utilizar un manguito ajustado formado de otro material. El manguito puede formar una decoración, un etiquetado y/o puede constituir una consolidación para

25. aumentar la resistencia a la rotura del recipiente tubular. Se pueden prever unas bandas de desgarro, si se desea, para abrir el recipiente. El recipiente tubular se puede situar en un soporte autoportante para su apertura o se puede utilizar un manguito autoportante, por ejemplo,

30. de cartón, en forma de elemento de embalaje formando reci



piente tubular. Este recipiente tubular es igualmente interesante en lo que concierne a su aspecto y manutención.

El estratificado puede ser igualmente preparado por estratificación de una lámina o film preformado, por ejemplo de una lámina formada por calandrado o moldeo por extrusión y soplado.

El estratificado según esta Patente de Introducción se puede presentar en forma de un tubo de paredes gruesas que convienen para la producción de recipientes moldeados por soplado, por ejemplo, de botellas, por un procedimiento de paredes frías o refrigeradas. El tubo de paredes gruesas estratificadas se puede conseguir por extrusión de un polímero sobre un tubo extrusionado preformado a base de otro polímero o se puede conseguir por extrusión simultánea de dos o varios polímeros, para formar un tubo que presenta paredes compuestas de capas separadas de diferentes polímeros. La extrusión simultánea es preferible, puesto que el enlace físico entre las capas separadas es generalmente mejor, reduciendo así cualquier tendencia a la exfoliación, si bien la adherencia entre las capas se puede mejorar por un tratamiento de acoplamiento a un tubo interno preformado. En todo caso, la extrusión en simultánea no es habitualmente satisfactoria más que si los polímeros que se deben coextrusionar presentan características de fusión similares en principio.

Puesto que los estratificados según la presente Patente de Introducción presentan capas separadas, pueden tener tendencia a la exfoliación. Si el estratificado es un tubo de paredes gruesas, la coextrusión es un método preferente de producción puesto que el enlace o unión fi-



- sica entre las capas es generalmente mejor que al realizar la extrusión sobre un tubo interno preformado. En todo caso, la extrusión simultánea no es habitualmente satisfactoria más que cuando los polímeros que se deben extrusionar presentan características de fusión similares.
5. La estratificación se puede mejorar por un tratamiento de revestimiento de un tubo interno preformado. Según una variante de procedimiento, para mejorar la adherencia entre las capas, se aplica un adhesivo sobre unas superficies
10. en contacto del estratificado o se modifican las superficies antes de su unión conjunta, por ejemplo, tratándolas con un gas reactivo tal como el ozono.

- Los recipientes moldeados utilizados como embalajes se producen generalmente a partir de materiales
15. plásticos por técnicas de moldeo por soplado. Este procedimiento comprende tres estadios o fases bien definidas:

- 1º.- La producción de paredes o una preforma tubular;
- 2º.- Colocación en su lugar de dichos tabiques
20. en el interior del molde;
- 3º.- La introducción de aire o de otro fluido en el interior del conjunto de tabiques para llevar por soplado dichos tabiques a la forma del interior del molde, con enfriamiento simultáneo del molde y de la pieza
25. moldeada. Otras fases suplementarias consisten en formar un cuello sobre el recipiente y extraerle a éste del interior del molde. Si los tabiques se presentan en forma de tubo, es necesario entonces formar una soldadura cerrada en el extremo que no se utiliza para la introducción del
30. fluido de moldeo por soplado. En el procedimiento de pare



des frías, las paredes se preforman según un perfil tubular de longitud deseada durante un proceso de extrusión normal, dejándolo enfriar antes de proceder ulteriormente al moldeo (procedimiento de paredes frías). Se puede producir un moldeo que presenta paredes orientadas si dicho moldeo se efectúa a una temperatura inferior al punto de reblandecimiento de uno o de los dos polímeros del estratificado.

El espesor de la capa constituida por el copolímero homogéneo de acrilonitrilo y olefina aromática debe estar comprendido entre 1% y 50% del espesor total de la pared (preferentemente entre 5% y 15%) y el copolímero puede constituir, bien sea la capa exterior o bien la capa interna. Según otro aspecto de esta Patente de Introducción, las dos capas del estratificado quedan formadas a partir de un polímero homogéneo, conteniendo dichas capas diferentes aditivos, por ejemplo diferentes pigmentos, para proporcionar una decoración o identificación visual del contenido a partir del aspecto del recipiente o bien una capa externa resistente a la intemperie (con carga de negro de carbón o conteniendo un estabilizante de precio muy elevado).

La elección del polímero depende de la propiedad particular o del compromiso de propiedades exigido por el producto estratificado. Por ejemplo, el copolímero homogéneo de acrilonitrilo y olefina aromática presenta una permeabilidad muy débil al gas carbónico y al oxígeno y la permeabilidad al vapor de agua se puede disminuir por estratificación con polietileno, en particular polietileno de alta densidad. El coste del estratificado se



puede reducir por estratificación con PVC o una poliolefi
na.

A título de polímeros convenientes a una coex-
trusión con los copolímeros homogéneos de acrilonitrilo y
5. de estireno, se puede citar los copolímeros de olefinas y
de poliolefinas termoplásticas, por ejemplo el polietile-
no, el polipropileno, el poli (4-metil-penteno-1), el clo-
ruro de polivinilo y los copolímeros como, por ejemplo,
10. el acetato de vinilo, poliacrilatos y polialcohol acrila-
tos, los copolímeros de estireno y acrilonitrilo, copolí-
meros de acrilonitrilo, de butadieno y de estireno y po-
liestireno.

Los polímeros de condensación termoplásticos son
igualmente convenientes tales como las poliamidas alifáti-
15. cas (generalmente conocidas bajo el término "nylon"), los
poliacetales, los poliésteres, los policarbonatos aromáti-
cos, los poliéteres aromáticos, las policetonas aromáti-
cas, las polisulfonas aromáticas e igualmente los políme-
ros de celulosa. Los polímeros preferidos son el polieti-
20. leno, el polipropileno y el poli (cloruro de vinilo). (PCV).

Los estratificados realizados según la presente
Patente de Introducción se utilizan para proteger materia-
les tales como productos alimenticios y medicamentos con-
tra el oxígeno y contra la pérdida de gas carbónico y si
25. se estratifican con polietileno, la protección se asegura
contra la pérdida de agua o contra el ataque del agua.
Las láminas y los recipientes moldeados y formados bajo
vacío a partir de los estratificados son por lo tanto uti-
lizables como embalajes para bebidas tales como el vino y
30. las bebidas gaseosas y para carnes frescas o preparadas



- 9 DIC 1971

comprendiendo el jamón y mantecas, para productos a base de crema como los yogurts, los quesos cremosos, la crema, la mantequilla, la margarina e igualmente para las frutas frescas y zumos de frutas y conservas tales como conservas de confitura y de mermelada. Se pueden utilizar para el embalaje de otros materiales sensibles al oxígeno tales como, por ejemplo, la pintura y las pastas de sellar. Se puede utilizar igualmente recipientes moldeados a partir de estratificados para el embalaje de los productos mencionados según las necesidades o en el momento de la venta.

Un problema inherente asociado a la fabricación de los estratificados es el de la utilidad de los rechazos conseguidos tales como por ejemplo las rebabas y sobrantes de moldeo. Según esta Patente de Introducción, dichos rechazos (por ejemplo, PVC/copolímero homogéneo) pueden ser utilizados solos o en mezcla con otro polímero (por ejemplo, PVC) para formar la capa de un tubo sobre el cual se estratifica el copolímero homogéneo. Se ha comprobado, por ejemplo, que las propiedades de permeabilidad y las propiedades físicas de una mezcla PVC/copolímero homogéneo varían de una manera aproximadamente lineal con la concentración relativa de los polímeros en la mezcla. Asimismo, si los índices de refracción del polímero y del copolímero homogéneo difieren en menos de 0,005, la mezcla será normalmente transparente. Los rechazos se pueden igualmente utilizar para otras finalidades, por ejemplo, para las utilidades asociadas al estratificado tales como tapones o envoltentes de tapa, cajas, etc.

A continuación y para mejor comprensión de esta



Patente se indica un ejemplo de la misma.

- Se prepara un copolímero sustituido por un método parecido al descrito en el ejemplo 4 de la Patente inglesa nº 1.185.306, por copolimerización de acrilonitrilo
5. y de estireno en presencia de un latex de caucho de dieno preformado. El latex de caucho de dieno contiene 20,5% de sólidos y el caucho de dieno está formado a partir de butadieno (88% molar) y de estireno (12% molar). Un copolímero sustituido que tiene un polímero de sustitución con-
10. teniendo acrilonitrilo (87,5% molar) y estireno (12,5% molar) copolimerizados al azar se prepara a partir de una carga inicial formada por latex de caucho de dieno antes mencionado (12,65 kilos) estireno (33,5 gramos) y acrilonitrilo (2,61 kilos). Se opera según el procedimiento del
15. ejemplo 4 de la Patente inglesa nº 1.185.306, pero utilizando dextrosa (77 gramos), e hidroperóxido de cumeno (56 gramos), sulfato ferroso (3,8 gramos) y pirofosfato de sodio (19 gramos). La velocidad de polimerización es seguida por calorimetría y el estireno se suministra a la mezcla
20. reactiva de manera que la relación entre el acrilonitrilo y el estireno en la mezcla se mantenga en su valor inicial. Se introduce una solución de "Nansa" HS 85/S (Marchon Ltd) (25 gramos en 200 centímetros cúbicos de agua) en la mezcla reactiva durante la reacción. Se interrumpe la reacción añadiendo 2,6-ditercio-butil-4-metilfenol (259 gramos en forma de una dispersión al 30% en el agua). El latex del copolímero sustituido resultante contiene 25,5% de sólidos, lo que representa una conversión en sólidos del 91%; siendo el contenido en caucho del copolímero sustituido del 48%.
- 30.



Se mezcla el copolímero sustituido anterior, en estado de latex, con una resina de estireno y de acrilonitrilo preparada por el método descrito en la Patente inglesa nº 1.185.306, conteniendo 87,5% de acrilonitrilo mo
5. lar (viscosidad reducida de la mezcla igual a 0,6, medida a 25°C en una solución del polímero en dimetil-formamida' conteniendo 0,5 gramos de polímero en 100 centímetros cúbicos de solución) para dar una mezcla que contiene 12%
10. to de magnesio acuoso (1% p/v) se filtra el coagulado, se lava con agua y después se seca en un horno en vacío a 70°C.

Se forman láminas tubulares por coextrusión y soplado simultáneo de la mezcla de polímero de acrilonitrilo antes mencionado con polietileno ("Alkathene" XDG 33, Imperial Chemical Industries, Limited) presentando un índice de fluidez en fusión de 0,3 gramos/10 minutos (medido según la norma británica 2.782: Parte/1/105C/1956) utilizando una temperatura de 190°C. Las láminas se estratifican activando químicamente las dos superficies con ozono. El polietileno forma la capa interna de la lámina tubular estratificada. La capa de polímero de acrilonitrilo presenta un espesor de 18 a 23 micras y la capa de polietileno presenta un espesor de 27 a 40 micras.

25. La lámina estratificada presenta las propiedades siguientes:

-
-
-
-
-
-
-
-



	<u>Dirección de la máquina</u>	<u>Dirección transversal</u>
Limite de elasticidad (MN/m2)	29,1	24,1
Tensión de ruptura (MN/m2)	35,1	22,7
5. Alargamiento (%)	122	107
Módulo de secante a 1% (MN/m2)	895	1.030
Resistencia al desgarro Elmendorff (g.cm cm ⁻¹ x 10 ⁻³)	19	21

Es posible soldar en caliente los extremos abiertos de muestras de lámina tubular para formar un embalaje. Se embala manteca bajo vacío en dichas láminas tubulares.

El límite de elasticidad, la tensión de ruptura y el alargamiento se miden en muestras de lámina o film que miden 2 centímetros de longitud, 1 centímetro de anchura y 60 micras de espesor utilizando un medidor de tensión "Instron" que presenta una velocidad de separación de las pinzas de 2 centímetros/minuto. El módulo de secante a 1% se mide en muestras de lámina de 10 centímetros de longitud, 1 centímetro de anchura y 60 micras de espesor, utilizando un tensiómetro "Instron" con una velocidad de separación de pinzas de 1 centímetro/minuto. La resistencia al desgarro Elmendorff se mide según la norma ASTM D 1922-67.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de las mejoras descritas, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Introducción:

1.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles



estratificados, caracterizadas por comprender por lo menos dos polímeros termoplásticos diferentes, uno de los cuales está constituido por un copolímero homogéneo de acrilonitrilo y por lo menos una olefina aromática, estando comprendida la concentración molar en unidades de acrilonitrilo en una gama que va desde 86 a 93%.

2.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según la reivindicación 1, caracterizadas porque la concentración molar en unidades de acrilonitrilo en el copolímero homogéneo está comprendida en una gama entre 86 y 90%.

3.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según la reivindicación 1, ó 2, caracterizadas porque la olefina aromática es estireno.

4.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el copolímero homogéneo se mezcla con un copolímero sustituido compatible que tiene un esqueleto o polímero de base formado por un caucho de dieno, siendo el contenido en caucho de la mezcla resultante inferior a 50% en peso.

5.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según la reivindicación 4, caracterizadas porque el contenido en caucho de la mezcla resultante está comprendida entre 5 y 15% en peso.

6.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el polímero termoplástico es polietileno.

7.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles

73



estratificados, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque se presentan en forma tubular.

5. 8.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el estratificado se presenta en forma de una lámina.

10. 9.- Unas mejoras en la fabricación de perfiles estratificados, según la reivindicación 8, caracterizadas por presentarse el estratificado en forma de un tubo coextrusionado y moldeado por soplado, simultáneamente.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Introducción, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

15. 10.- "UNAS MEJORAS EN LA FABRICACIÓN DE PERFILES ESTRATIFICADOS".

Consta la presente memoria de trece hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, - 9 DIC. 1974

P.A. de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A.,

ALFONSO DURÁN

p. p.



Fdo.: Luis Durán Benejam

JR/am.

