

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A1
	(21) 462.228	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	8-SEPTIEMBRE-1977	

20 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo
de los datos que figuran en la pre-
sentación de solicitud y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

(50) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
106823/76	8-9-1976	JAPON

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L, C08J	

(54) TITULO DE LA INVENCION

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA PELICULA DE RESINA DE CLORURO DE VINILIDENO "

(71) SOLICITANTE (S)

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

No 1-8, Horidome-cho, Nihonbashi, Chuou-ku, Tokyo - Japon

(72) INVENTOR (ES)

Nobuyuki Hisazumi; Shinichiro Funabashi y Masashi Morii.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.-

UNE A-4 MOD. 3166

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere a una película de resina de copolímero de cloruro de vinilideno. Más particularmente, se refiere a una película de resina de copolímero de cloruro de vinilideno preparada mezclando un copolímero de cloruro de vinilideno internamente plastificada con un plastificador de poliéster y un agente estabilizador del plastificante en una proporción especial, que reduce la migración de los ingredientes a los artículos envueltos, a un grado prácticamente despreciable y que es excelente en cuanto a propiedades de envoltura tales como propiedades de resistencia y de obstaculización al paso de los gases.

Hasta el presente, se han venido utilizando ampliamente películas comprensivas de resina de cloruro de vinilideno, particularmente para envolver artículos alimenticios, debido a sus excelentes propiedades de envoltura, tales como sus excelentes propiedades de obstaculización al paso de los gases, resistencia, transparencia, ductilidad a la manipulación y similares. No obstante, como quiera que el contenido de cloruro de vinilideno en el copolímero de cloruro de vinilideno ha de ser elevado para mantener altas propiedades de obstaculización al paso de los gases, el punto de descomposición y el punto de fusión de la composición son próximos el uno del otro. Así pues, se ha añadido un plastificante de baja proporción molecular, un estabilizador o un aditivo similar, usualmente, en una cantidad del 5 % en peso o más para plastificar, a fin de reducir el punto de fusión o de mejorar la resistencia en frío, para permitir llevar a cabo o facilitar el proceso de extrusión en estado fundido utilizando un extrusionador común a tornillo y con el fin de impartir flexibilidad a bajas temperaturas con el propósito de

aumentar la resistencia, en particular la resistencia en frío. No obstante, estos aditivos presentan los defectos de que emigran a la superficie de la película y de que se extraen fácilmente con un disolvente orgánico o similar. Por consiguiente, en el caso de tener que envolver artículos alimenticios, emigran fácilmente de la película envolvente a los artículos envueltos, lo cual es, en ciertos casos, desfavorable desde un punto de vista sanitario e incluso en el caso de utilizarse materiales no dañinos como aditivos, no podrían ajustarse a las normas sanitarias que prescriben la cantidad de materiales que han de extraerse de la película, normas que recientemente se han establecido de manera legal en muchos países.

Como solución para evitar estos defectos, es posible reducir la migración de aditivos a los artículos alimenticios hasta un grado prácticamente despreciable mediante la reducción de la cantidad del aditivo o no utilizando aditivos, ajustándose así a las normas sanitarias existentes en dichos países. No obstante, tal solución conforme al uso común hace difícil el tratamiento arriba descrito en estado de fusión y deteriora la resistencia en frío hasta tal grado que prácticamente no se puede utilizar una película sencilla. Así pues, tal solución no es la preferida.

En consecuencia, y con el fin de evitar los defectos que quedan descritos, se ha venido hasta el presente coextruyendo o laminando en seco con diferentes plásticos para reducir así el grueso de la composición de resina de polímero de cloruro de vinilideno, lo cual sirve para reducir notablemente la cantidad total de migración a los artículos alimenticios, o para reducir la cantidad del plastificante de bajo tipo molecular hasta el límite en el cual es posible el tratamiento en estado

fundido y compensar el deterioro de la resistencia en frío mediante laminación con otra película fuerte.

5 La presente invención aporta una película de resina de copolímero de cloruro de vinilideno que elimina los defectos anteriormente descritos, que reduce por sí misma la migración de aditivos a los artículos alimenticios hasta un grado prácticamente despreciable y que aporta las mismas propiedades de envoltura tales como las propiedades de obstaculización o barrera, resistencia, transparencia, etc. que con
10 las películas ordinarias cuando se utilizan aditivos.

Es decir, que una resina de copolímero de cloruro de vinilideno se compone con un plastificante de poliéster que notablemente es soluble en un grado ligero en los ingredientes de los alimentos y un agente estabilizador del plastificante,
15 en una proporción especial. Este plastificante interno permite reducir la cantidad de aditivos requeridos para mantener prácticamente las necesarias condiciones para el tratamiento y la necesaria resistencia en frío. El uso de un aditivo de alto grado de polimerización sirve para reducir notablemente
20 la cantidad de solución y su grado de migración a los artículos alimenticios, y el agente estabilizador del plastificante adsorbe con relativa facilidad la migración de una porción de bajo grado molecular del plastificante de alto grado polimérico que tiene una distribución de grado molecular, con lo
25 que se producen así películas en las que la migración de los aditivos a los artículos alimenticios resulta prácticamente despreciable.

La resina especial de copolímero de cloruro de vinilideno según se utiliza aquí significa la resina de copolímero de cloruro de vinilideno contentiva como unidades
30

monoméricas de 70 - 98 % en peso de cloruro de vinilideno, 0,5 - 18 % en peso de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, que tiene 10 - 18 átomos de carbono en su mitad alquilo, y 0 - 30 % en peso de un monómero copolimerizable con estos monómeros. Siempre que la composición media de la resina quede dentro de los límites arriba descrito, la resina no comprenderá necesariamente un copolímero de cloruro de vinilideno, sino que podrá utilizarse una mezcla de dos o más copolímeros de cloruro de vinileno diferentes en la composición.

Si el contenido de cloruro de vinilideno es inferior al 70 % en peso, la cristalizabilidad será demasiado baja y la película orientada será susceptible de ocasionar un arrastre, mientras que si el porcentaje en peso es superior a 98 % el punto de fusión y el punto de descomposición estarán tan próximos entre sí que será difícil el tratamiento industrial. Si el contenido en acrilato o metacrilato es inferior a 0,5 % en peso, la plastificación interna de la resina será insuficiente, en tanto que si el porcentaje en peso es de más de 18, la cristalizabilidad del copolímero resultante será demasiado baja.

La limitación de números de carbono de los ésteres se basa en el hecho siguiente. La eficacia de la plastificación interna aumenta según se eleva el número del carbono, y el punto de ebullición del monómero se eleva al aumentar el número de carbono, por lo que ésteres que tienen menos de 10 átomos de carbono producen un olor muy malo y ocasionan serias influencias perjudiciales durante la manipulación e incluso una cantidad extremadamente ligera del monómero que permanezca en la película dará un mal olor, lo cual resultará desfavo-

5 rable para envolver artículos alimenticios. Así pues, el límite inferior del número carbónico será de 10. Por otra parte, los ésteres de más de 18 átomos de carbono no resultan populares y son caros, por lo que prácticamente resultan desfavorables. Por consiguiente, el límite superior del número de átomos de carbono será de 18.

10 El plastificante de poliéster estará preparado a partir de un ácido alifático dicarboxílico de 6 - 10 átomos de carbono en la mitad alquilo y un poliol de 3 - 5 átomos de carbono y de un peso molecular de 1000 - 3500, siendo el grupo terminal un grupo hidroxilo o un grupo ácido o terminando en un ácido carboxílico tal como ácido acético o ácido propiónico o en un monoalcohol tal como butanol o propanol. En este caso, los números de átomos de carbono se limitan a la combinación que sirve para aportar el mejor efecto plastificante, según se describe por ejemplo en SPE Journal Sept. 1984 (1968). Si el peso molecular es inferior a 1000, el plastificante presentará un comportamiento análogo al de los plastificantes comunes de bajo peso molecular; emigrará a la superficie de la película o emigrará fácilmente a los artículos alimenticios, con lo cual dejará de cumplir los fines de la presente invención. Por otra parte, si el peso molecular excede de 3500, la eficacia de la plastificación se reducirá tan gravemente que su adición será insignificante. Así pues, el peso molecular adecuado se limita a 1000 - 3500. Se pueden obtener las mismas propiedades de obstaculización al paso, la misma resistencia, la misma facilidad de proceso, etc. que en el caso de utilizarse plastificantes ordinarios de bajo peso molecular con una notable reducción de la migración a los artículos alimenticios, mezclando este plastificante de alto

15

20

25

30

grado polimérico con el citado copolímero de cloruro de
vinilideno internamente plastificado. Por otra parte, el
uso combinado de un agente estabilizador del plastificante
ha permitido adsorber selectivamente una porción molecular
relativamente baja del plastificante de alto grado polimérico
que, cuando se ha producido industrialmente, tiene inevitablemente una distribución de peso molecular, por lo que se reduce la migración del aditivo a los artículos comestibles a un grado prácticamente despreciable.

La migración prácticamente despreciable a los artículos alimenticios significa que es inferior a los valores prescritos de migración total que se han legislado en muchos países, entre ellos los de Europa. Por ejemplo, la prueba basada en la ley italiana (Gazzetta Ufficiale, Metodi analitica, Sezione I.C.; por ejemplo, la cantidad de migración desde una película cuando se sumerge en aceite de semilla de girasol o en aceite de oliva a 40°C durante 10 días, menor de 8 mg/dm², si bien esto varía según el uso final) es actualmente la más severa. La presente invención la emplea como norma.

El agente estabilizador del plastificante tiene que poseer una buena afinidad respecto al plastificante de poliéster y ha de dispersarse bien en forma de partículas en el copolímero de cloruro de vinilideno. El tamaño de partícula dispersada será de preferencia de 500 - 5000 Å, a fin de aumentar la superficie, contener con efectividad al plastificante y no deteriorar la transparencia de la película.

Dispersar como partículas en el copolímero de cloruro de vinilideno significa dispersar y mezclar no en un estado compatible con el copolímero de cloruro de vinilideno sino en un estado aparentemente aproximado a un estado com-

patible. Es decir, que la adición de un material compatible con la resina de cloruro de vinilideno cambiaría naturalmente la temperatura de fusión (o la temperatura de transición vítrea) de la resina, pero la adición de un material dispersable en forma de partículas no cambia la temperatura de fusión de la resina. Así pues, la selección de un material que no cambia la temperatura de fusión de la resina de cloruro de vinilideno pero que es bien dispersable y mezclable en forma de finas partículas en la resina de cloruro de vinilideno es satisfactoria.

Como criterio para seleccionar un material con buena compatibilidad con el plastificante de poliéster, diremos que son preferibles los que tienen una densidad de energía cohesiva de entre 7 y 9,5 (cal/cc)^{1/2}. Esta densidad de energía cohesiva es menor que la del copolímero de cloruro de vinilideno, 10 - 12,2 (cal/cc)^{1/2}, y es análoga a la del plastificante de poliéster, 8 - 9,5. Los valores de densidad de energía cohesiva se calculan según, por ejemplo, P.S. Small; J. App. Chem., 8, 71 (1948), etc.

La composición efectiva como agente estabilizador del plastificante que implica estas propiedades es un polímero de uno o más monómeros seleccionados entre el estireno, el isobutileno, el éster del ácido acrílico, el metilmetacrilato, el butadieno, etc. En particular, partículas preparadas polimerizando primeramente hasta el tamaño de 500 - 5000 Å (si es necesario, un agente de enlace cruzado o de cadenas paralelas como el divinilbenceno será de aplicación cuando las mismas posean tan buena compatibilidad con el copolímero de cloruro de vinilideno que no puedan dispersarse uniformemente en la película resultante o cuando sea demasiado baja una

viscosidad al amasar en estado de fusión) y post-polimerizando además sobre las partículas un monómero con buena compatibilidad con el copolímero de cloruro de vinilideno, tal como éster de ácido acrílico o metacrilato de metilo, se obtienen resultados particularmente preferibles, ya que se dispersan tan uniformemente en el copolímero de cloruro de vinilideno y la adherencia al copolímero de cloruro de vinilideno en la cara interna de la partícula es tan buena que no se forman huecos.

10 En la composición que hemos citado de (A) un copolímero de cloruro de vinilideno internamente plastificado, (B) un plastificante de alto grado polimérico y (C) un agente estabilizador del plastificante, la cantidad de (B) queda limitada a una gama de entre 1 y 15 partes en peso por 100 partes en peso de (A). Si la cantidad es inferior a 1 parte en peso, no podrán obtenerse efectos satisfactorios, mientras que con más de 15 partes en peso se producirá una separación de fases, ya que no se sobrepasa la cantidad suficiente para mezclar uniformemente la mezcla utilizando la disolución

15 (generalmente menos del 10 % en peso), estropeándose el aspecto de la película. Por tanto, prácticamente, los límites efectivos son de 1 a 15 partes en peso. La cantidad de (C) a añadir dependerá de la cantidad de (B). Para que haya una adsorbencia efectiva, la proporción de (C)/(B) no deberá ser inferior a 0,2, siendo el límite inferior 0,2 parte en peso.

20 Por lo que respecta al límite superior, la adición de más de 20 partes en peso deterioraría la resistencia a la tensión de la película con una base de copolímero de cloruro de vinilideno, lo cual es prácticamente desfavorable. Así pues,

25 la cantidad de (C) que debe añadirse se limita a 0,2 - 20 par-

30

tes en peso.

Adicionalmente, otros aditivos comunmente empleados tales como plastificantes de bajo peso molecular y estabilizadores de bajo peso molecular, se pueden utilizar en combinación, en cantidades ligeras, dentro del ámbito de los objetos de la presente invención.

Ilustraremos a continuación la presente invención con mayor detalle a través de los siguientes ejemplos no limitativos de unas formas preferidas de realización de la misma.

Ejemplo 1

Se prepararon los tres siguientes copolímeros de cloruro de vinilideno.

- (A) Un copolímero binario de 90 % en peso de cloruro de vinilideno (que en adelante abreviaremos VD) y un acrilato de tridecilo de 10 % en peso (abreviado en adelante como ATD).
- (B) Un copolímero ternario de 80 % en peso VD, acrilato de laurilo (7 % en peso) (abreviado en adelante como AL) y 13 % en peso de cloruro de vinilo (abreviado en adelante CV).
- (C) Un copolímero binario de 80 % en peso de VD y 20 % en peso de CV (muestra de control).

Se añadieron a 100 partes en peso de cada uno de estos copolímeros:

- (D) 8 partes en peso de ácido adípico/poliéster de butanediol (abreviado a continuación PAB) de un peso molecular de 1800 y una densidad de energía cohesiva de 9,0, como plastificante del poliéster, y
- (E) 5 partes en peso de un copolímero (abreviado en adelante como MMA-St-Bu con 20 % en peso de MMA, 40 % en peso de St

y 40 % en peso de Bu), preparado coagulando primeramente las partículas de polímero en un látex de estireno/butadieno obtenido por polimerización de emulsión de estireno y butadieno con una pequeña cantidad de un ácido, añadiendo después metilmetacrilato para llegar a una polimerización de injerto, teniendo dicho copolímero una densidad de energía cohesiva de 8,8 como agente estabilizador del plastificante.

Se removió después cada una de las mezclas resultantes, en seco, utilizando una mezcladora Henschel, para obtener tres composiciones de resina de cloruro de vinilideno.

Cada una de estas tres composiciones de resina fue extruída en estado fundido, a 180°C, utilizándose una extrusora a tornillo de 50 ϕ equipada con una matriz circular en el extremo, y se superenfriaron las muestras cilíndricas extruídas, inmediatamente, con agua a 10°C. A continuación, se hicieron pasar entre dos pares de rodillos de prensión, y al tiempo que se incluía aire dentro de la película intermedia, formando burbuja, se efectuaba una orientación de inflación biaxial para obtener películas de 40 μ de grueso.

Se midieron la permeabilidad al oxígeno de estas películas a 30°C y la cantidad de material extraído, de aceite de girasol, prescrita en la legislación italiana. A continuación, se prensó cada composición antes de reducirla a película, a 180°C y 100 kg/cm² para obtener una lámina, que se utilizó para medir la temperatura en estado de flexión según ASTM D-1048. Los resultados así obtenidos aparecen en la Tabla 1.

Adicionalmente, se sometió asimismo a las mismas mediciones una composición de resina de la fórmula ordinaria

preparada añadiendo un plastificante de bajo peso molecular, de adipato de dioctilo (abreviado a continuación ADO) al polímero de control (C), y se sometió a las mismas mediciones. Los resultados aparecen también en la Tabla 1.

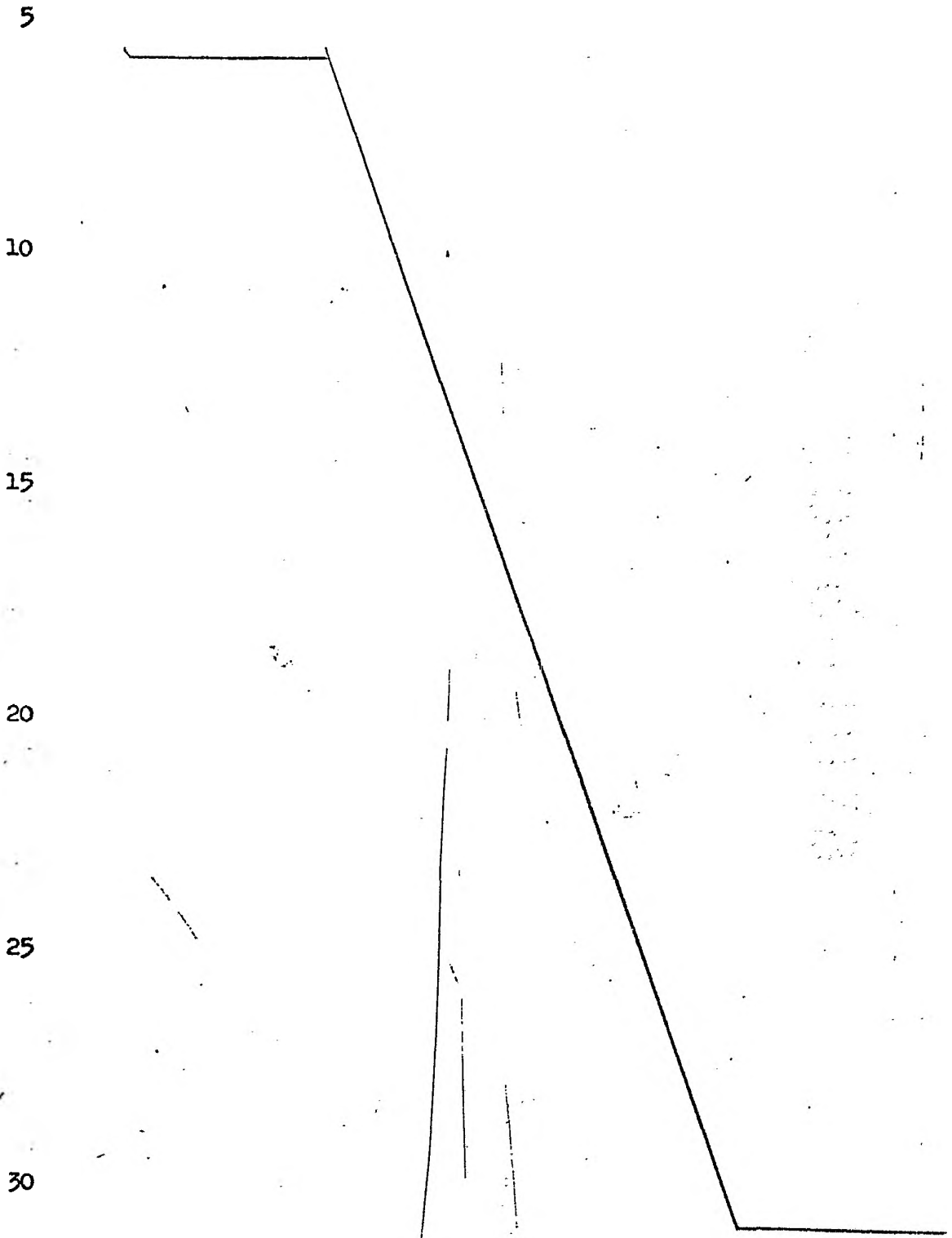


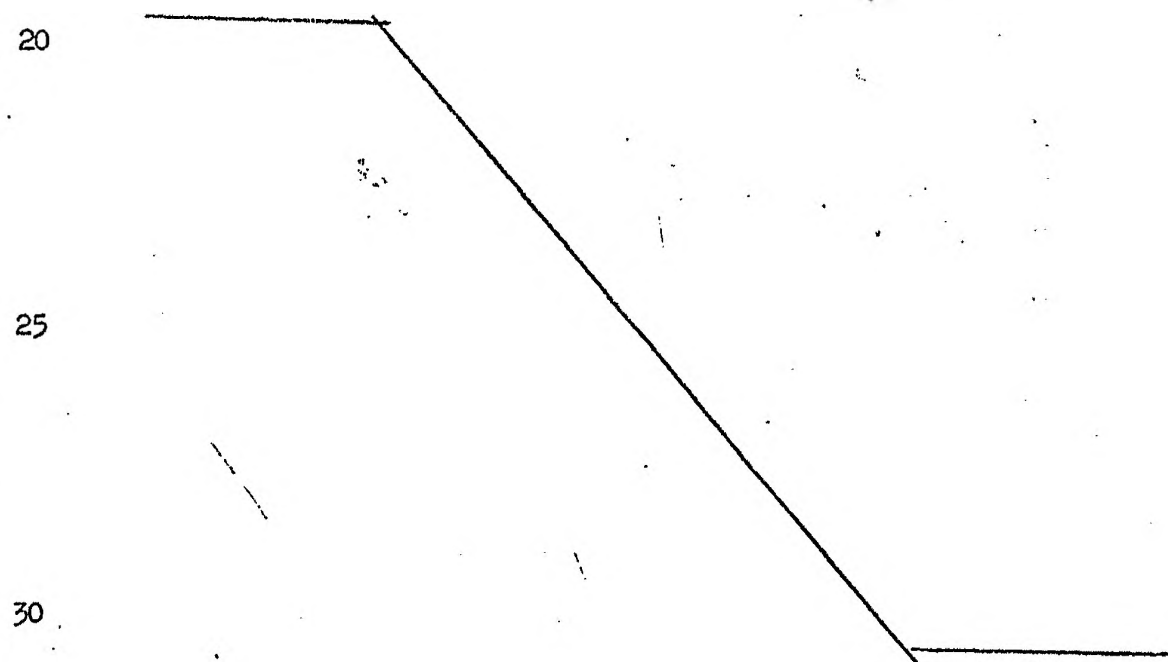
TABLA 1

	Prueba nº	Copo- límero de clo- ruro de vinili- deno (100 par- tes en peso)	Plastifi- cante (par- tes en peso)	Agente es- tabilizador del plastifi- cante (partes en peso)	(1)	(2)	(3)		
5	10	Presente invención	1	(A) 8	(D) 8	(E) 5	190	-7	6
			2	(B)	(D) 8	(E) 5	70	8	6
15	Control	3	(C)	(D) 8	(E) 5	40	12	5	
		4	(C)	ADO 8	-	120	-1	15	

(1) Permeabilidad al oxígeno a 30°C (cc/m²atm.día)

(2) Temperatura flex.(°C)

(3) Cantidad de aceite de semilla de girasol (mate-
rial extraído) (40°C, 10 días) (mg/dm²).



Por los resultados que anteceden, puede verse que las muestras de la presente invención presentaban una excelente temperatura para flexión y que la cantidad de materiales extraídos, de aceite de semilla de girasol, era esencialmente buena, mientras que el copolímero de cloruro de vinilideno de la fórmula ordinaria como muestra de control 3 presentaba una resistencia en frío insuficiente. La muestra de control contentiva del plastificante de bajo peso molecular presentaba una cantidad demasiado grande de materiales extraídos, de aceite de semilla de girasol, siendo por ello sanitariamente desfavorable.

Ejemplo 2

Para examinar el efecto de cambiar la cantidad de acrilato de alquilo por copolímero de cloruro de vinilideno, se cambiaron las proporciones en la composición de AL y CV. Se obtuvieron películas en la misma forma que en el Ejemplo 1, añadiendo el plastificante de poliéster y el agente estabilizador del plastificante en las mismas cantidades que en el Ejemplo 1, y se midieron la permeabilidad al oxígeno, la temperatura correspondiente a flexión y la cantidad extraída del aceite de semilla de girasol, obteniéndose los resultados que figuran en la Tabla 2.

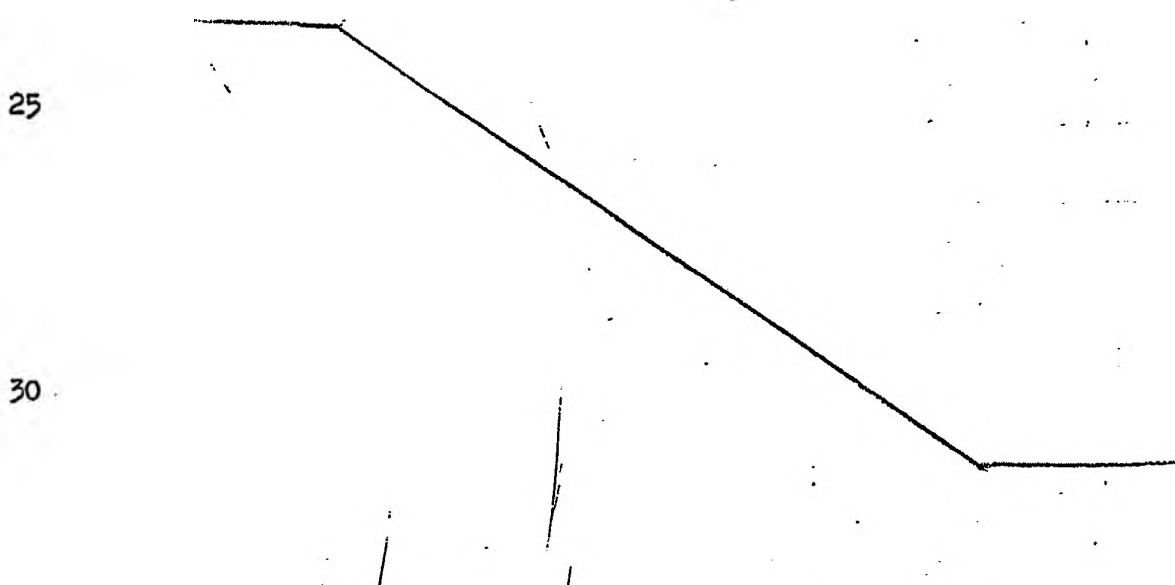
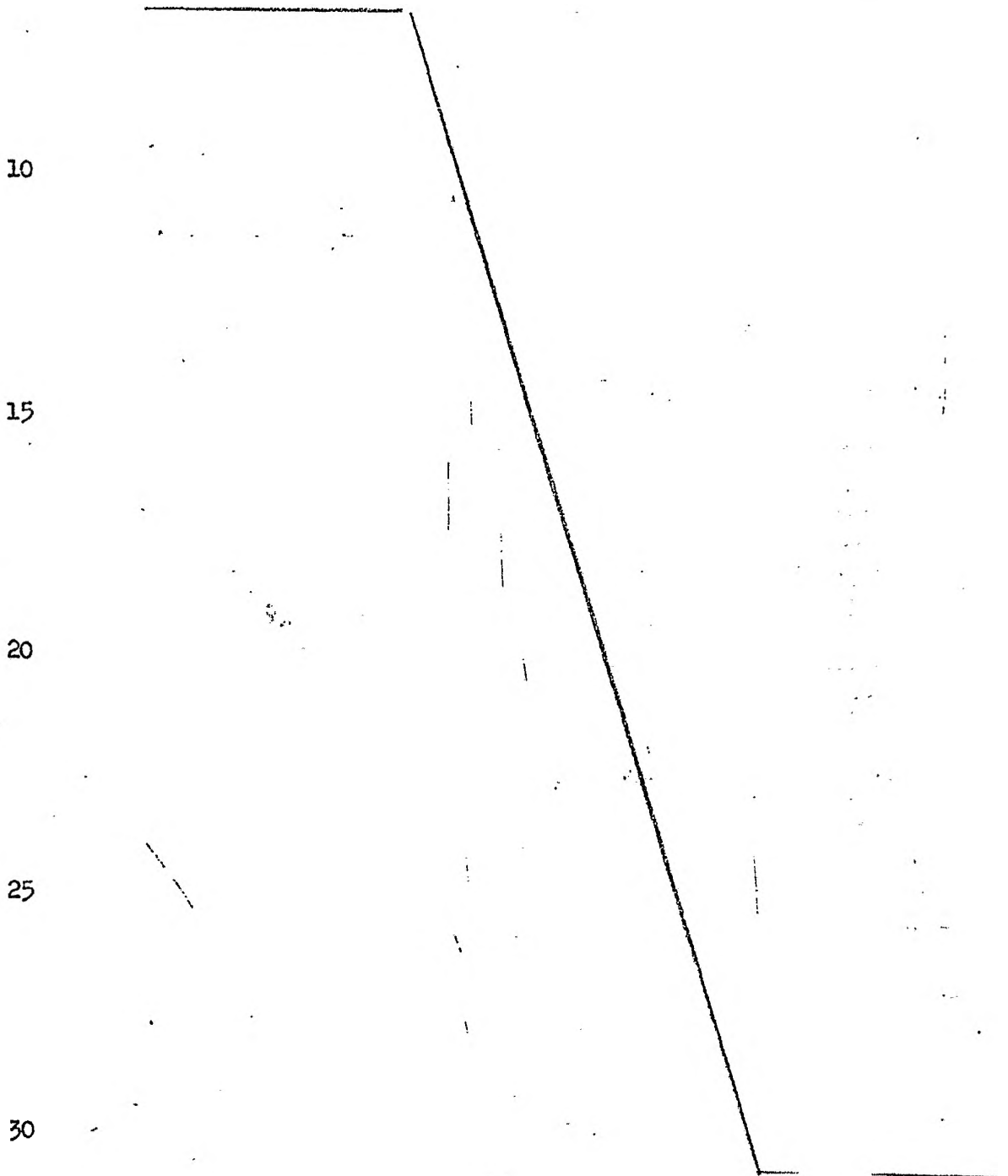


TABLA 2

	Prueba nº	Copo- límero de cloru- ro de vinili- deno (partes en en peso)	Plas- tifi- cante de poli- éster (partes en en peso)	Agente estabili- zador del plastifi- cante (partes en peso)	(1)	(2)	(3)	(4)
5	Presente invención	5 VD-AL-CV 80 2 18	(D) 8	(E) 5	50	9	5	buena
		6 VD-AL-CV 80 7 13	(D) 8	(E) 5	70	3	6	buena
15		7 VD-AL-CV 80 10 10	(D) 8	(E) 5	200	-4	6	buena
		8 VD-AL-CV	(D) 8	(E) 5	300	-12	7	pasa- ble (forma- ción de pelícu- la ines- table)
25	Control	9 VD-AL-CV 80 0 20	(D) 8	(E) 5	40	12	5	buena
		10 VD-AL-CV	(D) 8	(E) 5	-	-25	-	(forma- ción de pelícu- la im- po- sible)

- (1) Permeabilidad al oxígeno a 30°C (cc/m²atm)
- (2) Temperatura flex. (°C)
- (3) Cantidad de materiales extraídos de aceite de girasol (40°C, 10 días) (mg/dm²)
- 5 (4) Propiedad de formación de película.



**POOR
QUALITY**

5 Como se verá por los resultados que anteceden, con el aumento de cantidad de AL, se hace difícil la formación de película, aunque mejora la resistencia en frío en cierto grado, y cuando el contenido de AL alcanza un 20 % en peso, se hace imposible la formación de película dentro de un proceso ordinario.

Ejemplo 3

10 Para examinar los efectos de la adición del plastificante de poliéster y del agente estabilizador del plastificante, se obtuvieron películas del mismo modo que en el Ejemplo 1, cambiando las proporciones de plastificante de poliéster (D) y del agente estabilizador del plastificante (E) basado en el copolímero (B) utilizado en el Ejemplo 1. Se midieron la permeabilidad al oxígeno, la temperatura correspondiente a flexión y la cantidad de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol, para obtener los resultados que aparecen en la Tabla 3.

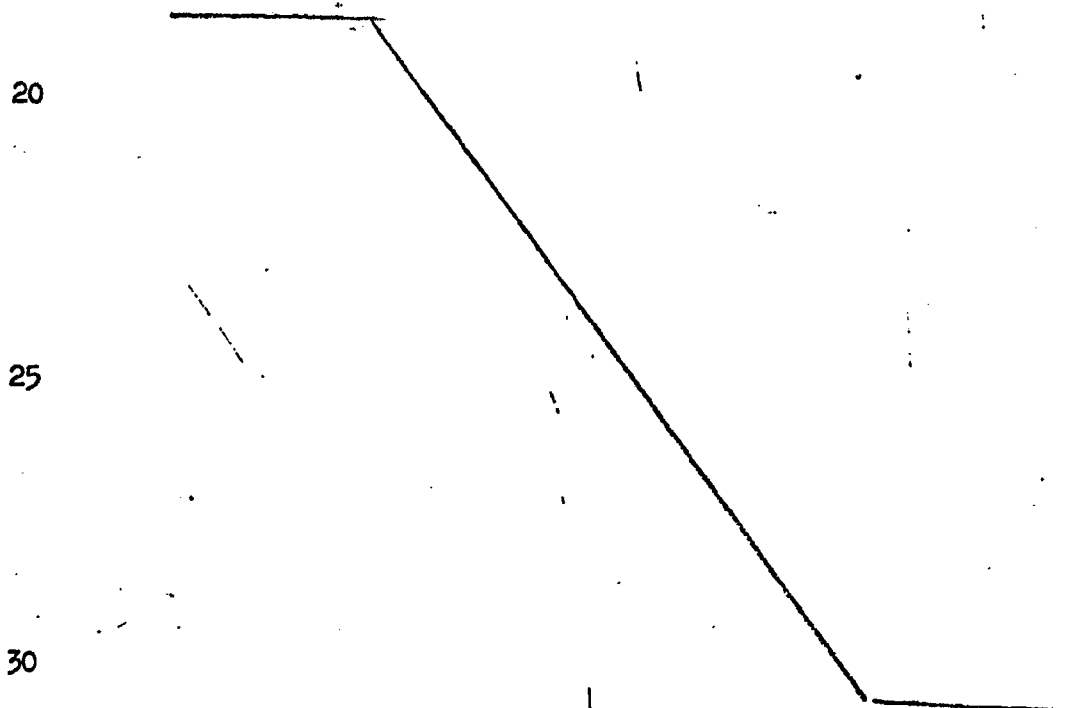
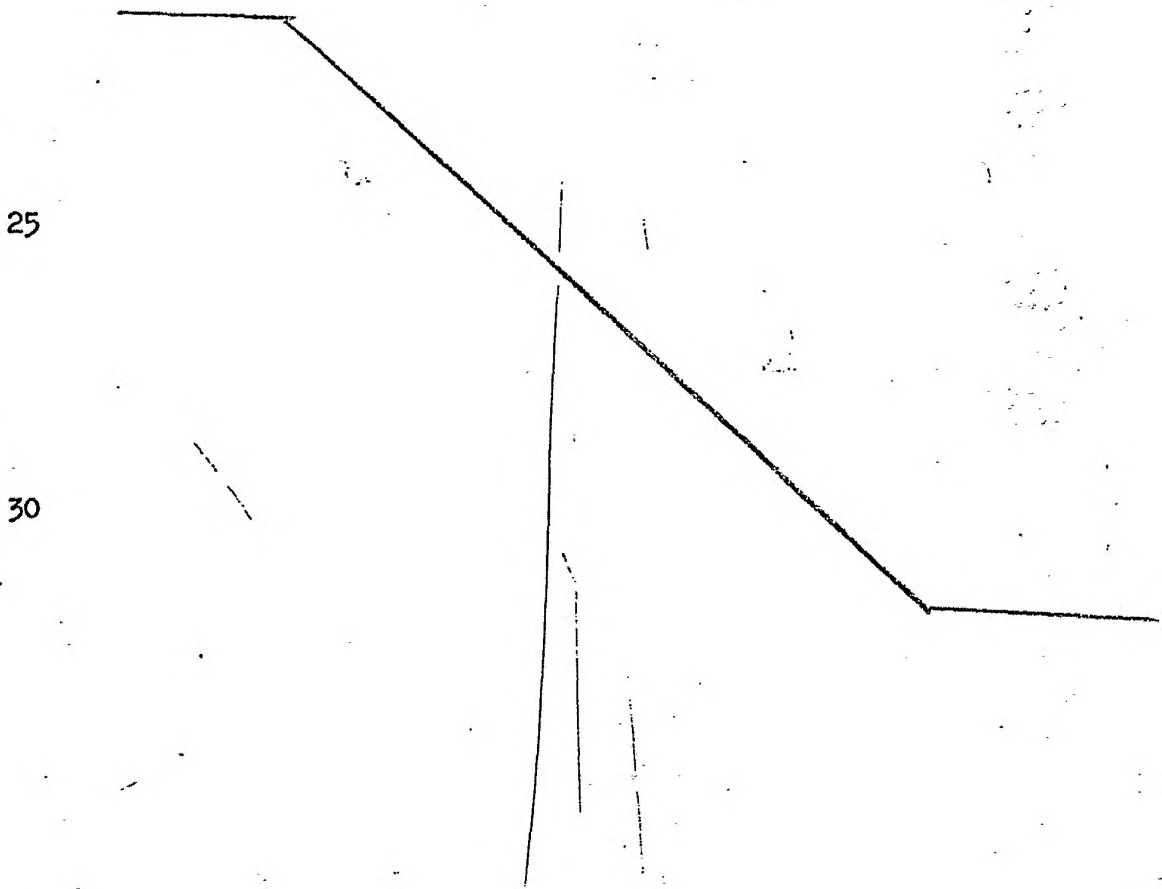


Tabla 3

	Prueba nº	Copo- límero de cloru- ro de vinili- deno (100 partes en peso)	Plas- tifi- cante de poli- éster (partes en peso)	Agente estabili- zador del plastifi- cante (partes en peso)	(1)	(2)	(3)
5	Presente invención	11	(B) (D) 8	(E) 5	70	3	6
		12	(B) (D) 12	(E) 15	150	-5	7
		13	(B) (D) 4	(E) 3	30	10	2
		14	(B) (D) 6 ATBC	(E) 9	140	-4	8
15	Control	15	(B) (D) 12	(E) 0	150	-5	10
		16	(B) (D) 20	(E) 20	750	-10	18

20 (1) - (3) Iguales que se han definido antes.



Por los citados resultados, se verá que las muestras de la presente invención presentaron excelentes temperaturas correspondientes a flexión y una cantidad excelentemente baja de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol, pero que la muestra 15 de control a la que no se añadió el agente estabilizador de plastificante mostró una cantidad mucho mayor de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol que aquélla que contenía el agente estabilizador de plastificante, lo cual es sanitariamente desfavorable, y que, con el aumento de contenido de plastificante de poliéster, la permeabilidad al oxígeno y la cantidad de materiales extraídos de aceite de semillas de girasol se hacen demasiado grandes, aun cuando se mejoró la resistencia en frío en cierto grado y, cuando el contenido llegó al 20 % en peso, como con la muestra de control 16, no pudieron conseguirse ya los objetos de la presente invención.

Ejemplo 4

- (F) Copolímero BA-st de un 80 % en peso st y 20 % en peso de acrilato de butilo (en adelante abreviado como AB) que tiene una densidad de energía cohesiva de 9,0, preparado polimerizando primero en emulsión st para obtener un látex contentivo de partículas de resina de aproximadamente 2000 Å como tamaño medio de partícula, y después añadiendo AB para realizar una copolimerización por injerto (como agente estabilizador del plastificante).
- (G) Copolímero de acetato de etileno-vinilo (contenido de acetato de vinilo, 15 % en peso; densidad de energía cohesiva: 8,8) (como una resina que tiene una densidad de energía análoga a la del agente estabilizador del

plastificante de la presente invención, pero que no puede ser un agente estabilizador del plastificante puesto que es tan compatible con el copolímero de cloruro de vinilideno que no reduce la temperatura de transición vítrea del copolímero).

Se obtuvieron composiciones de resina en la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 12 partes en peso de plastificante de poliéster (D) y 15 partes en peso del (F) arriba descrito o (G) a 100 partes en peso de copolímero de cloruro de vinilideno (B), y se midieron la temperatura correspondiente a flexión de la composición de resina y la permeabilidad al oxígeno, y la cantidad de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol, de películas preparadas a partir de la misma. Se determinó también la transición vítrea aparente, en cuanto a temperatura, a partir de un punto de inflexión en una curva de rigidez dependiente de la temperatura.

La temperatura de transición vítrea fue determinada similarmente con respecto a las composiciones de resina de las pruebas nums. 12 y 15, del Ejemplo 3. Los resultados así obtenidos se reflejan en la Tabla 4.

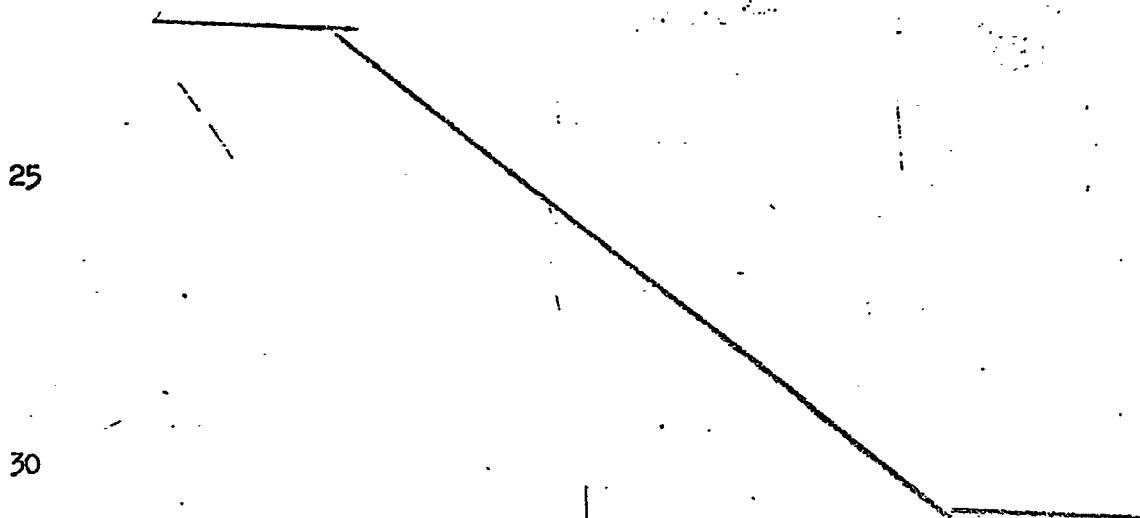
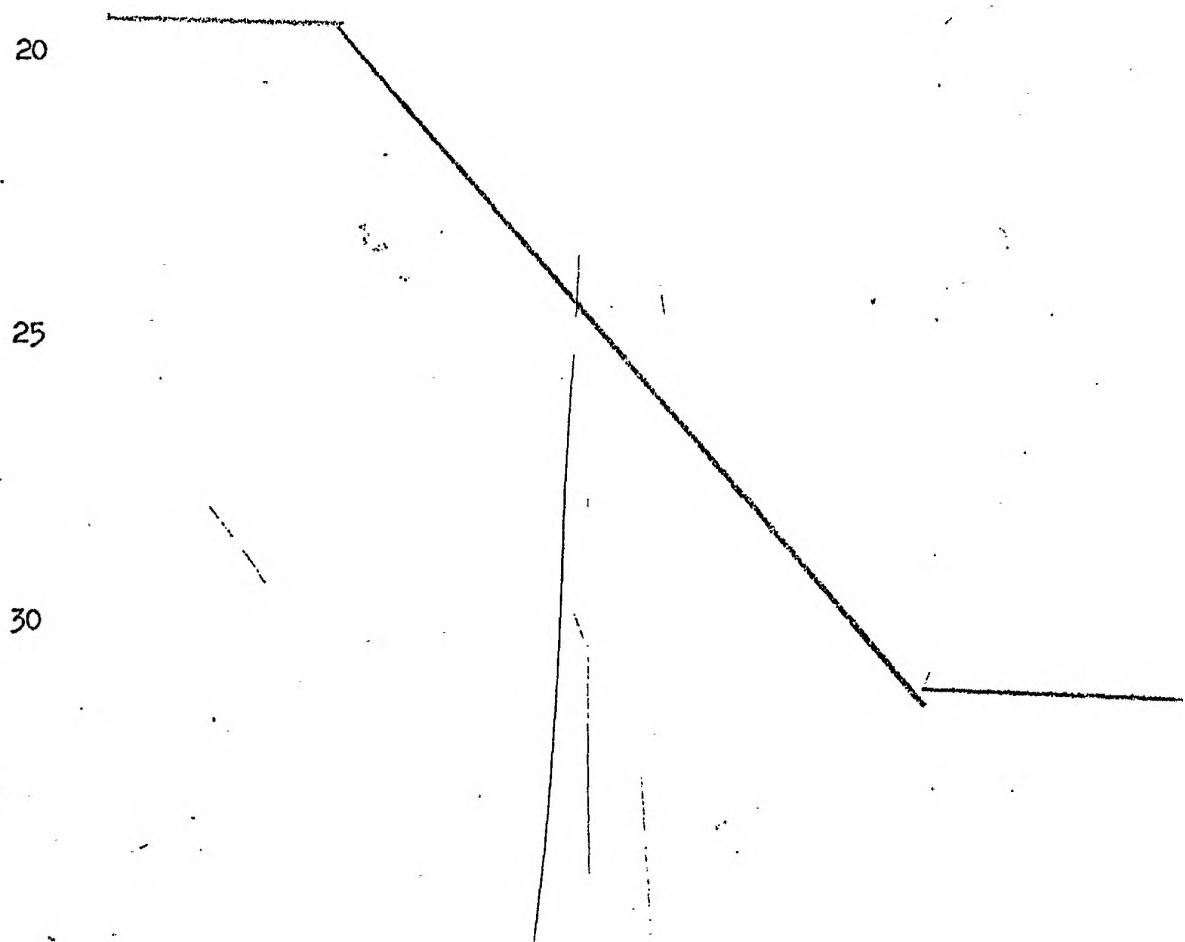


Tabla 4

	Prueba nº	Copo- límero de cloru- ro de vinili- deno (100 partes en peso)	Plas- tifi- cante de poli- éster (partes en peso)	Agente estabili- zador del plastifi- cante (partes en peso)	(1)	(2)	(3)	(4)
5	12'	(B)	(D) 12	(E) 15	150	-5	7	-22
	17	(B)	(D) 12	(F) 15	150	-5	7	-22
10	15'	(B)	(D) 12'	-	150	-5	10	-22
	18	(B)	(D) 12	(G) 15	300	-10	12	-25

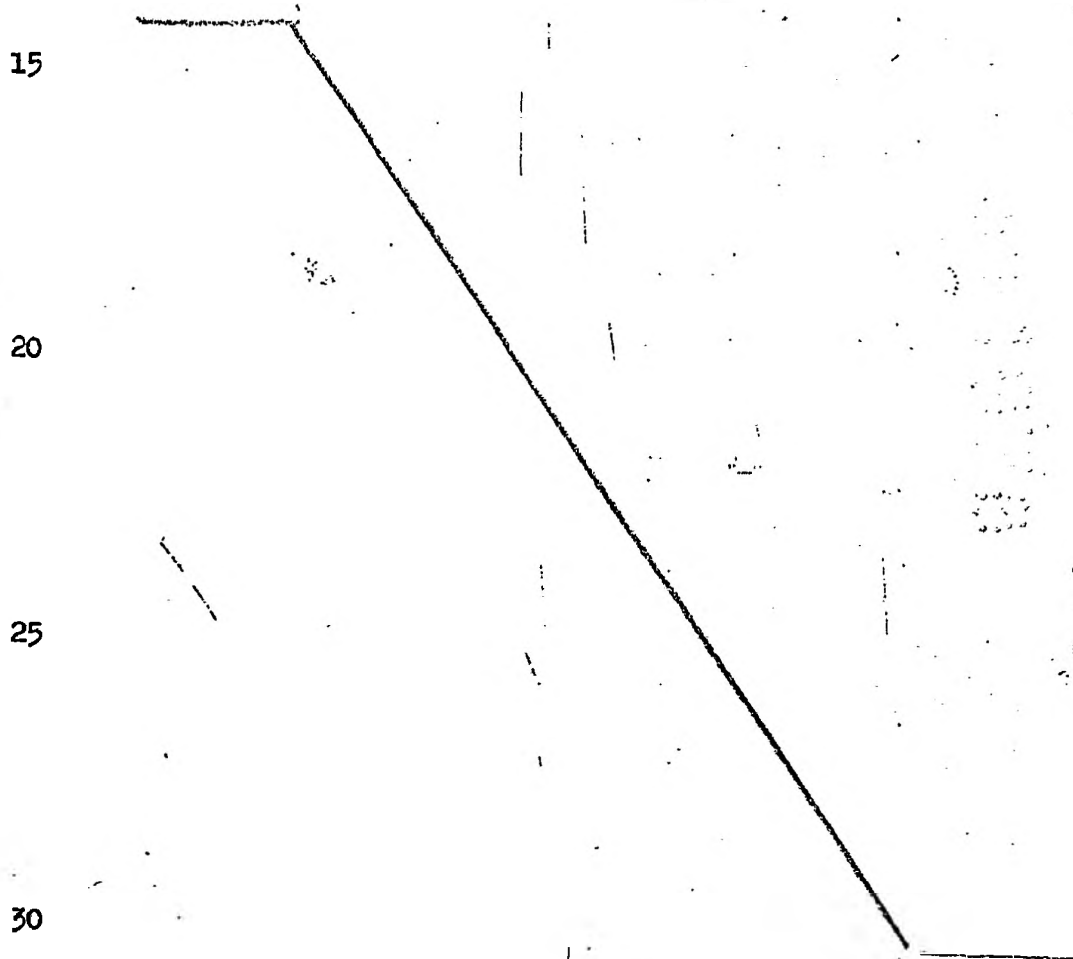
(1) - (3) Lo mismo que antes se ha definido.

(4) Temperatura (°C) de transición vítrea aparente.



Por los resultados que quedan expuestos, puede verse que las resinas (E) y (F) no hicieron descender la temperatura de transición vítrea de la composición (B) de resina de cloruro de vinilideno y que tales resinas hicieron descender la cantidad de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol, mostrando así el efecto de estabilización del plastificante, en tanto que la resina (G), haciendo descender la temperatura de transición vítrea de la composición de resina de cloruro de vinilideno aumentó inversamente la cantidad de materiales extraídos de aceite de semilla de girasol.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre la siguiente



REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de una película de resina de cloruro de vinilideno caracterizado porque se estabiliza un plastificante, caracterizado porque comprende:

5

Combinar en seco (a) 100 partes en peso de una resina que tiene una temperatura de flexión en la cual el módulo G de rigidez torsional es igual a $3,17 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ de 5-15°C que consiste en por lo menos un copolímero de cloruro de vinilideno conteniendo como unidades de monómero una composición media de resina de 70-98 % en peso de cloruro de vinilideno, 0,5 a 18 % en peso de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo conteniendo de 10 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y 0,30 % en peso de un monómero copolimerizable con estos monómeros.

10

15

(b) 1-15 partes en peso de un plastificante de poliéster que tiene un peso molecular medio de 1000-3500 preparados a partir de un ácido dicarboxílico alifático conteniendo de 6-10 átomos de carbono en el radical alquilo y un poliol conteniendo de 3 a 5 átomos de carbono, y

20

(c) de 0,2-20 partes en peso de un polímero termoplástico que tiene un tamaño de partícula de 500-5000 Å y una densidad media de energía cohesiva de 7-9,5 (cal/cc)^{1/2}.

extruir la mezcla resultante a una temperatura superior al punto de fusión del copolímero de cloruro de vinilideno pero inferior a la temperatura de descomposición del copolímero de cloruro de vinilideno,

25

someter a sobreenfriamiento los materiales extruidos y orientar los mismos mediante insuflación.

2.- Se reivindica por último, como objeto sobre

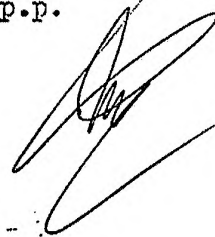
30

el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA PELICULA DE RESINA DE CLORURO DE VINILIDENO ".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 8 de Septiembre de 1977

BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

