

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 474416	10 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 23 OCT. 1978	

(CASE Z. 2508)

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
28894-A/77	24 Octubre 1977	Italia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D // B65B	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PELICULAS POLIOLEFINICAS TERMOSOLDABLES"		
71 SOLICITANTE (S)		
MOPLEFAN S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
72 INVENTOR (ES)		
Fosco Bordini y Luigi Mauri.		
73 TITULAR (ES)		
MOPLEFAN S.p.A.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

MEMORIA DESCRIPTIVA

- El presente invento se refiere a la preparación de películas a base de polímeros de alfa-olefinas, revestidas con una laca a base de resina cetónica y que son
5. fácilmente termosoldables y/o impermeables a los gases, vapores y similares, siendo útiles dichas películas para la fabricación de contenedores, envolturas, pequeños sacos, recipientes y, en general, artículos manufacturados destinados a la industria del embalaje.
10. En patentes anteriores a nombre de la peticionaria se han descrito métodos para la preparación de películas de polímeros de alfa-olefinas de estructura prevalentemente isotáctica, en particular de polipropileno constituido esencialmente por macromoléculas de estructura isotáctica
15. y preparado por medio de catalizadores estereo-específicos.
- Debido a sus propiedades mecánicas, protectoras y ópticas las películas obtenidas a partir de poliolefinas cristalinas, en particular a partir de polipropileno, son materiales cuyo campo más amplio de aplicación es el de
20. la industria del embalaje.
- Una dificultad para el desarrollo de las aplicaciones en este campo estriba en que, para la transformación de las películas en envases acabados, la mayor parte de las máquinas de envasado automáticas y semi-automáticas
25. no pueden utilizarse debido a que dichas máquinas son inapropiadas para elaborar o transformar películas termoplásticas tales como las obtenidas a partir de poliolefinas, en particular de polipropileno. Esto es consecuencia de que las máquinas automáticas o semi-automáticas han sido diseñadas y construidas teniendo en cuenta las características
30. de los materiales más difundidos del embalaje, o sea las

películas de celofana.

5. La diferencia fundamental entre las películas poliolefinicas, en particular entre el polipropileno y las películas de celofana, consisten en el hecho de que las películas poliolefinicas son un material termoplástico, mientras que la celofana es un material que es insensible al calor hasta el punto en que alcanza su límite de inflamabilidad. Esto implica, como consecuencia, un distinto comportamiento de los dos tipos de materiales con respecto
10. a los dispositivos automáticos de termosoldadura montados en las máquinas de embalaje tradicionales; en efecto, mientras que la celofana, que normalmente está revestida con una laca termoplástica que hace la película termosoldable, se suelda actualmente sin dificultad, las películas poliolefinicas, especialmente de polipropileno, funden en el punto de contacto con los elementos de soldadura y tienden a adherirse a éstos y a desgarrarse haciendo por tanto prácticamente imposible mantener una velocidad operativa razonable de la máquina.
15. Se conoce como mejorar las características de termosoldabilidad, impermeabilidad y similares de las películas poliméricas sintéticas revistiendo dichas películas con materiales capaces de impartir a las películas las características antes citadas.
20. En general el revestimiento se obtiene extruyendo, en estado fundido, la laca sobre la película de soporte (revestimiento por extrusión). Todavía otro método consiste en la llamada "laminación" de dos películas entre sí, con o sin adhesivos; mientras que otro método consiste
25. en extender el agente de revestimiento disuelto en un disolvente apropiado. Al agente de revestimiento puede acoplarse
- 30.

una imprimación que facilite la adhesión del revestimiento a la película de soporte. Con frecuencia la imprimación se sustituye o acompaña por un pretratamiento de la película de soporte con agentes químicos, con descargas eléctricas no perforantes, con llama o medios similares.

5.

Se conocen también procedimientos que consisten en el revestimiento de la película poliolefínica con:

10.

a) una primera capa de un compuesto amínico, en particular polietilenimina, que sirve para favorecer el anclaje de la laca al soporte, y con

15.

b) una segunda capa constituida por uno o más polímeros que favorecen la soldabilidad de las películas y su impermeabilidad a los gases, vapores y similares, eligiéndose dichos polímeros entre polímeros y copolímero vinílicos y vinilidénicos, polímeros y copolímeros acrílicos y celulósicos, polímeros y copolímeros epoxídicos y otros.

20.

Ahora se ha descubierto, y ello constituye el objeto de este invento, un nuevo tipo de revestimiento para películas poliolefínicas que está constituido por polímeros de la clase de resinas cetónicas, obtenidas por policondensación de aldehidos con cetonas.

25.

Estos polímeros pueden utilizarse también sin recurrir a un tratamiento preliminar de las películas poliolefínicas con agentes de imprimación, y son apropiados para utilizarse tanto solos como en combinación con otros polímeros y copolímeros vinílicos, acrílicos, celulósicos.

30.

Las resinas cetónicas apropiadas para utilizarse de conformidad con este invento se obtienen, en general,

mediante policondensación de aldehidos con cetonas cíclicas, en particular de formaldehido y ciclohexanona, ciclopentanona, cicloheptanona y similares.

5. La capacidad de las resinas cetónicas para adherirse al soporte aún sin un tratamiento preliminar con un agente de anclaje, permite la aplicación localizada del revestimiento. Esto es extremadamente ventajoso siempre que la soldabilidad se requiera solo para una parte limitada del producto manufacturado, como en el caso en donde, debiendo soldarse solo las porciones extremas de un saco o cubierta, es suficiente revestir con la laca termosoldante solo la parte del saco o cubrición que está directamente implicada en la soldadura y no todo el artículo, lo que representa una ventaja económica considerable.
10. Con el empleo de resinas cetónicas de conformidad con este invento en mezcla con polímeros y copolímeros vinílicos, acrílicos y celulósicos, en particular con nitrocelulosa, es posible mejorar adicionalmente las características de las películas revestidas, tal como, por ejemplo la resistencia de la soldadura, bloqueo, el coeficiente de fricción y mantener, al mismo tiempo, las buenas características mecánicas, ópticas y estéticas peculiares de las películas poliolefinicas.
15. El revestimiento puede aplicarse sobre película bi-estirada o no estirada, tratada eléctricamente o sin tratar. Puede aplicarse también sobre películas no estiradas o sobre películas estiradas en solo una dirección, en cuyo caso el estirado o estirados se llevan a cabo después del revestimiento.
20. El tratamiento eléctrico de la película se lleva a cabo, de preferencia, sobre dispositivos de tipo SCAE
- 25.
- 30.

si bien pueden ser apropiados también otros dispositivos similares o equivalentes.

5. El revestimiento puede aplicarse, indiferentemente, sobre una o ambas caras de la película de polipropileno, ya sea estirada o sin estirar. El revestimiento de conformidad con este invento puede aplicarse según métodos conocidos del arte anterior a partir de soluciones o dispersiones poliméricas en agua o disolventes orgánicos, con métodos asimismo conocidos, en particular con untadura, inmersión o métodos similares.

10. El espesor total del revestimiento puede variar entre 1 y 20 micras.

15. Cuando las resinas cetónicas se aplican sobre películas revestidas con agentes de imprimación, éstas estarán constituidas, de preferencia, por polímeros alquilenimínicos tal como polietilenimina, polipropilenimina y similares; o por compuestos amínicos de peso molecular bajo tal como: etilendiamina, dietilentriamina, tetraetilen-pentamina y similares.

20. Pueden utilizarse también mezclas conteniendo de 20 a 80% en peso de resinas cetónicas y uno o más polímeros elegidos entre polímeros y copolímeros acrílicos, vinílicos y celulósicos.

25. Los polímeros y copolímeros vinílicos son, de preferencia, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, en particular copolímeros de cloruro de vinilo acetato de vinilo.

30. Entre los polímeros y copolímeros acrílicos y metacrílicos son particularmente apropiados para los del invento de polimetilacrilato, polietilmetacrilato, polimetilacrilato, polietilacrilato, los copolímeros de metilacrilato/etilacri-

lato, metilmetacrilato/etilmetacrilato, metilmetacrilato/n-butilmetacrilato y otros copolímeros similares.

5. En calidad de polímero/celulósico es particularmente apropiado la nitrocelulosa que es un producto de nitración de celulosa, con un contenido de nitrógeno entre 11,5% y 12,5%, correspondiente a la norma 34E (WASAE) (véase Ullmans Encycyklopaedie der Technischen Chemie - vol. 12, 797, (1960).

10. En las mezclas con resinas cetónicas se utiliza, de preferencia, 20-50% en peso de polímeros y copolímeros vinílicos, 20-80% en peso de polímeros y copolímeros acrílicos y 10-40% en peso de nitrocelulosa.

15. El grado de adherencia del revestimiento a la película de soporte se mide presionando un trozo de cinta de celulosa autoadhesiva contra la superficie de la película revestida y separando luego bruscamente la cinta de celulosa de dicha superficie.

20. Los revestimientos con una adherencia excelente permanecerán firmemente unidos a la película de soporte, mientras que el revestimiento con pobre o mala adherencia, por el contrario, se separará parcial o aún totalmente de la película de soporte.

25. Con el método "peeling test" se mide también la resistencia a la tracción de la soldadura evaluada por medio de un dinamómetro.

Los valores de "peeling test" se consideran buenos cuando exceden 80-100 g/cm.

30. Sin embargo, debe remarcarse que los valores de resistencia de la soldadura deben referirse al tipo de aplicación para la que está destinada la película revestida; así pues, 80-100 g/cm se considerará un excelente valor cuando

la aplicación es, por ejemplo, la soldadura de película re-vestida destinada para envoltorio de cigarrillos, mientras que muy distinto es el caso de aplicación de la película re-vestida a la fabricación de sacos contenedores para arroz, azúcar y similares, para los que se requieren valores de resistencia a la soldadura muy superiores.

5.

La resistencia al frote de la película se determina frotando enérgicamente con las manos, durante 10-20 segundos, una o más zonas de la superficie revestida de la película y luego observando si se produce un desprendimiento del revestimiento y si se forman grietas.

10.

Los soportes a los que se aplican los revestimientos termosoldables, de conformidad con este invento, están constituidos por películas obtenidas a partir de polímeros propilénicos preparados con catalizadores estereoespecíficos. Antes de la formación de la película puede adicionarse al polímero: estabilizadores, lubricantes, plastificantes, pigmentos coloreados, agentes con actividad anti-estática, rellenos y otros aditivos similares.

15.

20.

En los detalles de una modalidad práctica de este invento se pueden introducir extensivas variaciones o cambios sin por ello apartarse de los objetos y el alcance del propio invento.

25.

Para ilustrar mejor el invento se ofrece a continuación una serie de ejemplos con fines no limitativos.

EJEMPLO 1.

Una película polipropilénica obtenida por extrusión de un polímero propilénico constituido, prevalentemente, por macromoléculas de estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un

30.

tratamiento electrónico sobre un dispositivo tipo SCAE y luego se revistió por una de sus caras utilizando una máquina de untado corriente para láminas delgadas, con una solución acuosa al 1% de polietilenimina, después de lo cual se secó la película en un horno y se revistió con una segunda capa constituida por 100% en peso de un producto de condensación obtenido por el producto de condensación entre ciclohexanona y aldehído fórmico y con un peso molecular crioscópico de 1200.

5.

10.

El polímero de la segunda capa se aplicó en forma de una solución en metiletilcetona con un contenido al 25% de producto sólido.

La solución se preparó a una temperatura de 70°C. Después del untado se secó la película a 90°C.

15.

La película revestida mostró las características siguientes:

- espesor del revestimiento 1,6 micras
- adherencia (scotch-tape test) excelente
- resistencia al frote muy pobre debido a la pulverización de la laca
- bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53) pobre
- transparencia excelente
- resbalamiento (coeficiente de fricción estática T.M.I.) discreto
- resistencia de la soldadura (peeling test) 180 g/cm
- temperatura de soldadura 130°C.

20.

25.

EJEMPLO 2.

30.

Se repitió el mismo procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que la película no se aplicó a la primera

capa de imprimación constituida por polietilenimina.

La película revestida así obtenida mostró las mismas características de la película revestida del ejemplo 1.

5. EJEMPLO 3.

Una película polipropilénica obtenida por extrusión de un polímero propilénico constituido prevalentemente por macromoléculas de una estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un tratamiento electrónico sobre un dispositivo tipo SCAE y luego se revestió sobre una de sus caras con una solución acuosa al 1% de polietilenimina extendida por medio de una máquina de untado corriente para láminas delgadas. A continuación se secó la película en un horno y a continuación se revestió con una segunda capa constituida por una mezcla de:

1. 50% en peso de un producto de condensación entre ciclohexanona y aldehído fórmico, con un peso molecular viscoscópico de 1200;
2. 50% en peso de un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (87/13), con una constante Fikentscher K=50.

Los polímeros de la segunda capa se aplicaron en forma de una solución en metilcetona con 25% en sustancia seca. Se preparó la solución a una temperatura de 70°C. Después del revestimiento se secó la película a 90°C y, así revestida, mostró las características siguientes:

- | | | |
|-----|-----------------------------------|------------|
| 25. | - espesor del revestimiento | 1,7 micras |
| | - adherencia (scotch-tape test) | excelente |
| | - resistencia al frote | excelente |
| 30. | - bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53) | bueno |
| | - transparencia | excelente |

en forma de una solución en metiletilcetona con un contenido del 25% de substancia seca.

La solución se preparó a una temperatura de 70°C. Después del revestimiento se secó la película a 90°C y la

5. película así revestida mostró las características siguientes:

	- espesor del revestimiento	1,5 micras
	- adherencia (scotch-tape test)	excelente
	- resistencia al frote	excelente
10.	- bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53)	pobre
	- transparencia	excelente
	- resbalamiento (coeficiente de fricción estática T.M.I.)	bueno
	- resistencia de la soldadura (peeling test)	230 g/cm
15.	- temperatura de soldadura	130°C.

EJEMPLO 6.

20. Se repitió el ejemplo 5 a excepción de que no se aplicó la primera capa de imprimación de polietilenimina.

La película revestida así obtenida mostró las mismas características de la película revestida del ejemplo 5.

EJEMPLO 7.

25.

Una película polipropilénica, obtenida por extrusión de un polímero de propileno constituido, prevalentemente, por macromoléculas de una estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un

30.

tratamiento electrónico con un dispositivo tipo SCAE y luego se revistió por una cara, utilizando una máquina

untadura corriente para láminas delgadas, con una solución acuosa al 1% de polietilenimina.

La película así revestida se secó luego en un horno y a continuación se revistió con una segunda capa constituida por una mezcla de:

- 5.:
1. 20% en peso de un producto de condensación entre ciclohexanona y aldehído fórmico con un peso molecular crioscópico de 1200;
 2. 80% en peso de un copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de metilo (75/25) con un $[\eta] = 0,25$ (en CHCl_3 a 20°C).
- 10.

Los polímeros de la segunda capa adoptaron forma de soluciones en metilcetilcetona con 25% de contenido seco. La solución se preparó a una temperatura de 70°C .

15. Después del revestimiento se secó la película a 90°C y la película así revestida mostró las características siguientes:

- espesor del revestimiento	1,4 micras
- adherencia (scotch-tape test)	excelente
20. - resistencia al frote	excelente
- bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53)	pobre
- transparencia	excelente
- resbalamiento (coeficiente de fricción estática T.M.I.)	bueno
25. - resistencia de la soldadura (peeling test)	250 g/cm
- temperatura	130°C .

EJEMPLO 8.

30. En este caso se repitió el mismo procedimiento del ejemplo 7, a excepción de que no se aplicó la primera capa de imprimación constituida por polietilenimina.

La película así revestida mostró las características de la película revestida del ejemplo 7.

EJEMPLO 9.

5.

Una película polipropilénica, obtenida por extrusión de un polímero propilénico constituido, prevalentemente, por macromoléculas de estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un tratamiento electrónico sobre un dispositivo tipo SCAE

10.

y luego se revistió por una de sus caras con una solución acuosa al 1% de polietilenimina, por medio de una máquina de untadura corriente para láminas delgadas. La película así revestida se secó luego en un horno y a continuación

15.

se revistió con una segunda capa constituida por una mezcla de:

1. 20% en peso de un producto de condensación entre ciclohexanona y aldehído fórmico con un peso molecular crioscópico de 1200;

20.

2. 60% en peso de copolímero de metacrilato de butilo/metacrilato de metilo (75/25) con $[\eta] = 0,25$ (en CHCl_3 a 20°C);

3. 20% en peso de una nitrocelulosa corriente 34E (12% de nitrógeno y $[\eta]$ en acetona = 0,4).

25.

Los polímeros de la segunda capa se aplicaron en forma de una solución de metilencilcetona con 25% de contenido seco.

La solución se preparó a una temperatura de 70°C . Después del revestimiento de la película ésta se secó a 90°C y, así revestida mostró las características siguientes:

30.

5.	- espesor del revestimiento	1,5 micras
	- adherencia (scotch-tape test)	excelente
	- resistencia al frote	excelente
	- bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53)	bueno
	- transparencia	excelente
	- resbalamiento (coeficiente de fricción estética T.M.I.)	bueno
	- resistencia de la soldadura (peeling test)	230 g/cm
	- temperatura de soldadura	130°C

10.

EJEMPLO 10.

15. En este caso se repitió el ejemplo 9 a excepción de que no se aplicó la primera capa de imprimación constituida por polietilenimina.

La película revestida así obtenida mostró las mismas características de la película revestida obtenida en el ejemplo 8.

20.

EJEMPLO 11 (ejemplo comparativo)

25. Una película polipropilénica, obtenida por extrusión de un polímero propilénico constituido, prevalentemente, por macromoléculas de estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un tratamiento electrónico sobre un dispositivo tipo SCAE después de lo cual se revistió por una cara con una solución acuosa al 1% de polietilenimina, por medio de una máquina untadora corriente para láminas delgadas. Después de este revestimiento se secó la película en un horno y luego se revis-
30. tió con una segunda capa constituida por 100% en peso de

un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo (87/13) con una constante Fikentscher K = 50.

El copolímero de la segunda capa se aplicó en forma de una solución en metiletilcetona con 25% de contenido seco.

5. La solución se preparó a 70°C.

Después del revestimiento de la película ésta se secó a 90°C y luego mostró las características siguientes:

- espesor del revestimiento 1,5 micras
- adherencia (scotch-tape test) buena
- 10. - resistencia al frote excelente
- bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53) bueno
- transparencia excelente
- resbalamiento (coeficiente de fricción estática T.M.I.) bueno
- 15. - resistencia de la soldadura (peeling test) 50 g/cm
- temperatura de soldadura 130°C.

EJEMPLO 12

20. En este caso se repitió el ejemplo 11 a excepción de que no se aplicó la primera capa de imprimación constituida por polietilenimina.

El revestimiento aplicado bajo la "scotch-tape test" se desprende, lo que indica que no existe adhesión.

25.

EJEMPLO 13. (ejemplo comparativo)

Una película de polipropileno, obtenida por extrusión de un polímero propilénico constituido, prevalentemente, por macromoléculas con una estructura isotáctica, estirada y con un espesor de 30 micras, se sometió a un

30.

tratamiento electrónico sobre un dispositivo tipo SCAE y luego se revistió sobre una cara con una solución acuosa al 1% de polietilenimina, utilizando una máquina untadora corriente para láminas delgadas. A continuación la película así revestida se secó en un horno y se revistió con una segunda capa constituida por 100% de una nitrocelulosa corriente 34E (alrededor del 12% de nitrógeno y [?] en acetona = 0,4).

5.

El polímero de la segunda capa se aplicó en forma de una solución en metiletilcetona con 25% de contenido seco.

10.

La solución se preparó a una temperatura de 70°C.

Después del revestimiento de la película ésta se secó a 90°C y la película así revestida mostró las características siguientes:

15.

- | | |
|---|------------|
| - espesor del revestimiento | 1,5 micras |
| - adherencia (scotch-tape test) | excelente |
| - resistencia al frote | excelente |
| - bloqueo a 43°C (ASTM D 1146-53) | excelente |
| 20. - transparencia | excelente |
| - resbalamiento (coeficiente de fricción estática T.M.I.) | excelente |
| - resistencia de la soldadura (peeling test) | no suelda |
| - temperatura de soldadura | 130°C |

25.

EJEMPLO 14.

30.

En este caso se repitieron los procedimientos del ejemplo 13 a excepción de que no se aplicó la primera capa de imprimación constituida por polietilenimina. No se obtuvo adhesión por cuanto que el revestimiento se desprende bajo

la "scotch-tape test".

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

10. 1.- Procedimiento para obtener películas poliolefinicas termosoldables, esencialmente por revestimiento de una película poliolefinica soporte, caracterizado porque una película poliolefinica soporte, bi-estirada, monoestirada o no estirada, preferentemente sometida a un tratamiento electrónico de imprimación, se trata eventualmente con polímeros de alquilenimina, de preferencia polietilenimina o polipropileno en solución acuosa, para formar un primer revestimiento de anclaje, secando la capa formada sobre el polímero, y a continuación se trata por inmersión o simple extensión con una solución orgánica caliente, que contiene 20 a 80% en peso de resinas cetónicas, en combinación con uno o más polímeros elegidos entre polímeros y copolímeros
15. 20. vinílicos, acrílicos y celulósicos y, finalmente, la capa formada se seca a temperatura inferior a 100°C constituyendo el segundo revestimiento.

25. 2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para la realización de dicho procedimiento la película poliolefinica soporte esté constituida por una película polipropilénica formada prevalentemente por macromoléculas isotácticas.

30. 3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la realización de dicho procedimiento se selecciona, en calidad de agentes de revestimiento para formar la última capa, resinas

cetónicas obtenidas por policondensación de aldehidos con cetonas cíclicas, en particular resinas obtenidas por policondensación de aldehido fórmico con ciclohexanona, ciclo-pentanona y cicloheptanona.

5.

4.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para la realización de dicho procedimiento, la combinacifn con las resinas formadoras de la última capa de revestimiento se verifica de preferencia con 20-50% en peso de polímeros y copolímeros de vinilo, 20-80% en peso de polímeros y copolímeros acrílicos, 10-40% en peso de polímeros celulósicos, en particular nitro-celulosa.

10.

15.

5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque eventualmente a las capas de revestimiento que se aplican sobre el soporte, se incorporan plastificantes, estabilizantes, lubricantes, colorante y agentes antiestáticos.

6.- Procedimientos para obtener películas poliolefinicas termosoldables.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 OCT. 1978

JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO