

229 623



229 623

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

a favor:

FARBWERKE HOECHST AG. vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, domiciliada en Frankfurt (M) - Hoechst, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOJAS DE POLIOLEFINAS"

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

5. Es sabido que las hojas de materias sintéticas pueden ser modificadas y mejoradas considerablemente en sus características físicas y mecánicas, por ejemplo en su grado de cristalización y su resistencia a la rotura, por estiramiento mono- o bidimensional. Así, por ejemplo, ha sido el estiramiento de cloruro de polivinilo (duro) lo que ha permitido obtener hojas de primera calidad para muchas aplicaciones. Lo mismo vale para los ésteres del ácido polietilentereftálico.

10. Como es sabido, el estiramiento provoca un enderezamiento de las moléculas en cadena, que antes estaban entrelazadas en medida mayor o menor en forma de los llamados ovillos moleculares. Este enderezamiento, llamado también orientación, mo

229623



15. difica dentro de amplios límites la estructura y por tanto también las características de una materia artificial. Esto no puede conseguirse desde luego con todos los productos de polimerización, porque determinados factores estéricos, como la ramificación e irregular distribución de substituyentes que llenan el espacio en la cadena de carbono, actúan en contra de un ordenamiento y respectivamente de una cristalización. Obsérvese aún

20. que las fuerzas intermoleculares vienen a actuar con mucha más intensidad en materiales estirados que contienen proporciones mayores o menores de elementos de estructura cristalizados, lo cual es naturalmente de la mayor importancia para el comportamiento macroscópico de las materias artificiales.

25. Reiteradas veces se ha tratado de someter a un estiramiento polietileno que, en forma no estirada, produce sólo hojas de pequeña resistencia. Sin embargo, el efecto fué en este caso relativamente insignificante, de modo que hasta ahora no ha llegado a conocerse en la industria un importante empleo de hojas de polietileno estiradas.

30.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse hojas orientadas de poliolefinas, preferiblemente hojas de polietileno de baja presión, sometiendo a un estiramiento mono- o bidimensional hojas de poliolefinas con un grado de ramificación inferior al 1%, y preferiblemente de menos de 0,9 %.

35.

Como puede comprobarse fácilmente, por ejemplo fotografiando el espectro ultrarrojo, los polietilenos hasta aquí empleados poseen un grado de ramificación relativamente grande. El mismo puede ser determinado cuantitativamente entre otros métodos, por la medición de la intensidad de la banda característica de los grupos terminales de  $\text{CH}_3$  a  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . Resulta así, en gene-

50.

229623

- ral, para los polietilenos obtenidos por los procedimientos corrientes de gran presión, un grado de ramificación del 3% (es decir una ramificación en cada 30<sup>o</sup> átomo de C aproximadamente) y más, pero por lo menos del 1%. Los polietilenos para emplear según la presente invención para la obtención de hojas no tienen que superar un grado de ramificación del 1%, y preferiblemente del 0,9%, es decir que tienen que tener a lo sumo una ramificación cada 100 átomos de C. Tales polietilenos pueden obtenerse por ejemplo por el procedimiento de la Patente belga 533.362. Tales polietilenos son indicados a continuación con el nombre de polietilenos de baja presión. El menor contenido de ramificaciones trae consigo, como ya se ha dicho, diferencias de comportamiento. Aquí hay que mencionar ante todo que los polietilenos sin ramificar en cadenas más rectas poseen un contenido mucho más elevado de elementos cristalinos de estructura. Mientras que la proporción cristalina en los polietilenos normales de alta presión es en general de un 50 - 60% solamente (según el método de determinación), se comprueban, en mediciones análogas de los productos de polimerización obtenidos según la Patente belga, proporciones del 60 - 98%.
- 45.
- 50.
- 55.
- 60.

- Se ha comprobado que la ejecución del estiramiento de polietilenos de baja presión tropieza frecuentemente con dificultades si se trabaja en las condiciones posibles y corrientes para polietileno normal. La causa de ello es probablemente el mencionado elevado contenido de elementos cristalinos, que evidentemente le opone al estiramiento una fuerte resistencia, una especie de represión. Así se comprueba que en la mayoría de los casos no se verifica un estiramiento uniforme, sino que el estiramien-
- 65.



229623

70. to, es decir que el flujo de la macromolécula empieza en un punto mientras las otras quedan de momento sin cambio alguno. Esto presenta el inconveniente de que es solo difícilmente posible un estiramiento uniforme en sentido longitudinal y transversal.

75. Es ventajoso realizar el estiramiento de las hojas de poliolefinas, y preferiblemente de las hojas de polietileno de baja presión, en hojas enfriadas bruscamente o en hojas que han sido calentadas a cuando menos 60°C.

80. Con estas medidas se reduce el contenido de elementos cristalinos de estructura de las hojas hasta el punto de que se verifica mejor, a consecuencia de las menores fuerzas intermoleculares, un uniforme estiramiento de las hojas.

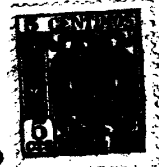
85. El calentamiento puede verificarse de manera en sí conocida por aire caliente, líquidos calientes, irradiación con rayos ultrarrojos o acciones o medidas análogas. Además, es ventajoso en muchos casos realizar el estiramiento no ya - o no solamente - mediante fuerzas de tracción, sino también mediante fuerzas de compresión.

90. Dígase aquí que las mencionadas medidas pueden ser aplicadas adecuadamente también a hojas de homólogos superiores del polietileno, como polipropileno, y especialmente aquellos obtenidos por el procedimiento de baja presión. Asimismo, pueden emplearse productos de copolimerización del etileno con olefinas homólogas u otros componentes, por ejemplo estírol y mezclas de poliolefinas.

95. En todos los casos, se consiguen notables mejoramientos al emplear el procedimiento según la invención. Se dan a continuación algunos datos característicos:

1. Las resistencias, bajo cuyo nombre tienen que entenderse las

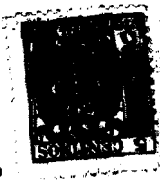
229623



0. resistencias a la rotura y a la tracción, resultan considerablemente aumentadas. Se consigue un efecto particularmente sorprendente si se realiza un estiramiento de la hoja mediante empleo de presión, por ejemplo mediante laminado en frío. Con polietileno de alta presión normal se verifica en este caso sólo un aumento de resistencia en el sentido del laminado, mientras que con polietileno de baja presión puede conseguirse un notable aumento de la resistencia en el sentido longitudinal y en el sentido transversal.
110. 2. La opacidad observada en general en el polietileno, y en medida particularmente intensa en material muy cristalino, desaparece dentro de amplios límites.
115. 3. La mala resistencia a los impactos de hojas delgadas, observada en el polietileno de baja presión en contraposición al polietileno de alta presión, que evidentemente depende del elevado contenido de elementos cristalinos (sin orientar), experimenta una radical mejora.
120. 4. La resistencia al calor es excelente. Mientras que el polietileno de alta presión normal revela ya a temperaturas de 70° C. una muy notable contracción cuando ha sido estirado previamente, poniéndose completamente inutilizable por encima de los 100° C., las hojas obtenidas según la invención no se contraen sino en medida mínima a 70° C. y en el caso del polietileno de baja presión, cuyo punto de fusión se encuentra a aproximadamente 130°, pueden incluso ser calentadas a temperaturas de esterilización (100 - 110°) sin que se produzca alteración alguna de la hoja.
- 125.

Gracias a sus excelentes características, las hojas obtenidas según la invención pueden perfectamente ser empleadas con

229623



130. fines de embalaje incluso en los casos en los que tenga que verificarse una esterilización del producto en ellas embalado, con fines de aislamiento en el campo eléctrico, como protección contra la penetración de humedad y similares.

135. Las ventajas de estas hojas serán explicadas aun con referencia a ejemplos, haciéndose resaltar sin embargo que los mismos no tienen que implicar limitación alguna y que las cifras que los mismos contienen no constituyen sino valores comparativos en vista de la gran dependencia de los métodos físicos de medición empleados en cada caso.

Ejemplo 1

140. Una hoja opaca de polietileno con un grado de ramificación de 0,6% es sometida a un estiramiento longitudinal por ejemplo octuplo. La hoja obtenida es clara y revela la siguiente resistencia a la rotura:

Antes del estiramiento:	237 kg/cm <sup>2</sup>
Después del estiramiento:	2200 kg/cm <sup>2</sup>

145. Al ser calentada durante 3 horas en agua hirviendo, no se produce sino una contracción del 11%, resistiendo un corto calentamiento a 120°. Si se trata de someter al mismo tratamiento un polietileno de alta presión de mayor ramificación, cuyo grado de ramificación es del 2%, se consigue sólo obtener una hoja estirada seis veces de las siguientes propiedades:

150. Al calentar a 70° C. se verifica ya después de los 20 minutos una contracción del 50%, y a los 120° C. una fusión completa.

155. Resistencia a la rotura: antes del estiramiento: 144 kg/cm<sup>2</sup>  
después del estiramiento: 935 kg/cm<sup>2</sup>



# 229623

## Ejemplo 2

160. Una hoja de polietileno de un grado de ramificación de 0,3% estirada 2½ veces mediante empleo de fuerzas de presión en sentido longitudinal y en sentido transversal, revela la siguiente resistencia a la rotura:

	<u>Antes del estiramiento</u>	<u>Después del estiramiento</u>
longitudinal:	210 kg/cm <sup>2</sup>	823 kg/cm <sup>2</sup>
165. transversal:	195 kg/cm <sup>2</sup>	686 kg/cm <sup>2</sup>

170. En contraposición a la hoja inicial, la hoja obtenida revela unas excelentes claridad y resistencia a los impactos. Referente a la resistencia al calor y al efecto de contracción, vale lo que se ha dicho en el Ejemplo 1. Al emplearse el polietileno de alta presión corriente de más alto grado de ramificación (3%) se obtienen con el mismo tratamiento los siguientes valores de rotura:

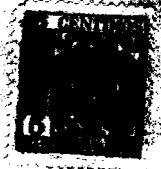
	<u>Antes del estiramiento</u>	<u>Después del estiramiento</u>
longitudinal:	142 kg/cm <sup>2</sup>	419 kg/cm <sup>2</sup>
175. transversal:	137 kg/cm <sup>2</sup>	368 kg/cm <sup>2</sup>

## Ejemplo 3:

180. Una hoja de polietileno de pequeño grado de ramificación (inferior a 1%) es sometida, después del calentamiento lo más uniforme posible a 115°, a un estiramiento triple de ambos lados. La hoja obtenida es clara, posee una buena resistencia a los impactos y revela los siguientes valores de rotura:

	<u>Antes del estiramiento</u>	<u>Después del estiramiento</u>
longitudinal:	261 kg/cm <sup>2</sup>	1243 kg/cm <sup>2</sup>
transversal:	261 kg/cm <sup>2</sup>	1180 kg/cm <sup>2</sup>

229623



185. El tratamiento comparativo de una hoja normal de polietileno no es posible porque a 115° se alcanza ya el punto de fusión.

Ejemplo 4

190. Cada hoja de 1 mm de espesor de polietileno de baja presión empleado según la invención y de polietileno de alta presión normal es comprimida, por laminado en frío en una dirección, hasta un espesor de 0,5 mm, con lo cual se consigue un efecto de estiramiento. Las resistencias a la rotura de las hojas obtenidas revelan los siguientes valores:

	<u>Polietileno de baja presión</u>	<u>Polietileno de alta presión normal</u>
195. <u>Antes del estiramiento:</u> longitudinal o transversal	259 kg/cm <sup>2</sup>	152 kg/cm <sup>2</sup>
<u>Después del estiramiento:</u> longitudinal transversal	780 kg/cm <sup>2</sup> 517 kg/cm <sup>2</sup>	403 kg/cm <sup>2</sup> 162 kg/cm <sup>2</sup>

REIVINDICACIONES

200. 1).- Procedimiento para la obtención de hojas orientadas de poliolefinas, caracterizado por el hecho de someterse a un estiramiento mono- o bidimensional hojas de poliolefinas con un grado de ramificación de menos del 1%, y preferiblemente de menos del 0,9 %.

205. 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de realizarse el estiramiento mono- o bidimensional con hojas de poliolefinas enfriadas bruscamente previo calentamiento.

3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de realizarse un estiramiento mono- o bidimensional con hojas calentadas a 60° C. - 130° C.

229623

210. 4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de realizarse el estiramiento con empleo de presión, preferiblemente por tratamiento con rodillos.

5).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de estirarse hojas de polietileno de baja presión.

215. 6).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por estirarse hojas de polipropileno de baja presión.

7).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por estirarse hojas de productos de copolimerización de etileno y otras olefinas homólogas obtenidos por el procedimiento de baja presión.

220. 8).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de estirarse hojas de un producto de copolimerización de etileno y de estirolo obtenido por el procedimiento de baja presión.

225. 9).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de estirarse hojas de un producto de copolimerización de propileno y estirolo obtenido por el procedimiento de baja presión.

230. 10).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de estirarse hojas obtenidas de mezclas de poliolefinas.

11).- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HOJAS DE POLIOLEFINAS.

Esta Memoria consta de nueve hojas mecanografiadas y foliadas por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Enero de 1957

