

AÑO 1958

Expediente núm.



244575

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL  
244575

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por 20 años, en España

a favor de MONTECATINI, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica y Don KARL ZIEGLER, de nacionalidad  
italiana y alemana domiciliado en Milán (Italia) y Mülheim-Rühr (Alemania)  
calle de F. Turati y Kaiser Wilhelm Platz núm. 18 y 1

por:

• "METODO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS MECANICAS DE ARTI-  
CULOS FORMADOS A BASE DE POLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS LINEALES,  
CRISTALIZABLES Y DE ALTO PESO MOLECULAR".

Nº 8881

Agente Sr. JAIME ISERN MIRALLES.



244575

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

por "METODO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS MECANICAS DE ARTICULOS FORMADOS A BASE DE POLIMEROS DE ALFA-OLEFINAS LINEALES, CRISTALIZABLES Y DE ALTO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILAN (Italia), Via F. Turati, núm. 18 y de DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MULHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm Platz, nº 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de láminas, películas, cintas y similares que posean un alto grado de orientación molecular, a base de polímeros sintéticos lineales y de alto peso molecular, particularmente de los derivados de las poli-alfa-olefinas.

5.

Es sabido que, a fin de mejorar las características mecánicas de una película obtenida de polímeros de alto peso molecular, puede someterse la película a extensión en su dirección de avance (sentido longitudinal) o en la dirección ortogonal (sentido transversal) para lograr una orientación

10.



24.373

planar de las cadenas macromoleculares. También es sabido que con películas obtenidas en un estado altamente cristalino la extensión transversal solamente puede llevarse a cabo con dificultad considerable una vez efectuada la extensión longitudinal y, además, que esta extensión transversal puede ser desventajosa, ya que destruye en parte la orientación producida por la extensión longitudinal. Este efecto aumenta gradualmente a medida que aumenta la importancia de la segunda operación extensora.

5.

10.

Si se detiene la extensión transversal en la fase en que se llega a establecer el equilibrio de las características mecánicas en ambas direcciones, se obtienen valores de equilibrio un poco superiores a los de la película no extendida; sin embargo, esta ventaja queda anulada por un deterioro en el aspecto de la película, causado por la formación de líneas de estiramiento en diversos puntos.

15.

20.

Igualmente es sabido que las películas estiradas en una sola dirección muestran un aumento considerable de las características mecánicas a lo largo de la dirección de estiramiento, aumento que es proporcional, dentro de ciertos límites, a la relación de estiramiento o extensión; sin embargo, esto se acompaña de un descenso de la carga de rotura a la tracción en la dirección ortogonal a la dirección de estiramiento y, lo que todavía es más serio, de una reducción considerable de la resistencia al desgarro en la dirección del estiramiento.

25.

30.

Ahora bien, hemos descubierto que es posible obtener efectos considerables de orientación, y por consiguiente una mejora positiva en las propiedades mecánicas de los artículos modelados compuestos a base de polímeros de alfa-olefina-cris-

- 3 -

244575



.3.

5. talinos y de alto peso molecular, sin topar con los inconvenientes antes mencionados que se derivan de la operación de estiraje, si se someten los artículos a un proceso de laminado en una o más fases sucesivas. Esto puede considerarse equivalente, en la práctica, a someter los artículos a esfuerzos de compresión que hacen que el polímero fluya en direcciones definidas.
10. El invento proporciona un método para mejorar las características mecánicas de películas, cintas, láminas y artículos similarmente modelados, formados a base de polímeros de alfa-olefinas provistos de alto peso molecular, lineales y cristalizables, en el cual método se somete el artículo a compresión pasándolo entre rodillos compresores.
15. Este invento se aplica especialmente a los artículos formados a base de polipropileno lineal, cristalizable y de alto peso molecular.
20. La compresión puede efectuarse, en el sentido longitudinal de avance del artículo, y si se desea en la propia fase de extrusión, por medio de rodillos colocados después de un rodillo enfriador o un baño templador, de manera que se obtenga un ciclo continuo, o bien puede efectuarse en dos direcciones ortogonales, y en este caso se obtiene un ciclo discontinuo.
25. Si la compresión se efectúa en un sentido solamente, por ejemplo en el sentido longitudinal de avance del artículo, se origina una elongación porcentual del artículo en este sentido, la cual depende del grosor inicial del artículo, de la distancia entre los rodillos, de la temperatura de éstos, del peso molecular y del grado de cristalinidad del polímero.
30. Al mismo tiempo y en proporción a la elongación se



244575

- produce un intenso aumento de la tenacidad longitudinal (superior a la obtenible por medio del estiraje en condiciones normales), mientras que, puesto que no hay reducción transversal de la dimensión lineal, no ocurre ninguna alteración de las características mecánicas iniciales. La resistencia al desgarrro en la dirección de laminado, aunque inferior a la de la película no tratada, se mantiene considerablemente superior a la de la película análoga sometida a estiraje en una sola dirección.
- 5.
10. La compresión puede llevarse a cabo en más de una fase sucesiva colocando en el extremo de la máquina extrusora pares de rodillos idénticos; después de cada paso entre los rodillos, se presenta un aumento bien definido de las características mecánicas en la dirección de laminado, sin que ocurra descenso perceptible de la resistencia al desgarrro en esa dirección ni de las otras propiedades mecánicas transversalmente a esa dirección.
- 15.
20. En general, sin embargo, para obtener artículos que posean mayor utilidad es preferible laminarlos en más de una dirección, de manera que se logren propiedades de la mayor uniformidad posible en todas direcciones.
25. En la práctica, es suficiente efectuar laminado sucesivo en las dos direcciones ortogonales principales para obtener valores de tenacidad iguales y superiores en todas las direcciones, mientras que la resistencia al desgarrro, que es un poco inferior a la inicial, se mantiene suficientemente elevada para las aplicaciones prácticas.
30. También se ha descubierto, de manera sorprendente, que si se combina un proceso de estiraje con el proceso de laminado por compresión, es decir, si al estiraje en la direc-

-5- 244575



.5.

- ción transversal se sigue con el laminado en la dirección opuesta, o viceversa, se obtienen artículos que poseen características mecánicas muy buenas, a menudo del mismo orden que las obtenidas por el laminado doble y en todo caso muy superiores a las obtenidas por el estiraje sencillo o doble.
5. Esta etapa de estiraje puede incluirse en un ciclo continuo después de la extrusión. O bien, alternativamente, la operación de estiraje puede emplearse para aumentar el efecto producido por la compresión, estirando, después del laminado, en la misma dirección.
10. En este caso la orientación ulterior que así se produce conduce a un nuevo mejoramiento de las propiedades mecánicas en esta dirección; existe, sin embargo, un ligero descenso de las mismas propiedades en la dirección transversal y en la resistencia al desgarrar en la dirección longitudinal.
15. La compresión puede efectuarse en frío o en caliente, y prácticamente a cualquier temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de fusión del polímero (de preferencia a una temperatura de 80 a 130°C), y puede aplicarse también a polímero que contengan plastificantes o, en general, cualquier modificador, como por ejemplo pigmentos, cargas de relleno, resinas, antioxidantes y secadores.
20. Hasta es posible, en algunos casos, recurrir a la compresión para incorporar modificadores a los artículos manufacturados.
25. En cuanto se refiere a la alimentación de los artículos a los rodillos, no se necesita en general aplicar al artículo tensión ninguna al salir de los rodillos, a menos que el material que ha de comprimirse no sea muy uniforme o resulte propenso a la distorsión.
- 30.



Por último, sometiendo artículos laminados y estirados, o solamente laminados, a un tratamiento térmico estabilizante durante un breve período de tiempo, de preferencia haciendo por evitar la contracción o manteniendo el artículo bajo ligera tensión, puede fijarse su forma de manera estable, como está demostrado por las pruebas de contracción en agua a 100°C.

Los ejemplos que se dan a continuación tienen por finalidad ilustrar el invento.

10. E J E M P L O 1.

Una película de polipropileno cristalino (con una viscosidad intrínseca de 1,34), obtenida por fusión, extrusión y temple en agua y que posee un espesor de 250 micras, presenta las siguientes características mecánicas:

15. carga de rotura a la tracción en todas direcciones 3 a 3,5 kg/mm<sup>2</sup>  
resistencia al desgarró (método de Elmen-  
dorff) en todas direcciones unos 60 g/0,025 mm.

20. La misma película, estirada longitudinalmente, por procedimientos conocidos, en agua a 90°C con una relación de estiraje de 1:4, tiene las siguientes características:

carga de rotura a la tracción en la dirección longitudinal 12 a 14 kg/mm<sup>2</sup>  
carga de rotura a la tracción en la dirección transversal 1,8 a 2,5 kg/mm<sup>2</sup>  
resistencia al desgarró en la dirección longitudinal 6 a 10 g/0,025 mm  
25. resistencia al desgarró en la dirección transversal muy alta (no puede medirse con el instrumento)  
contracción (por tratamiento en agua a 100°C durante 1/2 hora) 4 a 10%.



-7.

264575

- Si después se estira esta película en la dirección transversal a fin de obtener una película que posee propiedades uniformes, se logran valores de carga de rotura a la tracción de unos  $5 \text{ kg/mm}^2$  en todas las direcciones, pero el aspecto de la película se echa a perder por la presencia de varias zonas pequeñas en las cuales el estiramiento se ha localizado.
- 5.
- Por el contrario, si después de la extrusión se lamina la película entre los rodillos de la calandria calentados a  $100^\circ\text{C}$ , la película de 100 micras de espesor que resulta ,
- 10.
- presenta las siguientes características mecánicas:
- |   |   |
|---|---|
| carga de rotura a la tracción en la dirección de laminado | 14 $\text{kg/mm}^2$                             |
| carga de rotura a la tracción en la dirección transversal | 2,9 $\text{kg/mm}^2$                            |
| resistencia al desgarro en la dirección longitudinal      | 16 a 20 g/0,025 mm                              |
| 15. resistencia al desgarro en la dirección transversal   | muy alta (no puede medirse con el instrumento). |
- Efectuando una segunda laminación a  $130^\circ\text{C}$  se obtiene una película que posee las siguientes características mecánicas:
- |   |                      |
|---|----------------------|
| carga de rotura a la tracción en la dirección de laminado     | 18 $\text{kg/mm}^2$  |
| 20. carga de rotura a la tracción en la dirección transversal | 2,8 $\text{kg/mm}^2$ |
| resistencia al desgarro                                       | como arriba.         |
- Si la película que sale del rodillo de la calandria es recogida por un par de rodillos que giren a una velocidad periférica mayor, aumenta todavía más la carga de rotura a la tracción en la dirección longitudinal, sin que las demás
- 25.
- características resulten excesivamente afectadas.



244575

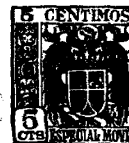
En efecto, recogiendo la película, después de una pasada entre los rodillos de la calandria, por medio de unos rodillos que giran a una velocidad periférica 3 1/2 veces superior a la de los rodillos de la calandria, se ha obtenido una película con las siguientes características:

- 5. carga de rotura a la tracción en la dirección longitudinal 25 kg/mm<sup>2</sup>
- carga de rotura a la tracción en la dirección transversal 2,3 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia al desgarro en la dirección longitudinal 10 a 12 g/0,025 mm
- resistencia al desgarro en la dirección transversal muy alta (no puede medirse con el instrumento).

10. Las películas obtenidas por estos procesos son estables en sus dimensiones bajo la acción del calor; cuando se las mantiene a 100°C durante 1/2 hora, no experimentan variación ninguna en sus dimensiones lineales.

E J E M P L O 2.

- 15. Se corta en láminas de 40 x 40 cm una película de polipropileno cristalino con una viscosidad intrínseca de 1,1, obtenida por fusión, extrusión y temple en agua, y de 150 micras de espesor. A continuación se la somete a laminación, primeramente en una dirección (la longitudinal) y luego en la
- 20. dirección ortogonal (transversal), entre los dos rodillos de una calandria calentada a 110°C; se obtiene una lámina de 70 micras de espesor que presenta las siguientes características:  
(los valores dobles se refieren a las dos direcciones ortogonales)
- 25. carga de rotura a la tracción 7,2 - 6,8 kg/mm<sup>2</sup>
- resistencia al desgarro 22 - 30 g/0,025 mm
- contracción después de 1/2 horas a 100°C ninguna



- 9 -

244575

E J E M P L O 3.

Se toma una película de polipropileno cristalino con una viscosidad intrínseca de 0,9, obtenida por fusión, extrusión y temple en agua y de un espesor de 300 micras. Primeramente se le estira transversalmente en agua a 90°C con una máquina provista con grapas laterales divergentes, a fin de estirar la película en la dirección transversal con una relación de 1:5.

5.

La película estirada de esta manera se lamina luego longitudinalmente entre los rodillos de la calandria calentados a 125°C y se recoge en unos rodillos que giran a una velocidad periférica 2 1/2 veces mayor que la de los rodillos de la calandria.

10.

Se obtiene así una película de 40 micras de espesor la cual presenta las características siguientes:

15.

|  |  |
|--|--|
| carga de rotura a la tracción en la dirección longitudinal | 6,9 kg/mm <sup>2</sup>                 |
| carga de rotura a la tracción en la dirección transversal  | 7,6 kg/mm <sup>2</sup>                 |
| resistencia al desgarro en la dirección longitudinal       | 25 g/0,025 mm                          |
| resistencia al desgarro en la dirección transversal        | 18 g/0,025 mm                          |
| 20. contracción después de 1/2 horas a 100°C               | { 0,5% (longitud.)<br>0% (transvers.). |

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.



244575

N O T A

Descrito el invento se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 578.940 del 10 de Octubre de 1.957:

5. 1. Método para mejorar las características mecánicas de las películas, cintas, láminas y artículos de tipo similar formados a base de polímeros de alfa-olefinas, lineales, cristalizables y de alto peso molecular, en el cual método se somete el artículo a compresión haciéndolo pasar entre rodillos compresores que hacen que el polímero fluya en direcciones definidas.
10. 2. Método según la reivindicación 1, en el cual la compresión se efectúa en la dirección longitudinal de avance del artículo.
15. 3. Método según la reivindicación 1, o 2, en el cual la compresión se efectúa en una dirección transversal a la dirección de avance del artículo.
4. Método según las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la compresión se efectúa en más de una fase.
20. 5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la compresión se efectúa a una temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de fusión del polímero.
6. Método según la reivindicación 5, en el cual la compresión se efectúa a una temperatura de 80 a 130°C.
25. 7. Método según las reivindicaciones 1 a 6, en el cual se somete además al artículo a una operación de estira-



244575

je.

8. Método según la reivindicación 7, en el cual se estira el artículo en una dirección transversal a aquella en que se ha efectuado la compresión.

5. 9. Método según las reivindicaciones 1 a 8, en el cual se somete al artículo, después de la compresión, a un tratamiento térmico de estabilización.

10. 10. Método según las reivindicaciones 1 a 9, en el cual se forma el artículo a base de polipropileno, cristallizable y de alto peso molecular.

11. Método para mejorar las características mecánicas de artículos formados a base de polímeros de alfa-olefinas lineales, cristallizables y de alto peso molecular.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de once páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 9 de Octubre de 1.958.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica y de DON KARL ZIEGLER.

20.

p. a.

tr:sb  
.m.m.