



25 1282

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

por "MEJORAS EN EL PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE PELICULAS A BASE DE POLIMEROS SINTETICOS DE ELEVADO PESO MOLECULAR", a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETÁ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en MILAN (Italia), Vía F. Turati, núm 18 y DON KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana, domiciliado en MÜLHEIM-RUHR (Alemania), Kaiser Wilhelm-Platz, núm., 1.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento que aquí se presenta se refiere a un procedimiento nuevo y mejorado para la producción de películas, láminas, cintas y similares a base de polipropileno, compuesto en un 70% por lo menos por polipropileno isotáctico dotado de propiedades mecánicas y ópticas notablemente mejoradas.

5.

En la práctica anterior se había reconocido que el alargamiento de las películas cristalinas de polipropileno en dos direcciones no puede efectuarse fácilmente porque el segundo alargamiento (o sea, el alargamiento transversal que sigue a un primer alargamiento longitudinal) parece destruir siempre la

10.

25 1282



- orientación establecida por el primer alargamiento o estiramiento longitudinal. Este efecto nocivo aumenta gradualmente en gravedad como una función aproximadamente lineal del aumento en la proporción del segundo alargamiento. Si, por otra parte, se
5. detiene el segundo alargamiento en un punto en que exista un equilibrio aproximado entre las propiedades mecánicas de ambas direcciones, la película resulta realmente ligeramente más fuerte que la película no estirada, pero al mismo tiempo el hecho de formarse alargamientos localizados en varios puntos de la película hace que ésta aparezca ronchosa e inestética. Para resolver estos problemas que se presentan en las operaciones de alargamiento o estirado se han propuesto con anterioridad diversos procedimientos.
- 10.

- Uno de los procedimientos, que sugiere la utilización
15. de una o más operaciones de laminado de presión durante la formación de la película, da productos satisfactorios, pero la operación de laminado es engorrosa y compleja. A causa de estas dificultades técnicas, tal proceso no resulta fácilmente acomodable a la fabricación en gran escala.

20. Otro procedimiento sugiere que se incorporen a la masa de polímero agentes plastificantes o esponjantes adecuados antes de la extrusión o antes del estirado. Da por resultado películas que tienen características modificadas detrimentalmente, las cuales, por consiguiente, no son aptas para ciertas aplicaciones como, por ejemplo, el envase de artículos alimenticios. Este procedimiento está complicado además por un paso adicional en el cual se elimina la mayor parte del agente plastificante o esponjante, ya sea mediante disolventes o por evaporación. Es obvio que tal paso resulta, no sólo desventajoso desde el punto de
25. vista económico, sino además arriesgado y técnicamente difícil.
- 30.

3- 25 1282



Otro procedimiento todavía, sugiere que, en lugar de extruir las películas, se disuelva el polímero en disolventes y luego se le moldee en húmedo o en seco. A causa de la presencia de disolventes, este procedimiento adolece de las mismas desventajas que el procedimiento anterior en el cual se añade plastificante o agente esponjante.

5.

Constituye un objeto de este invento proporcionar un procedimiento para la fabricación de polipropileno dotado de un contenido de 70% por lo menos de polipropileno isotáctico, formando con él una película dotada de propiedades mecánicas y ópticas superiores.

10.

Otro objeto de este invento consiste en proporcionar un procedimiento relativamente exento de dificultades técnicas y carente de operaciones arriesgadas como las que se presentan de ordinario con el uso de disolventes o plastificantes.

15.

Otros objetos y ventajas de este invento se irán viendo a medida que se exponga esta memoria y las reivindicaciones que la siguen.

Se ha descubierto de manera sorprendente que, mediante un control crítico de una combinación de factores, tales como las características del polímero de partida, las temperaturas de estirado y las proporciones de estirado, es posible obtener por estiramiento bidireccional películas finales que están provistas de excelentes propiedades ópticas y mecánicas. Estas películas son generalmente satisfactorias y ventajosas desde los puntos de vista del consumidor, y el procedimiento para fabricarlas salva ventajosamente problemas que se presentan en la fabricación por los métodos anteriores.

20.

25.

Las características críticas de este invento son en esencia las siguientes :

30.

25 1282 - 5 AC



1) Materia prima

5. Se necesita un polipropileno dotado de un contenido de polipropileno isotáctico que exceda del 70%. De preferencia el contenido isotáctico debe hallarse entre 85 y 98%, mientras la porción restante consta de polímeros amorfos y/o estéreobloques. ("Isotáctico" es un término específico que actualmente se emplea mucho en la especialidad y que ha sido definido por G. Natta; véase, por ejemplo, "Journal of Polymer Science", Vol. XVI, número 82, Abril de 1.955, págs. 143-154.)

10. Los polímeros dotados de viscosidad intrínseca situada entre 1,5 y 6 (medida en tetralina a 135°C) resultan particularmente aptos para este invento, y los que tienen viscosidad intrínseca entre 2,5 y 4 son todavía más preferibles.

2) Paso de extrusión

15. El polímero se extruye en una máquina extrusora corriente de ranura rectilínea, a temperatura que varía entre 200 y 350°C según cual sea la viscosidad intrínseca del polímero de partida. El espesor de la lámina o folio extruído no debe exceder de 100 micras.

20. 3) Paso de enfriamiento

25. El folio extruído en caliente se enfría luego rápidamente a una temperatura que no rebase los 90°C y de preferencia que no rebase los 60°C. Esto se lleva a cabo sumergiendo el folio en un baño templador o refrigerándolo sobre un tambor giratorio provisto de camisa para la circulación de un fluido refrigerante regulado. Se comprende que a causa del folio extruído este paso por sí solo no imparte transparencia al producto.

4) Primer paso de estiramiento

30. El primer estiramiento puede efectuarse tanto en la dirección longitudinal como en la transversal, pero es necesario em

= 5 =

25 1282



plear relaciones de estiramiento entre 1:2 y 1:16 y de preferencia entre 1:3,5 y 1:9. Es preferible que este paso se realice entre 50°C y 170°C, y aún mejor entre 100° y 140°C.

5) Segundo paso de estiramiento

5. El segundo paso de estiramiento se efectúa siempre en dirección perpendicular al del primer paso de estiramiento y es necesario emplear relaciones de estiramiento entre 1:3 y 1:20, de preferencia entre 1:5 y 1:12. Es un punto crítico que este paso se lleve a cabo a temperatura entre 50°C y 170°C, de preferencia entre 100°C y 140°C.
10. Una vez que se ha fabricado la película de la manera que se acaba de indicar, resulta generalmente preferible someterla a estabilización térmica para evitar el encogimiento excesivo. En este paso se mantiene la película, por lo general, a temperatura entre 50°C y 150°C, de preferencia entre 80°C y 130°C. Para usos finales particulares, sin embargo, como se da el caso en la producción de películas para embalaje encogibles al calor, la temperatura de estabilización térmica puede ser inferior, y en último extremo todo este paso puede eliminarse.
15. Por lo que respecta al orden en que se estira la película, es preferible emplear primeramente el estiramiento longitudinal por varios motivos. Actuando en primer lugar con máquinas de estiramiento longitudinal se mantiene a un mínimo la anchura de los rodillos y, por consiguiente, el tamaño de la propia máquina, con lo que se reducen los gastos de equipo. Además de eso, si se efectúa en último lugar el estiramiento longitudinal de la película, ésta se contrae transversalmente, con lo cual pierde los beneficiosos efectos del estiramiento inicial en sentido transversal.
20. El estiramiento longitudinal puede llevarse a cabo de di-
- 25.
- 30.

25 1282



5. versas maneras; por ejemplo, por medio de una máquina que comprenda un primer sistema de rodillos impulsores con poca velocidad de giro y un segundo sistema de rodillos impulsores con mayor velocidad de giro, estando regulada la velocidad de ambos sistemas de modo que se obtenga una relación de estiramiento comprendida dentro de la escala de 1:2 a 1:16.

10. El estiramiento transversal puede llevarse a cabo con diversos tipos de maquinaria corriente; por ejemplo, con una máquina provista de una cadena móvil dotada de grapas que aferren los bordes de la película y, al seguir dicha cadena una marcha gradual divergente con referencia al eje central de la película, sometan la misma a un estiramiento progresivo en sentido transversal, según una relación de estiramiento tal como queda definida según la relación de la anchura de la película a la entrada y a la salida de la máquina.

15. Ambas máquinas deben estar provistas de un dispositivo calefactor (fluido caliente circulante, resistencia eléctrica, etc.), de manera que la película entre en los dispositivos de estiramiento a una temperatura determinada, que de preferencia se mantiene también constante durante toda la operación de estiramiento. Esta temperatura, que en general es función de la viscosidad, el espesor, la velocidad de estiramiento y la relación de estiramiento de la película, está comprendida entre 50° C y 170° C, y de preferencia entre 100° C y 140° C. Las operaciones de estiramiento en ambas direcciones se efectúan siempre según proporciones establecidas previamente, las cuales no corresponden nunca al estiramiento definitivo del folio o lámina.

20. Es evidente que, en lugar de un solo estiramiento en cada una de las dos direcciones, pueden aplicarse estiramientos múltiples en ambas direcciones si se recurre a dividir el estira-

25.

30.



miento longitudinal en varias etapas incrementales de estirado transversal. Aunque este procedimiento requiere más máquinas, es ventajoso desde el punto de vista de facilitar (a base de las velocidades de marcha, los espesores y las relaciones de estiramiento total establecidos previamente para la película) la elaborabilidad y, por consiguiente, la producción de las características mecánicas deseadas para el producto.

5.

El paso de estabilización térmica se lleva a cabo de ordinario en una máquina del tipo de las que se usan para el estiramiento transversal, pero en lugar de hacer que las grapas sigan una trayectoria divergente, se les hace seguir una trayectoria casi paralela. De esta manera se evita el encogimiento de la película en el sentido transversal, mientras que se impide el encogimiento en el sentido longitudinal por la tensión ejercida sobre la película por las máquinas que siguen y preceden la máquina estabilizadora.

10.

15.

Los ejemplos que se dan a continuación tienen por fin ilustrar el invento que aquí se expone, sin por eso limitar el alcance de las reivindicaciones que constan al final.

20.

E J E M P L O 1

Un polímero de propileno dotado de una viscosidad intrínseca de 3 (todas las viscosidades están medidas en tetralina a 135°C) y un contenido isotáctico de 96% se extruye en una máquina extrusora provista de una ranura de 0,5 mm y en la cual la temperatura del tornillo y del troquel no excede de 300°C. La película extruída en la fase plástica por estiramiento, que tiene un espesor de 0,240 mm, se enfría en baño de agua mantenido a 30°C y colocado a unos 4 cm de distancia del cabezal de la extrusora. El folio así formado se pasa luego por una máquina de estiramiento longitudinal con una velocidad de entrada de 5 m y una velocidad de salida de 17,5 m por minuto, resultando una relación de estiramiento longitudinal de 1:3,5.

25.

30.



251282

Después de salir de los rodillos más lentos, se calienta previamente la película en un tambor mantenido a 90°C , poniéndola en contacto con unas $3/4$ partes de la circunferencia de dicho tambor, y se la pasa luego bajo dos calentadores de resistencia irradiante (total, 3 kW) mantenidos a 3 cm de distancia de la superficie de la película; y el estiramiento longitudinal se lleva a cabo mientras la película es calentada por estas resistencias.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Antes de entrar en una máquina de estiramiento transversal, la película que sale de los rodillos más rápidos se calienta previamente pasándola entre dos placas radiantes (de 4kW cada una) colocadas encima y debajo de la película, a una distancia de 10 cm de sus caras. Luego se introduce la película en una máquina de estiramiento transversal provista de grapas guadoras divergentes, dispuestas para obtener una relación de estiramiento transversal de 1:10, y durante la operación de estiramiento transversal se calienta la película por medio de placas radiantes con una temperatura superficial de 200°C , colocadas a 15 cm de distancia por encima y por debajo de la película.

Luego se estabiliza la película térmicamente en una máquina provista de grapas guadoras paralelas y se la calienta por medio de placas radiantes con una temperatura de superficie de 230°C , colocadas por encima y por debajo de la película a 15 cm de distancia.

La película final, de un espesor de 8 micras, presenta las propiedades mecánicas siguientes, determinadas de acuerdo con la norma ASTM D882-54F en este ejemplo y en los siguientes:

en dirección longitudinal: resistencia a la tracción, 10 kg/mm^2

alargamiento a la rotura, 75%

en dirección transversal: resistencia a la tracción, 30 kg/mm^2

25 1282



alargamiento a la rotura, 15%

resistencia al desgarró: 10-20 g por 1/1000 de pulgada de espesor (determinado según el método Elmendorf)

encogimiento al cabo de 1/2 hora a 100°C : 5%

5. Tanto la transparencia como la uniformidad de espesor de la película son excelentes. Debe observarse en este ejemplo, e igualmente en los siguientes, que el espesor final de la película es superior a la cifra teórica correspondiente al espesor de la película no estirada dividido por el producto de las relaciones de estiramiento. Esta diferencia se debe principalmente al encogimiento de la película en el sentido de la anchura durante el estiramiento longitudinal.

E J E M P L O 2

15. Se extruye en el aparato ilustrado en el ejemplo precedente, a temperatura que no excede de 280°C, un polímero de propileno dotado de una viscosidad intrínseca de 2,8. Se pasa luego sobre un rodillo que gira a la velocidad de 2 metros por minuto, con una temperatura de 90°C. Se obtiene un folio de un espesor de 600 micras, que se calienta previamente a 90°C como en el ejemplo precedente. Luego se le estira en la dirección longitudinal con una relación de estiramiento de 1:4,5, al mismo tiempo que se le calienta por medio de resistencias (5 kW en total) mantenidas a 1 cm de distancia del plano de la película. La película que se obtiene de este modo se vuelve a calentar previamente como en el ejemplo precedente y luego se la estira transversalmente con una relación de estiramiento de 1:12, manteniendo las placas calefactoras a 280°C. A continuación se estabiliza térmicamente la película entre placas radiantes, mantenidas a 200°C.

La película final, dotada de un espesor de 12 micras y



25 1282

transparencia muy buena, presenta las siguientes características mecánicas:

- en dirección longitudinal: resistencia a la tracción, 12 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 110%
- 5. en dirección transversal: resistencia a la tracción, 40 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 10%
- resistencia al desgarro: 8-15 g por 1/1000 de pulgada (determinada según el método de Elmendorf)
- encogimiento al cabo de 1/2 hora a 100°C : 6%

10. EJEMPLO 3 V

- Un polímero de propileno dotado de una viscosidad intrínseca de 3,5 y extruido en la forma descrita en el ejemplo 1, da una película de 500 micras de espesor. Se estira luego este folio en dirección transversal, con una relación de estiramiento de 1:7, al mismo tiempo que se calienta como en el ejemplo 1, empleando placas de 300°C. Después de calentamiento previo sobre un rodillo mantenido a 120°C, se le estira en dirección longitudinal con una relación de estiramiento de 1:5 y durante la operación de estiramiento se le calienta con resistencias de 3 kW colocadas a 2 cm de distancia de la película. Seguidamente se estabiliza esta película térmicamente por medio de placas radiantes cuya superficie se mantiene a 250°C.
- 15.
- 20.

La película final, de 15 micras de espesor, presenta las propiedades siguientes:

- 25. en dirección longitudinal: resistencia a la tracción, 18 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 22%
 - en dirección transversal: resistencia a la tracción, 20 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 85%
 - resistencia al desgarro : 15-30 g por 1/1000 de pulgada de espesor (determinada según el método Elmendorf)
- 30.

-//-

25 1282



encogimiento al cabo de
1/2 hora a 100°C :

3%

E J E M P L O 4

5. Se extruye con el aparato ilustrado en el ejemplo 1, a temperatura que no rebasa 250°C, un polímero de propileno dota do de una viscosidad intrínseca de 3,5, con lo que se convierte en una película de 500 micras de espesor. Se estira esta pelí cula en dirección longitudinal con una relación de estiramiento de 1:3 en la máquina descrita en el ejemplo 1 y en las mismas condiciones térmicas que ahí se describen. Luego se la estira en 10. dirección transversal en condiciones semejantes a las descritas en el ejemplo 1, pero en este caso con una relación de estira miento transversal de 1:9. Después de salir de la máquina de es tiramiento transversal, la película pasa por otra máquina de alargamiento longitudinal, la cual difiere de la primera únicamente 15. en que tiene los rodillos más amplios.

En esta máquina la película experimenta un segundo es tiramiento longitudinal en las mismas condiciones térmicas y con la misma relación de estiramiento (1:3) que en el primer estira miento longitudinal. En total, esta película experimenta un esti ramiento longitudinal total de 1:9, pero en dos etapas de 1:3 y 20. alternando con una etapa de estiramiento transversal. La pelícu la obtenida después de salir de la máquina del segundo estira miento longitudinal tiene un espesor de 10 micras y presenta las siguientes propiedades mecánicas:

25. en dirección longitudinal: resistencia a la tracción, 30 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 25%
- en dirección transversal: resistencia a la tracción, 15 kg/mm²
alargamiento a la rotura, 35%
- resistencia al desgarro: 20-30 g por 1/1000 de pulgada de es 30. pesor (determinada según el método Elmendorf)
- encogimiento después de 1/2 hora a 100°C : en dirección longitudinal, 4%
en dirección transversal, 0%

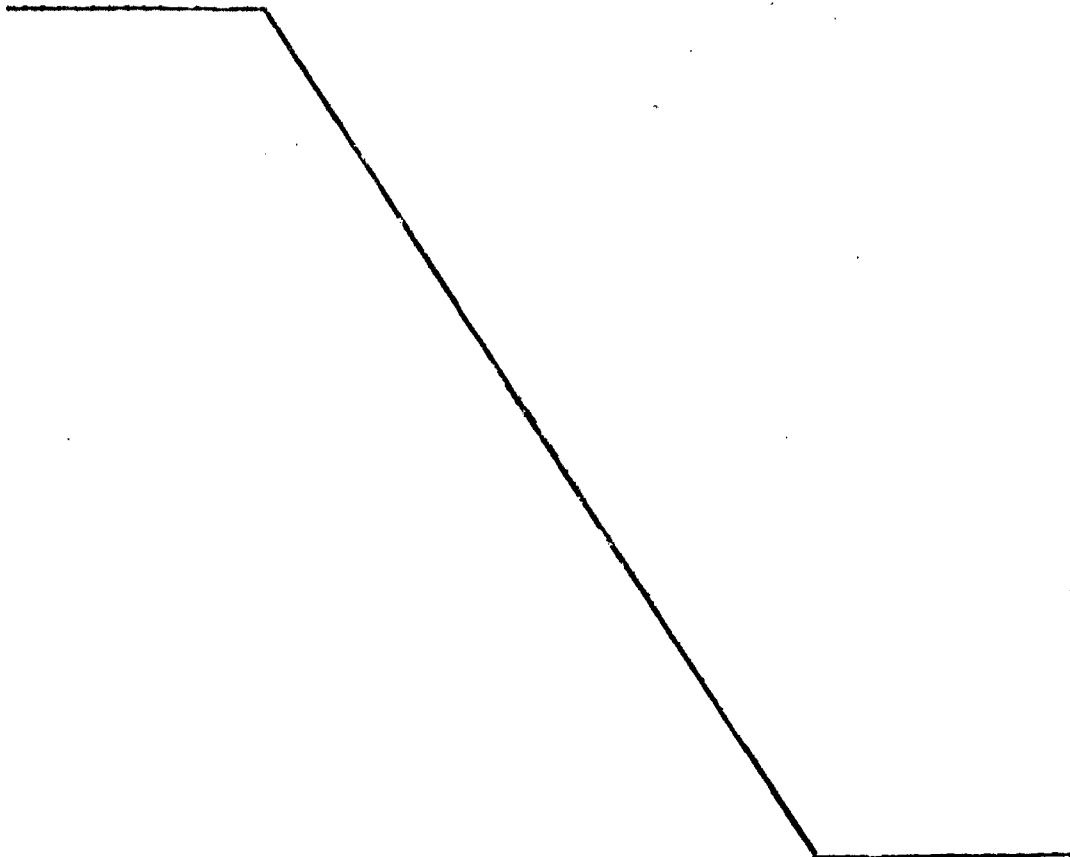
25 1282

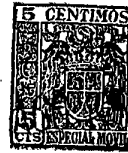


5. Queda entendido que los inventores se proponen reivindicar como parte de su invento cualquier variación, substitución y cambio que radique dentro del alcance de este invento y de las reivindicaciones que siguen a esta memoria, y se proponen incluir dentro del alcance de dichas reivindicaciones todos los cambios que puedan sugerirse a los expertos de la especialidad en la aplicación de los principios de este invento y dentro del alcance que queda expuesto en la memoria que antecede.

10. Queda entendido que el invento es susceptible de modificación a fin de adaptarlo a diversos usos y condiciones y que, en consecuencia, se desea abarcar tales modificaciones dentro del invento en la medida en que se contengan dentro del alcance de las reivindicaciones que siguen.

= . =





13
251282

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana No 12 028, del 6 de Agosto de 1.958:

5. 1. Mejoras en el procedimiento para la producción de películas a base de polímeros sintéticos de elevado peso molecular, así como artículos manufacturados similares, dotados de excelentes propiedades ópticas y mecánicas, por extrusión fundida y estiramiento de polímeros sintéticos de alto peso molecular, c a r a c t e r i z a d o por el hecho de que abarca
10. los pasos de 1) extruir un polímero de propileno dotado de un contenido de más de 70% de polipropileno isotáctico, a temperatura entre 200°C y 350°C, para producir una película de más de 100 micras de espesor, 2) enfriar rápidamente dicha película a una temperatura no superior a 90°C, 3) estirar la película
15. enfriada en una primera dirección, con una relación de estiramiento total entre 1:2 y 1:16, 4) estirar la película en una segunda dirección perpendicular a la dirección empleada en el paso 3) y con una relación de estiramiento total entre 1:3 y 1:20 y una temperatura entre 50°C y 170°C.
20. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la relación de estiramiento del paso 3) se halla entre 1:3,5 y 1:9.
25. 3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la relación de estiramiento del paso 4) se halla entre 1:5 y 1:12.

25 1282



4. Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas por el hecho de que la relación de estiramiento del paso 4) se halla entre 1:5 y 1:12.
5. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas por el hecho de que la temperatura de estiramiento del paso 4) se halla entre 100° y 140°C.
6. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que el estiramiento del paso 3) se lleva a cabo en dirección longitudinal.
10. 7. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de que el estiramiento del paso 3) se lleva a cabo en dirección longitudinal.
15. 8. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de efectuarse el paso 3) a una temperatura entre 50° y 170°C.
9. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas por el hecho de efectuarse el paso 3) a una temperatura entre 100° y 140°C.
20. 10. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de someter la película estirada que sale del paso 4) a un tratamiento de estabilización térmica en que se mantiene la película a temperatura entre 50° y 150°C mientras se la somete a tensión tanto longitudinal como transversal, de modo que se evite el encogimiento.
25. 11. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que comprende los pasos de 1) extruir un polímero de propileno provisto de un contenido de polipropileno isotáctico superior a 70%, a temperatura entre 200 y 350°C, para producir una película de más de 100 micras de espesor,
30. 2) enfriar rápidamente dicha película a una temperatura no su-

25 1282



5. perior a 90°C, 3) estirar dicha película enfriada en una primera dirección, con una relación de estiramiento entre 1:2 y 1:16, 4) calentar previamente dicha película estirada por primera vez a una temperatura entre 50° y 170°C, 5) estirar dicha película, estirada en la primera dirección, en una segunda dirección perpendicular a la primera dirección y con una relación de estiramiento entre 1:3 y 1:20 y una temperatura entre 50° y 170°C.
10. 12. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que uno de los pasos de estiramiento, por lo menos, se efectúa en etapas incrementales.
15. 13. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que los pasos 3) y 4) se llevan a cabo en etapas incrementales y de que las etapas incrementales alternan en sucesión.
20. 14. Mejoras en el procedimiento para la producción de películas a base de polímeros sintéticos de elevado peso molecular.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de agosto de 1.959.

MONTECATINI SOCIETÁ GENERALE PER L'INDUSTRIA
MINERARIA E CHIMICA, y

25. KARL ZIEGLER,

p. a.

tr: sb
R/.ag.