



255582

255582

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

a favor de:

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

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LOS CHOQUES DE HOJAS ESTIRADAS EN TODOS LOS SENTIDOS DE MATERIAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS".

Memoria descriptiva

Se conocen numerosos procedimientos para la fabricación de hojas de materias sintéticas termoplásticas con los cuales las hojas fabricadas poseen las mismas características mecánicas que el material inicial. Tales procedimientos son, por ejemplo, los de calandrado, soplado y extrusión.

5

Mediante procedimientos que aprovechan el hecho conocido de que el material inicial puede ser mejorado por estiramiento en dos sentidos verticales el uno con respecto al otro, se obtienen hojas de una resistencia algo superior a la del material inicial. Este estiramiento provoca únicamente una tensión

10

5582



de las macromoléculas, porque sólo pueden alcanzarse valores de estiramiento del 50 - 100%.

15 Por la Patente belga 553.096 se conoce además un procedimiento para el estiramiento en todo sentido de materias sintéticas termoplásticas por el cual se obtienen hojas de nuevo tipo y de un valor muy particularmente elevado. Según el mismo, se ensanchan mediante presión interior tubos de dichas materias a temperaturas inferiores al punto de fusión de cristalitas y respectivamente del punto de ablandamiento del material del
20 tubo de forma que se obtiene una dilatación esférica, estirando hasta obtener la hoja tubular deseada y partiendo de la transición posterior hemisférica entre el tubo y la bola, mediante una dilatación hemisférica continua del entero tubo. En este procedimiento, el grado de estiramiento es considerablemente
25 superior, porque a estas temperaturas se verifica no sólo una distensión de las moléculas de la cadena, sino también su transposición y enderezamiento. La proporción de estiramiento superficial es aquí del 1 : 8,3 hasta 1 : 250, de lo cual pueden obtenerse por cálculo la relación de estiramiento lineal
30 en $1 : \sqrt{8,3}$ hasta $1 : \sqrt{250} = 1 : 2,9$ hasta $1 : 15,8$. Esto significa que esta hoja es estirada en todo sentido en un 190 hasta 1480%.

35 El modo de fabricación es, por tanto, de importancia decisiva para las características de las hojas. Empleando el ejemplo del polietileno de baja presión, se van a explicar más detalladamente las diferencias que existen: Una hoja sin estirar, en el ensayo de rotura de un solo eje, a una velocidad de rotura de 50 mm/min., tiene una resistencia a la rotura de 200-250 kg/cm² y un alargamiento de rotura de aproximadamente el 1000%.
40 Mediante el estiramiento en dos sentidos recíprocamente verticales, la resistencia a la rotura puede ser elevada en un 100 -

255582



150% como máximo, disminuyendo el estiramiento de rotura. El es-
tiramiento en todo sentido según el procedimiento de la Patente
belga 553.096 provoca un aumento de resistencia que crece con el
45 grado de estiramiento, de modo que pueden alcanzarse valores de
resistencia de hasta 3000 kilos/cm². Sin embargo, este aumento
de la resistencia implica una fuerte disminución del estiramien-
to de rotura; así, una hoja de una resistencia a la rotura de
1100 kg/cm² tenía un alargamiento de rotura del 88% solamente,
50 mientras que una hoja sometida a un mayor estiramiento y de una
resistencia a la rotura de 2000 kg/cm² tenía un alargamiento de
rotura de tan sólo el 28%.

A pesar de la gran difusión del ensayo de tracción, se ha
comprobado que para juzgar las hojas no es suficiente considerar
55 únicamente los valores del examen de un solo eje, con una velo-
cidad de ensayo relativamente pequeña. En muchos casos, las so-
licitaciones que se presentan en la práctica son dinámicas (cho-
ques), es decir que se verifican a velocidades de 10, 100 o más
veces superiores a las del ensayo de rotura. Además, no se pro-
ducen según un solo eje, sino que actúan a modo de superficie so-
60 bre el material. Así, por ejemplo, la envoltura exterior de una
bolsa constituida por una hoja es solicitada a modo de golpe y
de superficie por su contenido al chocar después de una caída.

Para el ensayo de las propiedades dinámicas de las hojas no
se ha establecido todavía como norma procedimiento alguno de en-
65 sayo. Imitando las solicitaciones que se producen en la práctica,
se creó el llamado "ensayo de caída de bolsa", muy difundido pa-
ra el examen de hojas de envolver. Según dicho ensayo, se hacen
con el material que se quiere examinar bolsas de dimensiones
70 definidas, que se llenan de una determinada cantidad de bolas
metálicas y que luego se dejan caer. Después, con una altura de
caída previamente fijada, se comprueba el número de caídas que

255582



se han resistido, o se determina la altura mínima con la cual la mitad de las bolsas ha resistido sin dano 10 caídas.

75 Para completar este ensayo convencional, hay un nuevo procedimiento es decir el empleo del "ensayador de hojas" que proporciona valores susceptibles de interpretación física. Según este procedimiento, se dejan caer hojas montadas en forma de membrana sobre una cabeza de medición y se rompen con sollicitación a modo de superficie. El sistema de medición creado para ello permite registrar con medios electrónicos, durante el fenómeno de rotura que dura sólo unas milésimas de segundo, un diagrama "fuerza - deformación" completo de la hoja hasta la rotura de la misma. La Fig. 1 muestra dicho diagrama. En él pueden leerse como valores físicos la fuerza de choque F y la deformación Δs , así como 85 determinarse por medios planimétricos la energía E_R necesaria para la destrucción.

Para el ejemplo del polietileno de baja presión, se obtienen los siguientes valores como medida para juzgar las características dinámicas: En el ensayo de caída de bolsa, con material 90 normal (sin estirar), menos de la mitad de las bolsas fabricadas con una hoja de un espesor de 100μ resiste una caída desde una altura de 0,5 m, mientras que en caso de bolsas de un material estirado en todos los sentidos, de un espesor de sólo 30μ , la 95 mitad de cuando menos resiste una caída desde una altura 1,0 metro.

Este gran mejora del material estirado en todos los sentidos, en comparación con el material normal, se revela también en los resultados de ensayos realizados con el ensayador de hojas mencionado anteriormente: La fuerza de choque sube de 5 kg 100 a 40-45 kg, la deformación sube de 10 mm a 14-16 mm y la energía

255582



necesaria para la destrucción sube de 2,5 cmkg a 20-25 cmkg.

Debido a su modo de fabricación, la hoja estirada en todos los sentidos revela un elevado grado de orientación molecular fijado por enfriamiento. Si se exponen dichas hojas a una acción térmica a temperaturas inferiores al punto de fusión de sus cristalitas, era de esperar que, al aumentar la temperatura, las tensiones internas pudiesen manifestarse cada vez más. Esto significa que el estado de estiramiento se deshace cada vez más y que la hoja, bajo la acción de las tensiones que se liberan, se contrae (encoge). El ensayo de tracción tiene entonces que probar que la resistencia a la rotura vuelve a disminuir y que el alargamiento de rotura aumenta. Los ensayos realizados han confirmado estas consideraciones. Las Figs. 2 y 3 muestran, para algunas hojas de polietileno de baja presión de distinto grado de estiramiento (punto de fusión de cristalitas a 125 - 127° C), la influencia del tratamiento térmico (temple) sobre la resistencia a la rotura σ y el alargamiento de rotura δ . Con ello queda demostrada la opinión, admitida en el mundo de los especialistas, de que un temple y el encogimiento con él relacionado vuelven a anular la modificación de las características obtenida mediante un estiramiento. Como a temperaturas de 120° C el encogimiento es del 10 - 25%, la hoja, con el correspondiente aumento de espesor, se conserva como tal. Sólo un calentamiento hasta el punto de fusión de las cristalitas o más allá del mismo conduce muy rápidamente a una completa descomposición de la orientación de las moléculas, es decir que la hoja se encoge formando una bola de material.

Lo mismo se supuso en general también para las características dinámicas: cuando un estiramiento en todos los sentidos, es

255582



decir una orientación en todos los sentidos de las moléculas, provoca un aumento de la resistencia y de la tenacidad a los choques, así como un más alto número de caídas de bolsa, entonces era de esperar de un temple una descomposición de la orientación.

135 Debido a esta descomposición, las características deberían entonces volver a desarrollarse en la dirección del material sin estirar, es decir que deberían volver a empeorar.

140 Ahora bien, se ha comprobado que las hojas estiradas en todos los sentidos (valores de estiramiento 190 - 1480%) de materias sintéticas termoplásticas, y preferiblemente de poliolefinas de baja presión, pueden ser mejoradas en lo que se refiere a su resistencia a los choques calentando durante corto tiempo las hojas a una temperatura que se encuentra a 1 - 50° C, y preferiblemente a 2 - 20° C debajo del punto de fusión de cristalitas y respectivamente del punto de ablandamiento del material de la

145 hoja, y encogiéndolas en una medida que depende de la temperatura elegida. Una tal mejora de las características dinámicas no podía esperarse a base de los hechos conocidos, descritos anteriormente. Mediante el temple según la invención de las hojas

150 estiradas en todos los sentidos, se obtiene un material cuya resistencia a los choques no baja, o no baja de forma digna de mención, hasta el límite superior de temperatura que se ha mencionado. De manera muy sorprendente, la deformación sigue aumentando

155 ulteriormente en manera considerable. Esto es particularmente importante por cuanto la deformación de un material es decisiva para su comportamiento en los choques.

160 Las temperaturas empleadas para el temple, según la invención, de la hoja pueden llegar en su punta hasta algunos grados solamente por debajo del punto de fusión de cristalitas, es decir que la hoja tiene que alcanzar a lo sumo una temperatura que

255589



165

se encuentra todavía de 1 a 20° C, por debajo del punto de fusión de cristalitas del material. Por ejemplo, en el caso de un polietileno de baja presión, cuyo punto de fusión de cristalitas se encuentra a 125 - 127° C, la temperatura más favorable para el temple según la invención es de unos 115 - 120° C.

170

El temple de la hoja se verifica convenientemente en un baño de líquido, por ejemplo glicol, porque entonces el calentamiento en toda la masa se verifica muy rápidamente. El temple puede naturalmente realizarse de cualquier otro modo posible, por ejemplo mediante aire caliente u otros gases, o por contacto con placas calientes, por calor de irradiación y/o calor de inducción. En el caso del temple por un gas caliente, hay que aceptar un más largo tiempo de permanencia en comparación con el temple mediante un líquido, debido a la peor transmisión de calor entre el gas y la hoja. Para obtener más cortos tiempos de permanencia en el caso del temple con un gas, puede hacerse que el gas empleado tenga una temperatura superior al límite indicado anteriormente. Es decisivo para el tiempo de permanencia el que la temperatura de la hoja no supere el mencionado límite superior de temperatura.

175

180

185

190

La duración del temple tiene que ser suficiente para asegurar el completo calentamiento de toda la masa de la hoja a la temperatura deseada. En el caso del empleo de un baño de líquido, basta dejar en el baño la hoja unos 1 - 40 segundos, según su espesor. De acuerdo con la temperatura empleada, se produce una determinada medida de temple (encogimiento) que no es aumentada sensiblemente por más largos tiempos de permanencia en el baño (por ejemplo, hasta 3000 segundos). En el caso del temple en un gas, es mayor el tiempo mínimo necesario de permanencia, como se explicó ya anteriormente.

255582



Los materiales de hojas que son de considerar para el tratamiento según la invención son todos aquellos susceptibles de un estiramiento en todos los sentidos. Entre ellos se cuentan ante todo las poliolefinas, especialmente el polietileno, polipropileno, polibutileno y polímeros de olefinas superiores, como penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, metilpentenos, dimetilpentenos. Entre estos, son particularmente adecuados aquellos polímeros que se obtienen por un procedimiento de baja presión, por ejemplo empleando los llamados catalizadores de Ziegler, como se describen en las Patentes belgas 533 362, 534 792, 534 888 y 540 459 y en numerosas otras publicaciones. Además, son adecuadas para el procedimiento de tratamiento según la invención unas hojas de polímeros de fluorolefinas, como polimerizados de tetrafluoretileno, cloro-fluoretileno, cloruro de vinilideno; además las hojas de poliamidas, los compuestos de polivinilo como cloruro de polivinilo, acrilonitrilo o ésteres del ácido acrílico. Naturalmente, pueden también considerarse hojas de copolímeros de varios de los mencionados monómeros o mezclas (blends) de distintos polímeros como materias para las hojas destinadas a ser tratadas según la invención.

Naturalmente, el espesor de las hojas no tiene influencia alguna sobre el efecto de la invención. Por tanto, pueden someterse al procedimiento hojas de un espesor cualquiera. Sin embargo, el espesor de la hoja para tratar no es convenientemente superior a 600μ , porque hojas de mayores espesores no son tan bien adecuadas para la mayoría de los fines de empleo, por razones que nada tienen que ver con el presente procedimiento. El espesor de las hojas debería ser convenientemente de unas 5 - 300 μ .



255582

220

Ejemplo 1

Se templan durante 30 segundos en un baño de glicol, a distintas temperaturas, hojas estiradas en todos los sentidos de polietileno de baja presión, de un espesor de 28 - 40 μ . Un ensayo de las hojas así tratadas en lo referente a su deformación (ΔS) y a la energía de rotura (E_R) mediante el "ensayador de hojas" anteriormente mencionado proporcionó los resultados que pueden verse por las curvas de las Fig. 4 y 5.

225

230

De acuerdo con la mayor importancia de la tenacidad a los choques, el ensayo de la caída de bolsa demuestra que el material templado resiste hasta 7 veces más caídas que el material inicial sin templar.

Ejemplo 2

Una hoja de polipropileno estirada en todos los sentidos, de un espesor medio de 38 μ , fué templada en un baño de glicol, durante 30 segundos, a 140 \pm C. En dicha hoja se midieron los valores siguientes:

235

240

	<u>Sin templar</u>	<u>Templada</u>
Resistencia a la rotura (Kg/cm ²)	Long. 1476 transversal 1667	Longitudinal 1437 transversal 1408
Alargamiento de rotura (%)	Longitudinal 58,9 transversal 33,5	Longitudinal 72 transversal 69
Deformación (mm)	18,1	24,2
Energía de rotura (cmkg)	42,0	59,6

245

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 11 de Febrero de 1959, bajo el número F 27 690 X/39 a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4 º del Convenio de la Unión.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1). Procedimiento para mejorar hojas estiradas en todos los senti

255582



250 dos de materias sintéticas termoplásticas macromoleculares, en lo que concierne su resistencia a los choques, caracterizado por el hecho de que las hojas son calentadas durante corto tiempo a una temperatura que se encuentra a 1 - 50º C, y preferiblemente 2 - 20º C, debajo del punto de fusión de cristalitas y respectivamente del punto de ablandamiento del material de la hoja, y encogidas en una medida que depende de la temperatura elegida.

2) Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por calentarse hojas de poliolefinas de baja presión.

260 3) Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por calentarse hojas de polietileno de baja presión.

4) Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por calentarse hojas de polipropileno,

265 5) Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de calentarse las hojas, durante 1 - 40 segundos, a una temperatura que se encuentra a 1 - 50º C por debajo del punto de fusión de las cristalitas.

270 6) Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por el hecho de que el calentamiento de las hojas se verifica en un baño de líquido.

7) Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), y 5) y 6), caracterizado por calentarse hojas de polietileno de baja presión a una temperatura de 115 - 120º C.

275 8). PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LOS CHOQUES DE HOJAS ESTIRADAS EN TODOS LOS SENTIDOS DE MATERIAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS.

Esta Memoria consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

255582

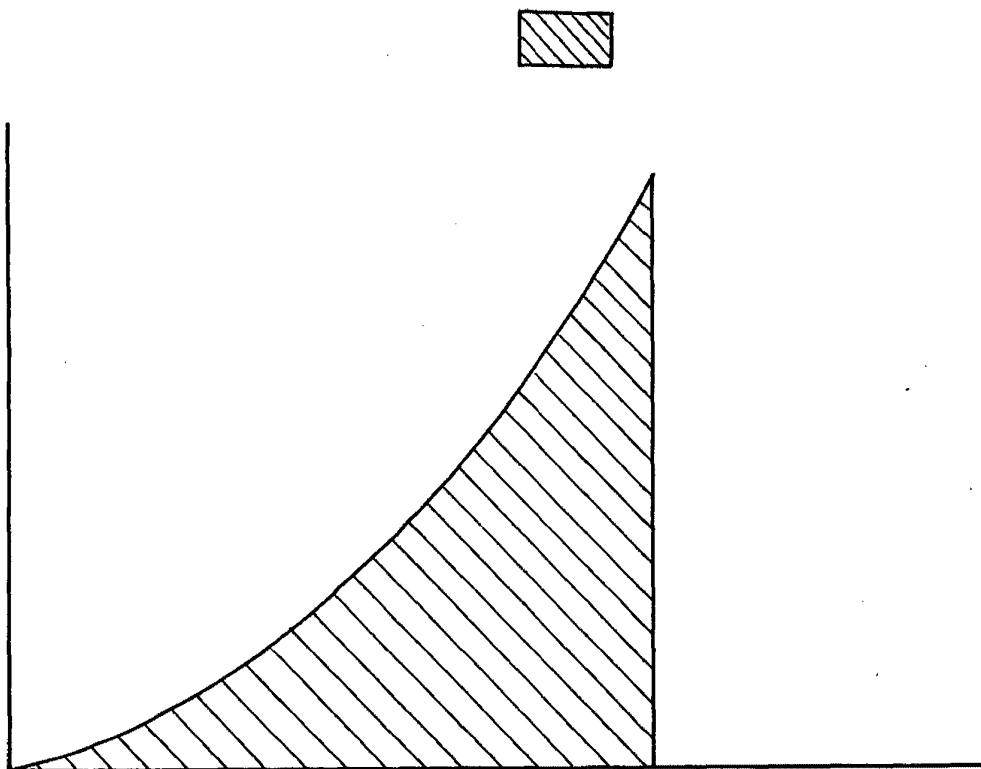


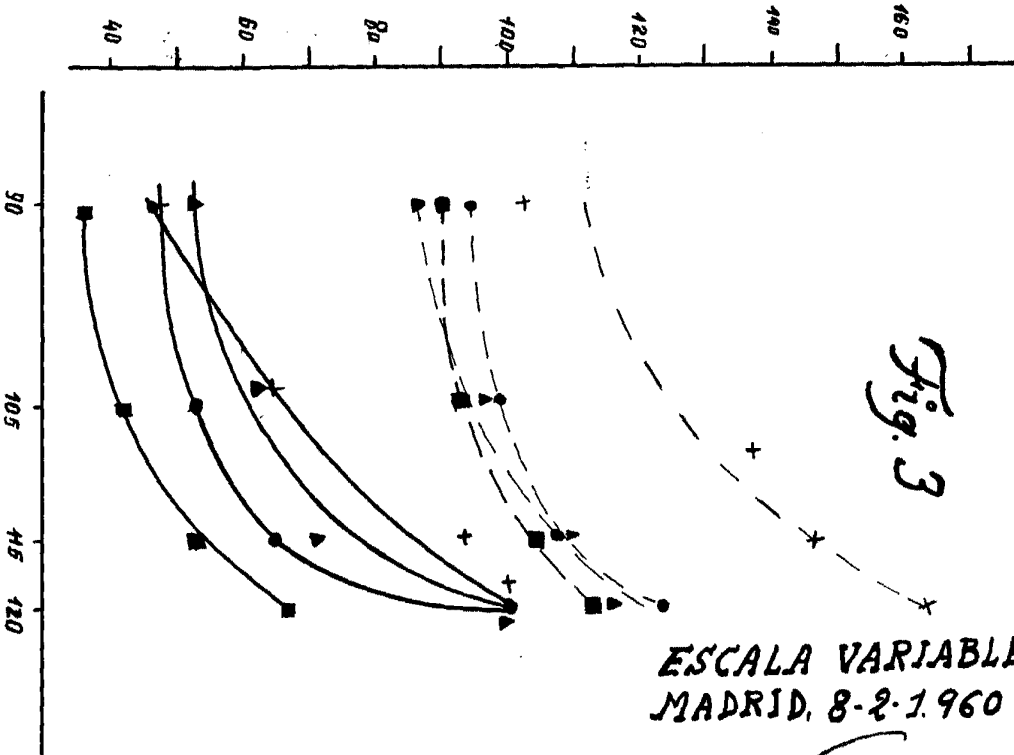
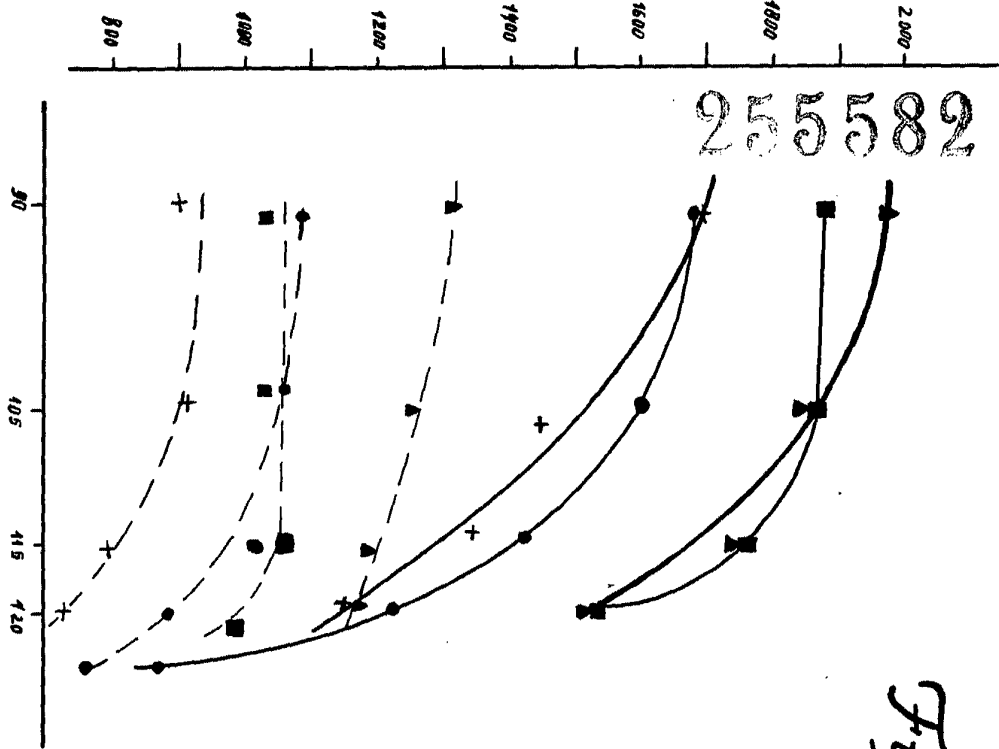
Figura 1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 8-2-1960

bauer



255582



255582



Fig. 4

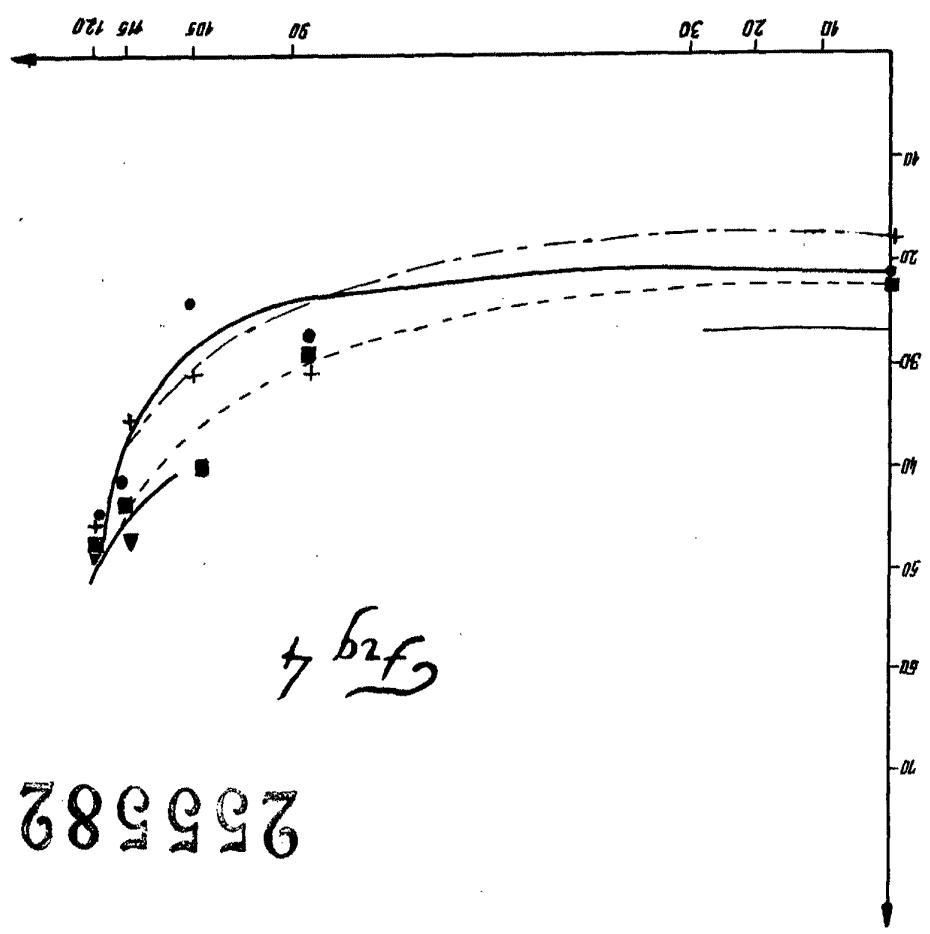
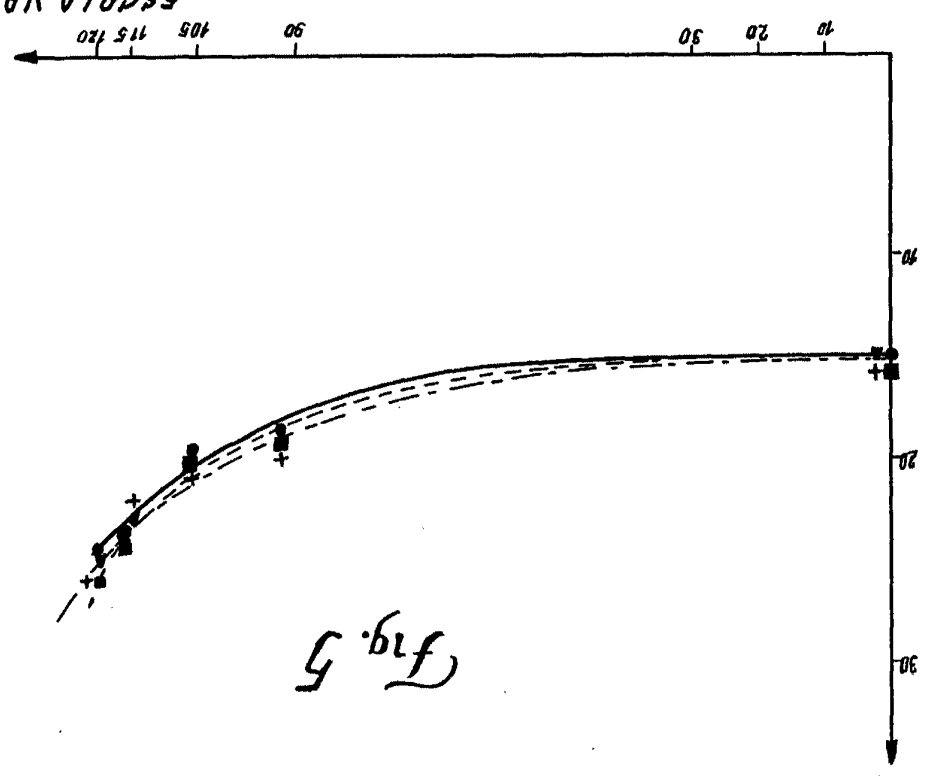


Fig. 5



ESCALA VARIABLE
MADRID, 8-2-1960