



271139

C E R T I F I C A D O D E A D I C I O N

a favor de:

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

"PERFECCIONAMIENTOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NÚM. 232.114" POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS Y LAMINAS DE MATERIAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS MACROMOLECULARES".

- - - - -
Memoria descriptiva

En la Memoria de la Patente nº 232.114 se describe un procedimiento por el cual se obtienen hojas y láminas de materias sintéticas termoplásticas macromoleculares ensanchando por presión interior y estiramiento en todos los sentidos, a modo de 5 bola, tubos de dichas materias sintéticas, y obteniendo una hoja y lámina tubular partiendo de la transición trasera de forma hemisférica entre tubo y bola, mediante dilatación hemisférica en la misma medida del entero tubo. La condición preliminar esencial para la obtención de la dilatación esférica que provoca

1139



10 un estiramiento en todos los sentidos es la de que el tubo para
dilatarse tenga una temperatura que se encuentre entre el punto de
fusión de cristalitas, y respectivamente el punto de ablandamient
to del material del tubo, y una temperatura inferior en 60° a dich
o punto. Según este procedimiento, es posible producir hojas y
15 láminas de espesores de unos 0,3 - 0,01 mm y con valores de resist
tencia desde algunos cientos de kg/cm² hasta unos 3000 kg/cm² en
todos los sentidos. La resistencia alcanzada en cada caso determ
minado depende de la temperatura a la cual se realiza el estiram
miento y del grado de la dilatación.

20 Se ha comprobado que, de acuerdo con dicha dependencia, pued
den obtenerse hojas cuyos valores de resistencia se encuentren
entre los de una hoja y lámina sin estirar y los de las hojas y
láminas obtenidas según la Patente n° 232.114 y que por tanto pon
seen una mayor capacidad de alargamiento, y respectivamente tenaci
25 dad, si se vela porque el material tenga durante la entera oper
ración de dilatación una temperatura que se encuentre en inmediat
ta proximidad del punto de fusión de las cristalitas, o la temper
ratura del punto de fusión de las cristalitas. El exacto mantenim
miento de este campo de temperatura durante la entera operación
30 de estiramiento, presenta, sin embargo, dificultades.

Ahora bien, se ha comprobado que pueden obtenerse hojas y
láminas de mayor resistencia y mayor tenacidad ejecutando la dilat
tación por el procedimiento de la patente n° 232.114 pero velando
por que sólo una parte concéntrica de la sección transversal del
tubo se encuentre, al empezar la dilatación, a una temperatura
35 comprendida entre el punto de fusión de cristalitas y otra infer
rior a la misma en 60° C, encontrándose al propio tiempo otra
parte concéntrica de la sección transversal del tubo a una temper
ratura superior al punto de fusión de cristalitas. Esta última part



21139

40 te mencionada de la sección transversal del tubo puede también
tener una temperatura próxima al punto de fusión de cristalitas,
o incluso inferior a dicho punto de fusión de cristalitas. En es
te caso, sin embargo, es necesario que esta parte de la sección
transversal del tubo no cristalice, sino que se encuentre en esta
45 do de fusión.

Para crear en el material del tubo las condiciones de tempera
tura necesarias para la dilatación según la invención, puede por
ejemplo conducirse el tubo para dilatar por un baño de temple, co
mo se describe en la Patente principal. Inmediatamente antes de
50 empezar la dilatación puede - por ejemplo haciéndose pasar el tu
bo por un baño adicional de más alta temperatura o mediante sopla
do del tubo que sale del baño de temple con un gas caliente o ro
ciado con un líquido caliente, o mediante calentamiento por irra
diación, o de otro modo - llevarse la pared exterior a una tempe
55 ratura superior al punto de fusión de cristalitas. Naturalmente,
mediante medidas análogas, puede llevarse también la pared inte
rior del tubo a una elevada temperatura.

La temperatura del medio de calentamiento que sirve para ca
lentar una parte de la sección transversal del tubo a más del pun
to de fusión de cristalitas y respectivamente del punto de ablan
60 damiento, así como la duración de la acción de dicho medio de ca
lentamiento, depende del espesor del tubo y de las propiedades
que se quieren obtener en la hoja para fabricar. Cuando se emplea
un baño líquido, la temperatura de éste será de cuando menos 50
65 C. más alta que el punto de fusión de cristalita y respectivamen
te del punto de ablandamiento del material del tubo, y por tanto,
al elaborarse un tubo de polietileno de baja presión, será de
cuando menos 1300 C. aproximadamente. El límite superior admisible
de temperatura de un tal baño de calentamiento depende sólo del
70 punto de ebullición del líquido del baño de calentamiento y de la
estabilidad térmica del material del tubo. Por razones de econo



71139

mía, no se superará en general una temperatura superior en unos 60° a la del punto de fusión de cristalitas y respectivamente del punto de ablandamiento del material del tubo. En casos espe-
75 ciales, por ejemplo en instalaciones continuas que trabajen con gran rapidez, pueden emplearse también más elevadas temperaturas de baño. Si, para calentar una parte de la sección del tubo se emplea gas, por ejemplo aire caliente, rigen para el mismo aproxima-
80 damente los mismos límites de temperatura. Debido a la pequeña capacidad térmica de los gases, se puede sin embargo superar sin preocuparse el límite superior y utilizar para el soplado, por ejemplo, aire de 300° C y más.

El tiempo de permanencia del tubo en el dispositivo de ca-
lentamiento utilizado para este calentamiento ulterior depende,
85 naturalmente, de su temperatura y también de las propiedades que se quieran obtener de las hojas y láminas para fabricar. El tiempo de permanencia es tanto mayor cuanto menor es la temperatura de la instalación de calentamiento. Además, es tanto más grande cuanto más grande es la tenacidad de la hoja y lámina que se quie-
90 re obtener. En general, bastarán tiempos de permanencia de algunos segundos (por ejemplo, 5 segundos) hasta algunos minutos (aprox. 20 minutos), aunque dichos tiempos de permanencia pueden ser muy superiores o muy inferiores en casos especiales.

Otro ejemplo que muestra como puede alcanzarse, dentro de
95 la sección del tubo, la distribución de temperatura según la invención, es el de enfriar por fuera un tubo que sale de un dispositivo de extrusión a una temperatura superior a la del punto de fusión y respectivamente de ablandamiento del plástico, por ejemplo 200° - de modo que las partes exteriores de la sección
100 del tubo resulten enfriadas a una temperatura comprendida entre el punto de fusión de cristalitas, y respectivamente el punto de

271139



ablamiento, y una temperatura inferior en 60º, conservando las partes interiores una temperatura superior al punto de fusión de cristalitas y respectivamente al punto de ablandamiento - y de dilatar el tubo en este estado.

Las medidas restantes del procedimiento pueden ser ejecutadas como en el procedimiento de la Patente principal.

El procedimiento según la invención puede ser ejecutado con todas aquellas materias sintéticas termoplásticas que revelan el fenómeno de la "formación de cuello", como se describe en la Patente 232.114. Pertenecen a ellas, por ejemplo, el cloruro de polivinilo, los polifluoretílenos y las poliolefinas, como el polietileno, el polipropileno y los polímeros de olefinas superiores. Naturalmente, el procedimiento es posible también para copolímeros de monómeros que sirven de base para la obtención de los plásticos mencionados y/u otros monómeros, siempre que estos polímeros posean la propiedad de la "formación de cuello". El procedimiento es particularmente ventajoso para el tratamiento de poliolefinas de baja presión, por ejemplo aquellas que se obtienen por polimerización de olefinas, en condiciones de baja presión y baja temperatura, mediante sistemas de catalizador que se han dado a conocer con el nombre de "catalizadores de Ziegler".

A veces, puede ser conveniente seguir estirando ulteriormente a más bajas temperaturas las hojas y láminas obtenidas según la invención y estiradas en todos los sentidos.

Las hojas obtenidas por el procedimiento de la invención poseen, según las condiciones de fabricación elegidas, resistencias de aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 200 kg/cm² y valores correspondientes de estiramiento desde aproximadamente 50 hasta varios cientos, por ejemplo 500%. Variando la distribución de la temperatura dentro de la sección transversal del tubo, que puede



135 obtenerse por ejemplo regulando la temperatura del baño o la velocidad de avance del tubo en los baños de temple, o mediante una correspondiente regulación de otros dispositivos de temple eventualmente empleados, es posible regular como se quiera los valores de resistencia y de estiramiento de las hojas y láminas obtenidas.

Ejemplo comparativo 1

140 Se obtiene, por el conocido procedimiento de soplado de hojas y láminas, una hoja y lámina de polietileno de baja presión. Con un dispositivo de extrusión corriente del comercio, provisto de una tobera anular de un diámetro de 60 mm y de una anchura de ranura de 0,5 mm, se produce por extrusión un tubo flexible. Este tubo, que sale de la tobera anular a una temperatura de 145 210° C, es dilatado inmediatamente después de su salida de la tobera anular, por presión interior, hasta un diámetro triple (180 mm) y extraído al propio tiempo mediante un dispositivo de extracción. La dilatación se verifica en estado de fusión y tiene el fin de reducir el espesor de la pared del tubo flexi-
150 ble extruso, de modo que del tubo flexible, de paredes relativamente gruesas, se obtiene una hoja delgada. Una vez realizada la dilatación, el tubo flexible acabado se enfría y se solidifica (cristaliza).

155 La hoja y lámina tiene un límite de estiramiento de 220 a 250 kg/cm² (curvas 1 de la figura). Al ser solicitada en sentido longitudinal, la hoja y lámina se estira casi uniformemente y aproximadamente sin estrechamiento local en varias 100%; por el contrario, se estrecha mucho, localmente, al ser solicitada en sentido transversal después de superar el límite de estira-
160 miento (formación de cuello) y se rompe entonces fácilmente, especialmente en caso de una solidificación rápida y repentina (véase la caída de la curva σ - ϵ 1). Este fenómeno es un gran in



20139

165 conveniente de la hoja y lámina soplada corriente del comercio de polietileno de baja presión. El distinto comportamiento de la hoja y lámina en sentido longitudinal y transversal es de atribuir a la orientación de corriente presente en el sentido longitudinal del tubo de salida, que se origina en la prensa durante la fabricación del tubo mismo.

Ejemplo comparativo 2

170 Se fabrica una hoja y lámina de polietileno de baja presión por el procedimiento de la patente nº 232,114, según el cual se ejecuta la dilatación por debajo del punto de fusión de cristalitas. El punto de fusión de cristalitas del material empleado se encuentra a 128º C. Se emplea un tubo de salida de un diámetro exterior de 32 mm y un espesor de pared de 2 mm. Se hace pasar este tubo por un baño de temple de líquido, donde se calienta a una temperatura de 125º C.

175 Inmediatamente después de su salida del baño de temple, se dilata sucesivamente en forma de media esfera el tubo hasta obtener un tubo flexible de un diámetro de 300 mm (relación 1:10). Esta dilatación en forma de media esfera, realizada debajo del punto de fusión de cristalitas, surte como efecto un gran aumento de resistencia.

185 Una hoja y lámina así obtenida tiene una resistencia de aproximadamente 1.800 kg/cm² (transversalmente) y respectivamente unos 1.500 kg/cm² (longitudinalmente) y valores de alargamiento de un 20 - 40% (curvas 6 de la figura). Si se calienta el tubo de salida a 127º C y luego se dilata de la manera descrita, se obtienen hojas y láminas de una resistencia algo inferior (por ejemplo 1000 - 1500 kg/cm²), pero de un alargamiento algo superior (por ejemplo 30 - 60%).

Ejemplo 1

190 Se dilata un tubo de la manera descrita en el Ejemplo comparativo 2, pero, adicionalmente a las medidas allí descritas, se



195 sopla interior y/o exteriormente la esfera con aire caliente (por ejemplo 130° C). Las hojas y láminas así obtenidas poseen una resistencia de 800 - 1100 kg/cm² y un alargamiento del 50 - 80% (curva 5 de la figura).

Ejemplo 2

200 Se calienta exteriormente en un baño de temple en glicol de 126° C, durante 5 minutos, un tubo de polietileno de baja presión, de un punto de fusión de cristalitas de 127° C, de un diámetro exterior de 32 mm, de un espesor de pared 2 mm, y a continuación es calentado, también exteriormente, en un baño de glicol de 170° C, durante 30 segundos, y luego es soplado en forma de esfera hasta obtener un tubo flexible de 300 mm de diámetro. La hoja tiene un espesor de aproximadamente 20 μ ; el límite de estiramiento es de 330 kg/cm² en el sentido de la circunferencia y de 270 kg/cm² en sentido longitudinal y el alargamiento de rotura, en todos los sentidos, es de varios %. Unas muestras del material de la hoja, sometidas a tracción, no se estrechan localmente, o lo hacen solo en medida insignificante, y la curva σ - ϵ , después de superar el límite de estiramiento, tiene sólo una pequeña caída, extendiéndose casi horizontalmente (curvas 2 de la figura). Tales hojas y láminas poseen, además de una buena dilatabilidad, una elevada resistencia a seguirse rompiendo.

Ejemplo 3

220 Un tubo de la clase descrita en el Ejemplo 2 es calentado exterior e interiormente en glicol de 126° C, durante 2 minutos y luego también por fuera y por dentro, durante 15 segundos, en glicol de 160° C, y a continuación dilatado como en el Ejemplo 2. Los resultados son análogos a los del Ejemplo 2 (correspondiendo a las curvas 2 de la figura).

Ejemplo 4

225 Un tubo del tipo descrito en el Ejemplo 2 es calentado interior y exteriormente, durante 1 minuto, en glicol de 140°, luego,



230 durante 1 minuto, en glicol de 126°C, y nuevamente, durante 20 segundos, en glicol de 140°C, y por fin soplado como en el Ejemplo 2. Los resultados son similares a los del Ejemplo 2 (curvas 2 de la figura).

235 En los Ejemplos 2 a 4, se empleó para el soplado aire de temperatura ambiente, aunque puede emplearse también aire caliente (por ejemplo de hasta 250°C), pudiéndose emplear entonces temperaturas de baño algo inferiores o un tiempo de permanencia en los baños algo inferior.

Ejemplo 5

240 Se calienta interior y exteriormente, durante 6 minutos, en glicol de 128°C, un tubo de polietileno de baja presión, de un punto de fusión de cristalitas de 128°C, diámetro exterior 32 mm x espesor de pared 3 mm, luego se calienta interior y exteriormente, durante 20 segundos, en glicol de 140°C y a continuación, se dilata con aire frío de temperatura ambiente en forma de esfera de 400 mm de diámetro. La hoja y lámina tiene un espesor de aproximadamente 20 μ ; el límite de estiramiento es de aproximadamente 400 kg/cm² en todos los sentidos, el estiramiento de rotura es de 100 a 150%, la curva σ - ϵ no revela caída alguna después de alcanzar el límite de estiramiento, sino que se extiende horizontalmente o sube ligeramente (curva 3 de la figura). Tales hojas y láminas, incluso sometidas a una sollicitación por choques, 250 revelan una dilatabilidad relativamente grande.

Ejemplo 6

255 Se obtiene en una prensa de extrusión con tornillo sin fin un tubo de polietileno de baja presión (punto de fusión de cristalitas 128°C), de un diámetro exterior de 50 mm y de un espesor de pared de 2 mm. El tubo que sale del dispositivo calibrador de la prensa es conducido con un dispositivo de extracción a un baño de temple y templado allí a 127°C. El tubo pasa luego por otro corto baño donde es calentado exteriormente durante 1 minuto



271139

260 más a 130º C, y, a su salida del baño, es soplado con aire de 140º C en forma de esfera de 500 mm de diámetro (espesor de pared aproximadamente 20 μ), soplándose al propio tiempo la zona de transición con aire de 140º C. La hoja así obtenida tiene un límite de estiramiento (no más marcado) de 400 a 500 kg/cm² (curvas 4 de la figura) y un valor de alargamiento de rotura de 70 a 100%.

265 Ejemplo 7

Se trabaja como en el Ejemplo 6, pero el segundo baño tiene una temperatura de 160º C. y es atravesado por el tubo en 30 segundos. La temperatura del aire durante la dilatación y el soplado es de unos 160º C. Se obtiene una hoja y lámina que muestra curvas ∇ - ∇ correspondientes a las curvas 3 de la figura.

270 Si se aumenta ulteriormente la temperatura del aire durante la dilatación y/o el soplado, por ejemplo hasta 200º C, entonces se obtienen hojas y láminas que poseen curvas ∇ - ∇ correspondientes a las curvas 2 de la figura.

275 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 13 de Octubre de 1960, bajo el número F 32 328 X/39a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES
=====

280 1). Perfeccionamientos en el objeto de la patente principal núm. 232.114 por: "Procedimiento para la fabricación de hojas y láminas de materias sintéticas termoplásticas macromoleculares" mediante una dilatación en forma de esfera, que provoca un estiramiento en todos los sentidos, de un tubo rígido o flexible y la sucesiva
285 dilatación hemisférica, que empieza por la transición hemisférica entre el tubo y la esfera, del entero tubo en la misma medida, según la Patente nº 232.114, caracterizado por el hecho de que,



139

260 durante la dilatación, una parte concéntrica de la sección transver
sal del tubo se encuentra a una temperatura comprendida entre el pun
to de fusión de cristalitas y respectivamente el punto de ablandamien
to del material del tubo y una temperatura inferior en 60º C, mien
tras que otra parte concéntrica de la sección transversal del tubo
se encuentra en estado de fusión a una temperatura superior al punto
265 de fusión de cristalitas, o inmediata al punto de fusión de cristali
tas o inmediatamente debajo del punto de fusión de cristalitas.

2). Perfeccionamiento según la reivindicación 1), caracterizado por
dilatarse tubos de polímero de olefina.

3). Perfeccionamiento según la reivindicación 2), caracterizado por
270 dilatarse tubos de polietileno.

4). Perfeccionamiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracteri
zado por enfriarse un tubo que sale de un dispositivo de extrusión,
en una parte de su sección, a una temperatura comprendida entre el
punto de fusión de cristalitas, y respectivamente el punto de ablan
275 damiento, y una temperatura inferior en 60º, y dilatarse a continua
ción.

5). PERFECCIONAMIENTOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº
232.114 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS Y LAMINAS
DE MATERIAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS MACROMOLECULARES".

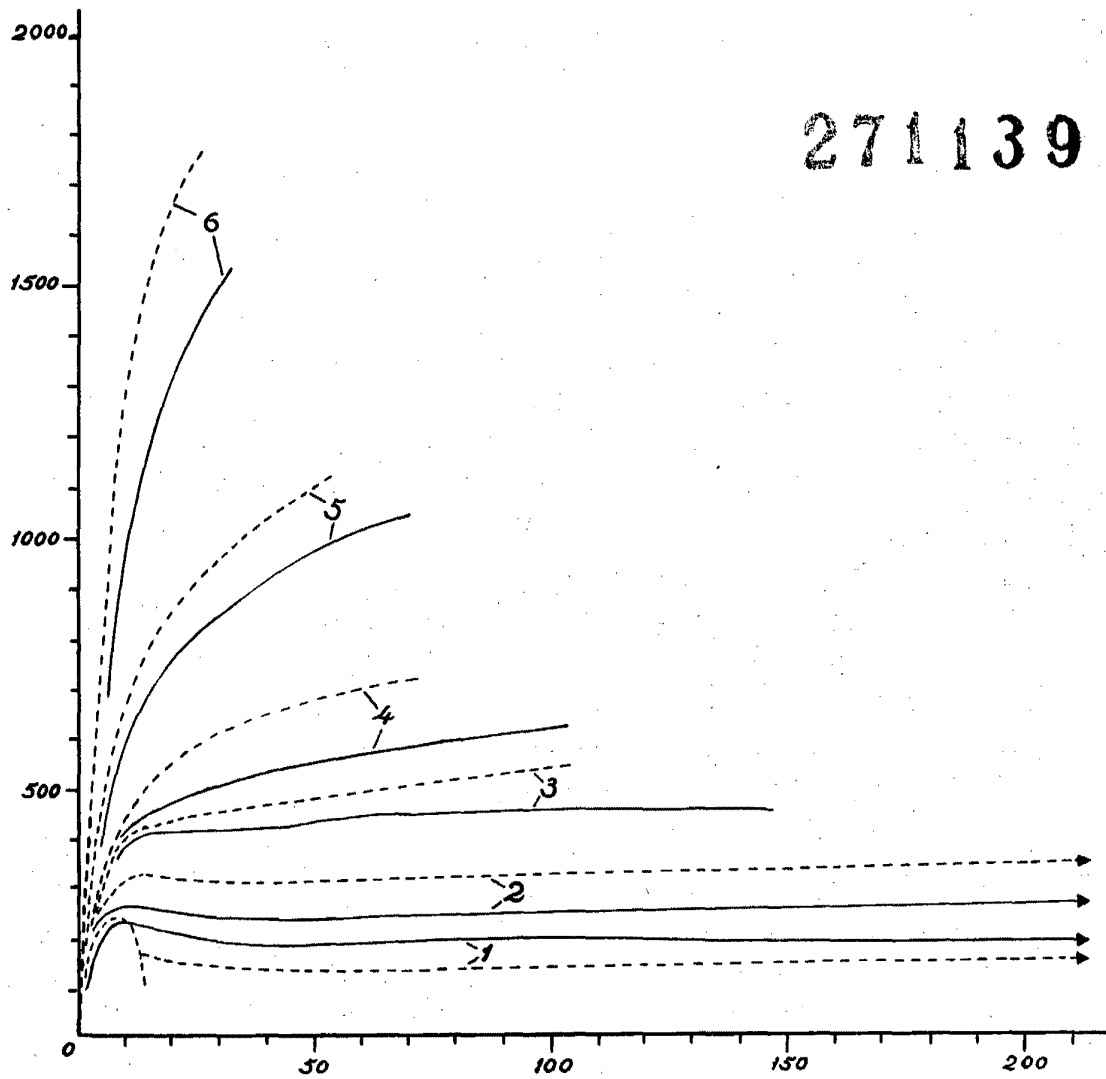
280 Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas
por un solo lado de sus caras.

Madrid, 11 de Octubre de 1.961

Baeza



271139



MADRID: 11 - Octubre - 1961

Baez

ESCALA VARIABLE.