



29 JUN 1962

278097

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
formulada el 8 de Junio de 1962, con el Núm. 278.097
en
E S P A Ñ A
por DIEZ años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POLIETILENO TRANSPARENTE"

Este invento se refiere a películas polímeras termo plásticas mejoradas y a un método para su producción. En un aspecto, se refiere a un método para mejorar la transparencia de una película producida a partir de un polímero, normalmente sólido, de una olefina.

5

Hasta ahora, se han preparado películas de polímeros sólidos de olefinas por varios métodos diferentes. Entre tales métodos figuran la colada de películas a partir de una solución del polímero en un disolvente adecuado, - la extrusión del polímero fundido a través de un pequeño

10

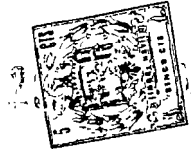
278097



5 orificio (denominado en esta técnica de la extrusión "extrusión a través de ranura de hilera"), y también la técnica de tubo soplado por la cual se extruye un tubo del polímero y luego se expande mediante aplicación de presión neumática al interior del tubo, de manera que se reduzca el espesor de pared del tubo hasta el tamaño deseado. De estos procedimientos, el método de ranura de hilera se ha utilizado mucho para la producción de películas delgadas a causa de que pueden conseguirse controles más rigurosos del espesor por este método que por los otros. Se ha encontrado también que es conveniente utilizar la técnica de extrusión de ranura de hilera cuando es necesario producir una longitud continua de película que esté libre de arrugas y de otras irregularidades superficiales tales como las que algunas veces se encuentran cuando se utiliza el método del tubo soplado. Se conoce ya en esta técnica la manera de extruir polietileno en estado fundido para formar una película y solidificar la película por enfriamiento con un líquido tal como agua. Sin embargo, este procedimiento se ha aplicado generalmente a polietilenos que tenían una densidad de 0,92 gramos por centímetro cúbico, aproximadamente, cuyos polietilenos se producen por polimerización de etileno a presiones muy altas, del orden de 1000 atmósferas y más, en presencia de catalizadores del tipo de oxígeno y peróxidos orgánicos. En procedimientos de extrusión que han venido utilizándose antes de ahora, se ha considerado, en general, ventajoso enfriar la película extruida a una temperatura relativamente baja, p.ej: del orden de 20° C. o menor.

30 Un objeto del presente invento es proporcionar un -

278097



procedimiento mejorado para la producción de película a -
partir de polietileno, especialmente de polietileno de al
ta densidad. Otro objeto del invento es aumentar la trans
parencia de la película de polietileno. Otro objeto es --
5 proporcionar película altamente transparente de polietile
no de gran densidad que tiene mucho brillo y un coeficien
te de fricción relativamente bajo. Otro objeto todavía es
preparar una película clara, enfriada, sin que disminuya
la densidad y sin que aumente la permeabilidad a los ga--
10 ses y vapores.

Se ha encontrado también que, cuando se extruye po-
lietileno y se enfría en un baño de agua, la película fre
cuentemente está estropeada por la presencia de manchas -
blancas y arañazos sobre la superficie. Se ha observado -
15 que este fenómeno ocurre incluso cuando se han aplicado -
al agua empleada en el baño de enfriamiento, los métodos
corrientes para rebajar su dureza. En algunos casos, los
depósitos blancos se han rascado de la superficie del po-
lietileno y se ha encontrado que contenían compuestos de
20 magnesio. Es conveniente evitar estas imperfecciones su-
perficiales sobre la película de polietileno.

Según esto, otro objeto del invento presente es pro
ducir una película termoplástica que tenga característi--
cas superficiales mejoradas. Otro objeto más todavía es -
25 eliminar los arañazos y otros defectos de la superficie -
de la película de polietileno de alta densidad.

De acuerdo con el presente invento, se proporciona
una película no bloqueante transparente de polietileno --
que tiene una densidad de 0,94, por lo menos.

30 El presente invento proporciona además un procedi--

278097 20



miento para producir una película de polietileno que incluye las operaciones de extruir polietileno en estado fundido y posteriormente enfriar la película extruída, que comprende extruir polietileno que tiene una densidad de 0,94 gramos por centímetro cúbico, por lo menos, a 20°C., y enfriar la película extruída a una temperatura comprendida entre 57,2 y 71,1°C., obteniendo así una película muy transparente.

El invento se basa en el descubrimiento de que hay una temperatura crítica a la que puede enfriarse la película de polietileno extruída para producir una película de transparencia máxima. Se ha encontrado que, cuando se enfría película de polietileno, que ha sido extruída en estado fundido, a una temperatura entre los límites de 57,2 y 71,1°C., la transparencia de la película resultante es notablemente mayor que la de una película que haya sido enfriada a una temperatura por encima o por debajo de estos límites. Preferiblemente, la temperatura de enfriamiento está comprendida entre los límites de 60 y 68,3°C.

Los materiales de partida preferidos para este invento se denominan, de una manera general, en esta técnica con el nombre de polietilenos de alta densidad. Esta denominación significa que la densidad del polietileno es, por lo menos, 0,94 gramos por centímetro cúbico. En general, la densidad oscila entre los límites de 0,94 y 0,98 y, frecuentemente, dentro de 0,95 y 0,97. El término "densidad", tal como se emplea en esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se refiere al peso por unidad de volumen (gramos por centímetro cúbico) del polietileno a

278097



20° C. Para una determinación exacta de la densidad, es -
conveniente que la muestra esté en equilibrio térmico y -
de fase. Para asegurar el equilibrio, es conveniente ca--
lentar la muestra a una temperatura de 15 a 25 grados cen-
tígrados por encima del punto de fusión y dejar que se en-
fríe la muestra a una velocidad de unos 2 grados C. por -
5 minuto hasta una temperatura a la que ha de medirse la den-
sidad, usualmente de unos 25° C. Es aceptable cualquier mé-
todo corriente para la determinación de la densidad de un
10 sólido.

Los polietilenos de alta densidad pueden caracteri-
zarse, al menos de un modo parcial, también por sus índi-
ces de fusión. El índice de fusión es una medida de la ve-
locidad a la cual puede extruirse el polietileno bajo con-
15 diciones especificadas. El índice de fusión es inversamen-
te proporcional al peso molecular del polímero. El índice
de fusión se determina de acuerdo con el Método ASTM D-
1238-52T. Para los fines del presente invento, es preferi-
ble que el índice de fusión sea por lo menos 0,5 y prefe-
20 riblemente entre 0,9 y 25. Se obtienen resultados marcada-
mente favorables cuando el índice de fusión está entre -
3,5 y 10.

Los polietilenos de alta densidad se caracterizan -
también por sus elevadas cristalinidades, es decir, el -
25 elevado porcentaje del polímero que existe en estado cris-
talino en vez de en estado amorfo. La cristalinidad puede
determinarse por métodos de difracción de rayos X o por -
métodos de resonancia magnética nuclear. Antes de determi-
30 nar la cristalinidad, conviene tratar la muestra de polie-
tileno para conseguir un equilibrio térmico de la manera

278097 29



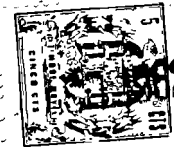
descrita al tratar de la determinación de densidad. Los polietilenos de alta densidad utilizados de acuerdo con este invento tienen una cristalinidad de 80 por ciento, por lo menos, más frecuentemente de 85 por ciento o mayor. En muchos casos, especialmente cuando el polietileno ha sido obtenido en presencia de un catalizador de óxido de cromo, la cristalinidad es de 90 por ciento o mayor.

Los polietilenos de alta densidad se caracterizan además por sus puntos de fusión relativamente elevados que ordinariamente están comprendidos entre 121 y 132° C. o más. El punto de fusión puede determinarse calentado lentamente una muestra del polietileno sobre la platina de un microscopio, calentada, y observando la desaparición de la doble refracción, que ocurre en el punto de fusión del polietileno.

Los polietilenos de alta densidad para uso en el presente invento pueden prepararse polimerizando etileno a una temperatura del orden de 93,3-162 ° C. en presencia de un catalizador, que preferiblemente está térmicamente activado, que comprende óxido de cromo soportado sobre sílica-alúmina, siendo, por lo menos parte del cromo contenido en el catalizador, hexavalente. Pueden producirse otros polietilenos no equivalentes y menos preferidos por la polimerización en presencia de un sistema catalítico órgeno-metálico que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un trialcohol-aluminio con un haluro de titanio, o un haluro de alcohol-aluminio con un haluro de titanio.

El polietileno empleado como material de partida puede contener aditivos, tal como antioxidantes, preferiblemente aquellos que no aminoran la transparencia de la pe-

278097



lícula resultante.

Las películas producidas de acuerdo con el invento pueden tener convenientemente un espesor entre los límites de, aproximadamente, 0,000254 cm. y 0,0254 cm.

5 Se ha encontrado, además, que parece que existe una distancia crítica entre el punto por el que el polietileno extruído fundido sale de la matriz y el punto en que se enfría dicho polietileno. Dicho con más exactitud, este es probablemente un factor tiempo. Sin embargo, como -

10 lo que suele hacerse en la práctica es estirar la película de polietileno entre el punto de extrusión y el punto de enfriamiento, la determinación de la velocidad de un punto particular en la película de polietileno resulta -- complicada, como lo es, por consiguiente, la determinación

15 del lapso de tiempo entre el instante en que el polietileno extruído sale de la matriz y el instante en que el polietileno extruído es enfriado. Por tanto, como cuestión práctica, la distancia entre la salida o cara de la ma--

20 triz y la superficie del líquido contenido en el baño de enfriamiento, es un criterio práctico para determinar las condiciones bajo las cuales ocurre, preferiblemente, el enfriamiento. Pero la distancia mínima entre la cara de la matriz y la superficie del líquido de enfriamiento va--

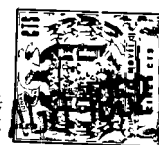
25 ría de un aparato a otro. Sin embargo, esta distancia mínima se determina principalmente por la distancia mínima en que puede separarse el líquido de enfriamiento de la matriz sin ebullición ni formación de burbujas en el lí--

30 quido. Si el líquido de enfriamiento hierve como consecuencia de la exposición al calor en la salida de la ma--

triz o cerca de la misma, las burbujas que se forman en -

278097

29



la proximidad de la película extruída tienen tendencia a formar picaduras y otros defectos sobre la superficie de la película. La ebullición en la proximidad de la película extruída debe, pues, evitarse. Aunque hay alguna variación que depende de la estructura y configuración particulares del aparato productos de la película que se usa, se ha encontrado que la distancia entre la cara de la matriz y la superficie del líquido de enfriamiento no debe exceder de 0,63 cm., aproximadamente. Cuando se mantiene esta separación, son evidentes transparencias insospechadamente altas en la película producida, cuando se mantiene la temperatura del baño de enfriamiento dentro de los límites críticos que se han señalado arriba.

Como se ha indicado antes, conviene que la película extruída se estire longitudinalmente entre el momento en que sale de la matriz y el momento en que entre el baño de enfriamiento, o poco después. Este tratamiento da como resultado no solamente una elongación de la película sino también una disminución de su espesor. Así, por ejemplo, el espesor después de estiramiento es menor que el espesor de la película extruída o fundida en el momento de salir de la cara de la matriz. La relación del espesor en el momento de extrusión al espesor después de que se ha producido el estiramiento se suele denominar relación de "disminución de estiramiento". Se ha encontrado que una relación de disminución de estiramiento entre los límites de 5:1 y 100:1 produce transparencias excepcionalmente altas en la película de polietileno tratada de acuerdo con el presente invento. Conviene que la relación de disminución de estiramiento sea por lo menos de 10: 1. Se han ob

278097 20



tenido resultados óptimos con una relación de disminución de estiramiento de entre 20:1 y 60: 1.

La Fig. 1 de los dibujos que se adjuntan es un diagrama de flujo esquemático de una realización del invento. Como se ve por la Figura 1, el número 2 designa, de un modo general, un extrusor que comprende un cuerpo interno 3 colocado dentro de una camisa 4 a la que se suministra un líquido transmisor de calor, tal como aceite caliente, a través de la tubería de entrada 5 y se retira a través de la tubería de salida 6. Un transportador helicoidal, accionado a motor, 7, fuerza al polietileno granular, que es suministrado desde la tolva 8, a través del cuerpo 3 hasta un pasaje 9. Una matriz 10 está conectada al extrusor en su boca de salida y está construída de tal forma que crea una cavidad interior 11 que puede calentarse por medio de un calentador adecuado 12, que puede ser, por ejemplo, un elemento de calefacción eléctrico conectado con una fuente de energía eléctrica, no representada. La vista que se da de la matriz o hilera en el dibujo es una vista terminal en sección. La matriz está construída con una cara de matriz 13 y una ranura o abertura 14 que generalmente se alarga en una dirección perpendicular a la hoja del dibujo de manera que el polietileno fundido extruído a su través tiene la forma general de una lámina o película delgada. Las matrices de este tipo son bien conocidas en esta especialidad y, por tanto, no se considera necesario describir las aquí con más detalle. El número 15 designa en general un baño de enfriamiento que contiene un refrigerante líquido apropiado, cuya superficie se indica con el número 16. El líquido refrigerante utilizado puede ser cual-

278097



quiere líquido que sea a la vez física y químicamente inerte frente a la película de polietileno, es decir, un líquido que no disuelva, ni plastifique, ni endurezca, ni ablande, ni reaccione químicamente con la película de polietileno. Un líquido apropiado es el agua. Cuando se desee un líquido de mayor punto de ebullición, puede utilizarse etilenglicol o los polietilenglicoles, p.ej: dietilenglicol y/o sus éteres de alcohol bajo. El número 17 designa cualquier medio de agitación o circulación adecuado que puede utilizarse para agitar el líquido de enfriamiento y prevenir recalentamientos o sobreenfriamientos locales. Cuando se usa un agitador mecánico, es preferible uno que trabaje a velocidades relativamente bajas. Pueden usarse otros medios de circulación, tal como un conducto de circulación externo al que se conecta una bomba, y frecuentemente se prefieren, porque reducen a un mínimo la posibilidad de daño mecánico para la película. El calentador y los medios de control de temperatura pueden conectarse, como se describe más adelante, a un conducto externo de este tipo, si se desea. Un dispositivo de calefacción adecuado para el baño de enfriamiento se indica en 18. Este puede ser, convenientemente, un calentador de inmersión eléctrico conectado con una fuente apropiada de energía eléctrica en 19. Los expertos en esta técnica comprenderán lógicamente que este tipo particular de calentador no es esencial. Así, por ejemplo, en lugar del calentador eléctrico en 18, puede emplearse un serpentín de vapor adecuado u otro tipo de calentador conocido. El número 20 indica un interruptor o dispositivo para cortar el circuito que puede funcionar en respuesta a un

278097. 29



dispositivo de medición de temperatura, tal como un termopar 21, introducido en el líquido de enfriamiento. El termopar puede estar conectado a un amplificador-potenciómetro 22 que, a su vez, está conectado operativamente con un dispositivo adecuado 23 para convertir la salida eléctrica en salida mecánica, p.ej: un servomecanismo o un controlador neumático, que está conectado operativamente para abrir o cerrar el interruptor 20 y suministrar así sólo suficiente calor para mantener el baño de enfriamiento a una temperatura elegida. Los expertos en esta especialidad deducirán fácilmente que, en lugar de los dispositivos indicados, pueden emplearse otros dispositivos de control de temperatura adecuados que son bien conocidos en este sector. Así, por ejemplo, en lugar del interruptor 20, puede ponerse una resistencia variable. El número 24 se refiere a un rodillo loco que se inmerge en el líquido de enfriamiento. El número 25 designa otro rodillo loco. Se proporciona un rodillo de enrollamiento como se indica en 26 para recibir el producto de película de polietileno final y producir suficiente tensión para efectuar la disminución de estiramiento a que se ha aludido más arriba.

Puede suministrarse polietileno, convenientemente en una forma granular, a una tolva 8 y cargarse en el extrusor 2, que comprime y funde el polietileno y le suministra a la matriz 10. La temperatura del polietileno fundido es suficientemente alta para permitir la extrusión pero menor que la temperatura de descomposición. La película extruída de polietileno sale de la ranura de la matriz 14 y es estirada longitudinalmente antes de entrar en el líquido contenido en el baño de enfriamiento 15. El estira-

278097



miento puede continuar durante un corto tiempo después de inmersión en el baño. Como se ha descrito anteriormente, el baño 15 se mantiene a una temperatura comprendida entre los límites de 57,2 y 71,1^o C., preferiblemente entre 60 y 68,3^o C., por medio de un calentador 18 y un sistema de control adecuado representado por el interruptor 20, termopar 21, y mecanismos de controlador 22 y 23. Igualmente, como se ha dicho antes, la distancia A desde la cara de la matriz hasta la superficie del líquido de enfriamiento debe mantenerse a 0,63 cm., aproximadamente. La película de polietileno se enrolla sobre un rollo 26 que es accionado por un motor, no representado, a una velocidad suficiente para producir una relación de disminución de estiramiento comprendida entre 5:1 y 100:1. La distancia A y la anchura de la ranura de la matriz 14 están muy exageradas en el dibujo, con el fin de que se puedan apreciar mejor. Además, se comprenderá claramente por los especialistas que se han omitido numerosos detalles del aparato de control de temperatura, puesto que son de sobra conocidos de los expertos.

Se ha encontrado que, cuando se extruye polietileno en forma fundida y se enfría, como se ha descrito anteriormente, la densidad de la película enfriada es menor que la densidad del polietileno primitivo. Además, la permeabilidad frente a los gases y al vapor de agua resulta incrementada. Se ha encontrado que la densidad puede restaurarse sustancialmente a su valor primitivo y que puede disminuirse la permeabilidad frente a gases y vapores, mediante recocido de la película de polietileno clara, enfriada. Este tratamiento de recocido no influye desfavora

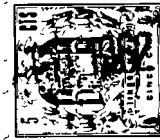
27 8097 20



5
10
15
20
25
30

blemente en la transparencia, ni en el brillo de la película de polietileno. El tratamiento de recocido se realiza exponiendo la película a una temperatura comprendida entre los límites de 100° C. y 149° C. durante un tiempo suficiente para restaurar la densidad a su valor primitivo. Sin embargo, cuando la temperatura a que se expone la película de polietileno está próxima al punto de ablandamiento de la película (o por encima de dicho punto), el tiempo de exposición debe ser suficientemente bajo para evitar la deformación térmica de la película. La deformación térmica puede detectarse observando el efecto de arrugamiento marcado, que caracteriza el comienzo de la deformación térmica, y la rotura o el desgarre de la película bajo la tensión normalmente usada. Como es natural, cuando la temperatura de recocido está suficientemente por debajo del punto de ablandamiento, no se presenta un problema de esta índole, pero se necesitan tiempos de exposición mayores. El tiempo y la temperatura de recocido están estrechamente relacionados. Pueden utilizarse tiempos muy cortos a temperaturas de recocido altas, mientras que se necesitan tiempos más prolongados a temperaturas más bajas. En general, la temperatura de recocido a que se expone la película está comprendida entre los límites de 100° C. y 149° C. y el tiempo de exposición oscila entre una cifra tan baja como 0,01 segundos a las temperaturas más altas y 30 segundos o más a las temperaturas más bajas. La temperatura óptima deseada para cualquier serie particular de circunstancias puede determinarse fácilmente por simples ensayos de rutina por los especialistas en esta técnica. La fase de recocido puede omitirse -

278097 29



cuando no es necesario que la película tenga la máxima im-
permeabilidad alcanzable frente a vapores y gases. Cuando
se desea una operación de recocido, puede modificarse el
sistema representado en el dibujo haciendo pasar la pelí-
5 cula que sale del baño de enfriamiento 15 sobre un par de
rodillos locos tal como 25, introduciendo la película en
un segundo baño de enfriamiento análogo a 15 y que contie-
ne un rodillo loco, pasando la película inmersa por de-
bajo de un rodillo loco análogo a 24, retirando la pelícu-
10 la del segundo baño y pasándola sobre un rodillo loco tal
como 25 y enrollando la película sobre un rodillo análogo
a 26. El segundo baño o baño de recocido se mantiene a --
una temperatura entre 100° C. y 149° C. y el tiempo de re-
sidencia de la película en el baño se regula como se ha -
15 descrito anteriormente. El líquido utilizado en el baño -
de recocido puede ser cualquier líquido inerte que no sea
perjudicial para la película bajo las condiciones de reco-
cido. Un líquido adecuado para este fin es el etilenoglic-
col. Sin embargo, el invento no se limita al uso de este
20 líquido particular.

Para ilustrar el invento, se hace referencia a los
siguientes ejemplos específicos en los que, en todos los
casos, se utilizó polietileno que se preparó por polimeri-
zación continua de etileno en presencia de ciclohexano y
25 un catalizador termo-activado (510° C., durante 10 horas,
en aire anhidro), que comprendía óxido de cromo soportado
sobre un gel de sílice-alúmina en el que la relación pon-
deral de sílice a alúmina era de 9:1, aproximadamente. El
contenido total de cromo era, aproximadamente, 2,5 por --
30 ciento en peso, del cual la mitad por lo menos estaba en

278097



estado hexavalente. La polimerización se realizó a temperaturas que se especifican más adelante, comprendidas entre 132° C. y 164° C. y a una presión de 35,15 kg./cm². El etileno se diluyó con ciclohexano a una concentración de 12 por ciento en peso, aproximadamente. El catalizador se suspendió en la mezcla de reacción en una concentración de, aproximadamente, 0,1 por ciento en peso. Los polietilenos usados contenían, aproximadamente, 0,03 por ciento en peso de 2,6-di(t-butil)-4-metilfenol. En todos estos ejemplos, las películas se extruyeron con un extrusor Egan de 6,35 cm., eléctricamente calentado, provisto de un Sistema de Enfriamiento de Presión de Vapor Willert, utilizándose Dowtherm "E" como medio de transferencia térmica. El extrusor estaba provisto de una hélice medidora de tipo polietileno que conseguía una compresión de 4:1 en dos fases de profundidad constante; paso constante para toda la longitud; y una relación L/D de 20/1. Se utilizó una matriz de película Egan tipo "T", de sección transversal rectangular, con dos paletas de matriz ajustables que tenía una longitud de orificio total de 76,20 cm. El baño de agua y el sistema de arrollamiento utilizados fueron los suministrados con el extrusor Egan. El aparato funcionó sustancialmente como se ha explicado en el dibujo.

El ensayo de "diafanidad" consistía esencialmente en medir la distancia máxima desde la cual una persona con visión 20/20 podía leer la línea de visión 20/20 sobre un gráfico óptico corriente de tipo mural, a través de la película, manteniendo la película a una distancia de los ojos de aproximadamente 20,32 cm. a 30,48 cm. Una clasificación de inspección "ilimitada" o "infinita" sig-

278097



nifica que el gráfico puede leerse a través de la película a cualquier distancia, limitada únicamente por la visión del observador sin la película. Se determinaron -- otras propiedades por métodos ASTM corrientes que se señalan en los ejemplos siguientes.

Ejemplo I

Para ilustrar el efecto de la temperatura del baño de agua sobre el aspecto general y la transparencia de películas delgadas, se sometió a extrusión polietileno producido por polimerización a $160\pm C$ - $164\pm C$. según se ha -- descrito anteriormente y que tenía un índice de fusión de 5,0, una densidad de 0,96 y una cristalinidad de más de -- 90 por ciento, en un extrusor Egan para producir películas que tenían un espesor de 0,005 cm. a 0,006 cm. El orificio de matriz tenía una abertura de 0,05 cm. en todos -- los casos, obteniéndose el espesor final de película deseado estirando la película con el equipo de retirada. La tabla siguiente muestra claramente que los límites óptimos de temperatura del baño de agua para obtener películas que tengan el máximo grado de transparencia están entre 61,1 y 66,6 \pm C. La distancia entre la cara de la matriz y la superficie del agua contenida en el baño de enfriamiento era de 1,27 cm.

EFEECTO DE LAS TEMPERATURAS DEL BAÑO DE AGUA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA PELICULA EXTRUIDA

Temperatura del baño, °C.	55,5	61,1	66,6	72,2	77,7
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)					
DM	216,5	262,9	241,1	276,9	267,1
DT	213,7	234,7	52,7	264,3	200,3
Elongación (%)					
DM	344	366	334	248	243
DT	585	377	322	525	291
Resistencia al desgarré (gr./0,00254 cm.)					
DM	474	422	430	429	466
DT	468	491	494	545	558
Resistencia al reventado, cm. (espesor 0,00254 cm.)	76,2 (0,006)	76,2 (0,006)	139,7 (0,006)	71,1 (0,005)	35,5 (0,005)
Velo (%)	36	33	35	34	40
Clasificación de "diafanidad" (m.)	3,81	5,4	5,4	4,9	3,6

Notas: DM = Dirección de la máquina.

DT = Dirección transversal.

278097



278097



Ejemplo II

5 Se redujo la distancia entre la cara de matriz de -
extrusión y la superficie del agua a 0,63 cm. Esta era la
distancia más próxima obtenible entre estos dos puntos a
causa de que la matriz en T se superponía al borde del --
tanque de baño de agua. Las propiedades siguientes de pe-
lícula de 0,00127 cm. extruída con aparato Egan son indi-
cativas de la película mejorada que se obtiene cuando se
utilizan los dos procedimientos operatorios descritos, es
10 decir, la temperatura del baño de agua y la distancia del
baño de agua a la cara de matriz. La película se produjo
a una velocidad de 53,3 m. por minuto con una abertura de
matriz de 0,05 cm., que dió una relación de disminución -
de estiramiento de 40:1 para producir la película de --
15 0,00127 cm. La temperatura del baño de agua se mantuvo a
62,7^o C. El polietileno empleado para producir esta peli-
cula se obtuvo sustancialmente de la misma manera que se
ha descrito en el Ejemplo I, y tenía sustancialmente las
mismas propiedades, a excepción de que se indique otra co
20 sa.

278097



PROPIEDADES DE PELICULA DE POLIETILENO DE 0,00127 cm.

	Densidad: gramos/cc.	0,943
	I.F. (de la película final)	4,41
5	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	
	MD	858
	TD	325
	Elongación (%)	
	MD	118
10	TD	8
	Resistencia al desgarre (gr./0,00254 cm.)	
	MD	408
	TD	791
	Resistencia al reventado(2,54 cm-0,00254 cm.)7,62-(0,00127 cm)	
15	Velo (%)	6
	Disfanidad	ilimitada

Notas: MD = Dirección de la máquina

TD = Dirección transversal

20

Ejemplo III

Para determinar el efecto del índice de fusión de --
los polímeros cuando se producen películas delgadas de po
límeros diferentes que tenían índices de fusión de 0,9; -
25 1,5; 3,5 y 5,0. En todos los casos, la temperatura del ba
ño de agua se mantuvo entre 61,1 y 66,6 C. y la distan--
cia del baño de agua a la cara de matriz se mantuvo en --
0,63 cm. o menos. Igualmente, la abertura de matriz fué -
0,05 cm. de ancho manteniéndose la velocidad lineal de --
30 arrollamiento de la película en el punto por encima del -

278097



cual resultaría el desgarre de la película. Los polietilenos se produjeron según se ha descrito en el Ejemplo I, a excepción de que las temperaturas de polimerización fueron las siguientes:

	<u>Indice de fusión</u>	<u>Temperaturas, ° C.</u>
5	0,9	143- 147º
	1,5	150- 153º
	3,5	158-161
	5,0	160-164

10

A no ser que se indique otra cosa, la fabricación de película se realizó como se ha descrito en los Ejemplos I y II. Los polietilenos utilizados tenían cristalinidades análogas a los de los Ejemplos I y II. Se obtuvieron los siguientes datos:

15

278097

Densidad (gr./cc.)	0,950	0,949	0,950	0,949
Indice de fusión	0,9	1,5	3,5	5,0
Resistencia a la tracción (kg./cm ²)				
MD	802	890	773	707
TD	191	215	213	241
Elongación (%)				
MD	186	112	171	169
TD	6	6	12	5
Resistencia al desgarre (gr./0,00254 cm)				
MD	501	212	313	154
TD	678	623	663	683
Resistencia al reventado, 2,54 cm. (0,00254 cm.)	15,2 (0,003)	15,2 (0,002)	15,2 (0,002)	15,2 (0,001)
Espesor (0,00254 cm)	0,003	0,002	0,002	0,001
Velo (%)	29	13	8	5
Defianidad (m.)	0,9	ilimitada	ilimitada	ilimitada
Vol. máxima (m. por min.)	42,6	50	52,4	57,5 (1)



(1) Velocidad máxima obtenible debido a la capacidad de la máquina

(2) MD = Dirección de la máquina y TD = dirección transversal

278097

29



Los datos anteriores muestran las ventajas de este invento cuando se aplica a un polietileno de alta densidad que tiene un índice de fusión de 1,5 a 7.

Ejemplo IV

Un polietileno que tenía una densidad de 0,96 y un índice de fusión de 5,0 y preparado como se ha descrito -- arriba en presencia de un catalizador de óxido de cromo, -- se sometió a extrusión para formar una película de acuerdo con este invento utilizando el aparato descrito en los ejemplos anteriores. Se utilizaron las siguientes condiciones de extrusión:

Temperatura de cilindro,	246° C.
Temperatura de matriz,	260° C.
Temperatura del material	241° C.
Empaquetados de tamiz (litros)	20,80,100
Velocidad de hélice	120,80,20 (mallas) 54 rpm
Velocidad de salida	48,7 m/min.
Distancia matriz-baño de agua	0,63 cm.

Las películas obtenidas tenían un espesor comprendido entre 0,00178 cm. y 0,002 cm. y tenían las siguientes propiedades que se reproducen a continuación comparadas con temperatura diferente de baño de enfriamiento:

Temp. de baño de agua °C.	Velo (%)	Diáfania m.	Observaciones
51,6	-	-	(Película lechosa, no pudo producir espesor de 0,00178 cm. porque se rompió la película)
54,4	-	-	
57,2	4,8	Infinita	Funcionó a 48,7 m./min. durante corto tiempo y la película quedó libre de marcas de agua
60	5,5	"	Buen funcionamiento: sin marcas de agua
62,7	4,4	"	"
65,5	4,3	"	"
68,3	4,7	"	Buen funcionamiento; ligeras marcas de agua
71,1	5,2	"	Funciona, pero aumentan las marcas de agua
73,8	4,1	"	Marcas de agua intensas
76,6	5,8	"	Marcas de agua intensas. Comienza a aumentar el velo.

278097



270097



Los datos de la tabla anterior muestran que la temperatura de enfriamiento es crítica entre los límites de 57,2 y 71,1° C. Fuera de estos límites, ha sido prácticamente imposible preparar película transparente sin defectos de las características de claridad deseadas en funcionamiento continuo. Además, los datos muestran que las temperaturas entre 60° C y 68,3° C. en el baño de enfriamiento producen resultados notables, puesto que, dentro de estos límites, se observó un funcionamiento continuo excelente, y la película resultante era completamente transparente, prácticamente, y no tenía defectos.

Ejemplo V

Se produjo película de polietileno de una manera a la descrita en el Ejemplo IV, a excepción de que se añadió una fase de recocido. La película que salía del baño de enfriamiento se introducía en un baño de etilenglicol. El baño de cocido contenía etilenglicol y se mantenía a una temperatura de 121° C. El tiempo de residencia en el baño de recocido fue aproximadamente 10 segundos. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Temp. de cilindro.	249- 260° C.
Tamices	Empaquetado denso, hasta 150 mallas
Temp. de adaptador & matriz	260- 265° C.
Temp. de caja (en adaptador)	243- 249° C.
Abertura de matriz: ajuste "frío"	0,05 cm.
Distancia matriz-agua.	aproximadamente 0,63 cm.
Temp. baño de agua (límites usables)	60- 65,5° C.
Velocidad lineal, m./min.	53,3 m. (\$)
Producción	0,56 kg/ hr./ RPM de hélice con extrusor 6,35 cm.

(\$) Máximo para máquina empleada.

278097



Las propiedades de la película antes y después de -
recocido se dan en la tabla siguiente:

Enfriada

Enfriada & Recocida

Densidad, gr./cc. (20°C.)	0,94	0,960
Resistencia a la tracción, kg./cm ²		
MD	710	670,6
TD	232	227,7
Elongación, %		
MD	165	159
TD	5	5
Resistencia al desgarre, %		
MD	400	155
TD	600	800
Coefficiente de fricción	0,43	0,39
Velo, %	6	9
Transmisión del vapor de agua, $\frac{\text{gr.} \cdot 0,00254 \text{ cm}}{100 \times 6,45 \text{ cm}^2 - 24 \text{ hr.}}$	0,66	0,42
Permeabilidad gaseosa, $\frac{\text{cc-cm}}{\text{seg.} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$		
N ₂	0,064	0,052
CO ₂	0,72	0,58
O ₂	0,22	0,16
Esterilizable a 121°C. durante 20 min.	SI	SI
Espesor de película, (0,00254 cm)	0,00127 - 0,0017	0,00127 - 0,0017

278097



278097



Los datos anteriores muestran que el polietileno, que tenía originalmente una densidad de 0,96, había bajado a 0,94 después de estirado y enfriamiento y que la densidad volvió a su valor primitivo por la operación de recocido. La transparencia de la película quedó inalterada con respecto a su clasificación primitiva de "diafanidad" de "Infinita". Además, la resistencia al desgarre en la dirección transversal aumentó de modo notable y las permeabilidades a gases y vapores disminuyeron.

En las operaciones descritas en los ejemplos anteriores, la resistencia a la tracción y la elongación en la rotura se determinaron por el Método ASTM D-882-56 T. La resistencia al desgarre se determinó por el Método ASTM D-1004-49 T. Los valores de velo se determinaron de acuerdo con el Método ASTM D-1003-52. La resistencia al reventado se determinó por caída de una bola blanda de 30,48 cm. de circunferencia y que pesaba de 0,17 a 0,18 Kg., y que tenía una dureza determinada en el durómetro de Shore de 80 a 90, a través de una distancia medida, sobre una muestra de la película estirada sobre un tubo de acero de 20,32 cm. de diámetro interno (borde redondeado) y midiendo la distancia mínima desde la que había que dejar caer la bola para reventar la muestra de película. La transmisión del vapor de agua se determinó por el Método ASTM E-96-53 T.

El coeficiente de fricción se determinó buscando la velocidad a que un bloque de acero de 1000 gramos cubierto con la película se desliza descendiendo por un plano inclinado cubierto con otra parte de la película. Al realizar esta determinación, se cubre un tablero liso de di-

278097



5 dimensiones aproximada de 66 cm. de largo por 66 cm. de ancho y 1,9 cm. de espesor, con una porción de la película. El bloque de acero (6,35 cm de ancho, 10,16 cm. de largo y 1,9 cm. de espesor), se cubre con una pieza de caucho esponjoso y después con una pieza de la película que se quiere ensayar. El tiempo necesario para que el bloque cubierto con la película resbale hacia abajo 25,4 cm. por el plano cubierto con la película (despreciando los 6,35 cm. primeros de recorrido) se determina a varios ángulos de inclinación del plano con respecto a la horizontal. El valor recíproco de la velocidad de deslizamiento se representa después gráficamente en función de la tangente del ángulo de inclinación y se traza una línea recta que pase por los puntos. Se toma como coeficiente cinético de fricción la tangente correspondiente a una velocidad recíproca de 30 segundos por cada 2,54 cm. Sin embargo, si no puede obtenerse una velocidad recíproca menor de 30 segundos por 2,54 cm., entonces el coeficiente cinético de fricción se toma como la tangente del ángulo de inclinación mínimo, con respecto a la horizontal, a la que el bloque deslizará, por acción de la gravedad, por lo menos 31, cm. Nunca se usa dos veces para una determinación un área determinada sobre la película, ni de la porción sobre el bloque ni de la porción sobre el plano.

10

15

20

25 Las densidades de películas en los ejemplos anteriores se determinaron introduciendo muestras de película en el líquido en una columna de gradiente -densidad vertical preparada por introducción continua en un tubo de vidrio de un líquido (p. ej: una solución de etanol y agua) de densidad constantemente variante, siendo esta variación -

30

273097



de tal naturaleza que el líquido de mayor densidad estaba en mayor concentración en el fondo de la columna y el líquido de menor densidad estaba en mayor concentración en la parte superior de la columna. Después de llenar la columna con el líquido, se calibraba inmergiendo bolas de vidrio huecas de densidad conocida en el líquido y trazando una curva de calibración de densidad en función de altura de columna.

La permeabilidad gaseosa se determinó de acuerdo con el método de Brubaker y Kammermeyer, Industrial and Engineering Chemistry, Volumen 45, página 1148 (1953). El aparato se modificó empleando un manómetro de presión de tubo Bourdon en lugar del manómetro de mercurio sobre el lado de alta presión de la muestra de película y empleando un manómetro relleno con agua en lugar del capilar relleno de mercurio, y el vibrador sobre el lado de baja presión de la muestra de película para la medición de la presión del gas que pasa a través de la película.

Las películas preparadas de acuerdo con este invento tienen la utilidad en general de la película de polietileno. Sin embargo, son de mayor valor puesto que, por su elevada transparencia, son más convenientes para envolver alimentos, drogas, tabaco, discos de gramófono, y otros materiales y artículos. También pueden emplearse como material para "ventanas" o mirillas en envolturas parcialmente transparentes. Además, estas películas tienen mayor rigidez que las obtenidas a partir de polietilenos de baja densidad y están sustancialmente exentas de toda tendencia al "bloqueo" o a adherirse a otras piezas, dobles o capas del mismo material.

27 8097



Se recalca que los defectos de la superficie de los que se ocupa principalmente el presente invento no parecen ser atribuibles a la incorporación de sólidos suspendidos de color oscuro en la película de polietileno. Los defectos que se eliminan por este invento abarcan arañazos microscópicos y mayores, así como marcas blancas que, como se ha dicho anteriormente, aparecen sobre tales películas cuando no se pone en práctica este invento. Aun cuando no se trata de limitar este aspecto del invento por ninguna teoría del funcionamiento, se cree posible que la presencia de materia sólida en suspensión, por ejemplo, partículas finas de herrumbre en el baño de enfriamiento líquido, pueden arañar la superficie de la película de polietileno, y ciertos minerales que puede haber presentes en el líquido de enfriamiento pueden depositarse luego en estos arañazos.

Para explicar de un modo más completo el invento, - se describirá a continuación a base de un ejemplo, con referencia al dibujo adjunto que representa un diagrama de flujo ilustrativo de una realización del invento.

Como se ve en la fig. 2 de los dibujos, el número 2 designa, de una manera general, un extrusor que comprende un cuerpo interno 3 colocado dentro de una camisa 4 a la que se suministra un líquido de transferencia térmica, - tal como aceite caliente, a través de la tubería de entrada 5, y se retira por la tubería de salida 6. Un transportador helicoidal o de tornillo sin fin accionado a motor, 7, fuerza al polietileno granular, que es suministrado - desde la tolva 8, hasta el cuerpo 3 en un pasadizo 9. Una matriz 10 está conectada al extrusor en su extremo de sa-

278097



lila y está construída para formar una cavidad interior 11, que puede calentarse por un calentador adecuado 12, por ejemplo, un elemento de calefacción eléctrica conectado a una fuente de energía eléctrica, no representada. Las matrices de este tipo se denominan frecuentemente matrices de extrusión de ranura. La vista de la matriz en el dibujo es una vista terminal en sección. La matriz está construída con una cara de matriz 13 y una ranura o abertura 14 que está alargada en una dirección perpendicular a la página, de manera que el polietileno fundido extruído a través de la misma tiene la forma general de una hoja delgada o película. Son bien conocidas en esta especialidad matrices de este tipo y, por tanto, no es preciso insistir aquí en su descripción. El número 15 designa de una manera general un baño de enfriamiento que indica un refrigerante líquido adecuado, cuya superficie está señalada con el número 16. El refrigerante utilizado puede ser cualquier líquido que sea inerte, tanto desde el punto de vista físico como químico, frente a la película de polietileno, es decir, un líquido que no disuelva, ni plastifique, ni endurezca, ni ablande, ni reaccione químicamente con la película de polietileno. Un líquido adecuado para baño que se prefiere frecuentemente es el agua. Cuando se desea un líquido de punto de ebullición mayor, puede utilizarse etilenglicol o los polietilenglicoles, como por ejemplo, dietilenglicol y/o sus éteres de alcohol bajo. Aunque no se representa en el dibujo, puede usarse cualquier medio de agitación o circulación apropiado que pueda utilizarse para agitar el líquido de enfriamiento y evitar recalentamientos locales, sin turbulencia indebida. El lí-

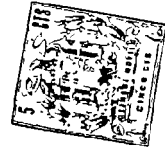
273097



quido de enfriamiento puede mantenerse a la temperatura --
deseada retirando una corriente del mismo a través del --
conducto 22, pasándola por el cambiador de calor 21 y re-
tomándola al baño de agua caliente 15. El número 17 re--
5 presenta un elemento termostático o detector de temperatu-
ra de cualquier tipo conocido en esta técnica, por ejem--
plo una cinta bimetalica, una unión termopar, o un elemen-
to termométrico de mercurio. El número 18 señala un con--
trolador-registrador de temperatura, cuya estructura y de-
10 tales son bien conocidos por los expertos en la técnica
de la instrumentación y no necesitan describirse más aquí.
El número 19 se refiere a una válvula motor tal como una
válvula accionada con diafragma en el conducto 20 que su-
ministra líquido de calefacción al cambiador térmico indi-
recto 21. Como se comprenderá fácilmente por los expertos
15 en esta técnica, la temperatura del baño de enfriamiento
puede mantenerse ajustando el elemento termostático 17 y
el controlador-registrador de temperatura 18 de manera --
que la válvula motor 19 se regule para suministrar la can-
tidad adecuada de líquido calefactor al conducto 20 y al
20 cambiador térmico 21 para calentar el contenido del conduc-
to 22 en el grado que se desee. El número 22 A indica una
tubería de entrada por la cual puede añadirse líquido de
enfriamiento de composición para compensar el que se pier-
de por evaporación y por otras causas. El número 23 indi-
25 ca un filtro, que representa una característica importan-
te de este invento y que se utiliza para separar sólidos
suspendidos del líquido que se hace circular desde el ba-
ño de enfriamiento 15 a través del cambiador 21 y vuelta.
30 El número 24 indica un rodillo loco que se introduce en --

278097

29



el líquido de enfriamiento. El número 25 designa otro rodillo loco sobre el cual pasa la película enfriada 26 a los medios de tratamiento subsiguientes y medios de recogida finales, no representados en el dibujo. Tales medios son bien conocidos de los especialistas de esta técnica.

El polietileno, convenientemente en una forma granular, puede suministrarse a la tolva 8 y cargarse en el extrusor 2, que comprime y funde el polietileno y luego le suministra a la matriz 10. Un tipo preferido de polietileno para la práctica de este invento es el que tiene una densidad de 0,940, por lo menos, y generalmente comprendida entre 0,940 y 1,000 gramos por cc. Se prefiere, además, que el polietileno tenga un índice de fusión entre 0,5 y 25. La temperatura del polietileno fundido en el sistema representado en el dibujo es suficientemente elevada para permitir la extrusión, pero es inferior al punto de descomposición. La película extruída de polietileno sale de la ranura de la matriz 14 y se alarga longitudinalmente, por medios no representados en el dibujo, antes de entrar en el líquido del baño de enfriamiento 15. El estiramiento puede continuar durante un corto tiempo después de inmersión en el baño. El baño 15 se mantiene a una temperatura comprendida entre 57,2 y 71,1, aproximadamente, y preferiblemente, entre 60 y 68,3^o C., por el sistema de calefacción que se ha descrito anteriormente. La distancia A desde la cara de la matriz a la superficie del líquido de enfriamiento debe mantenerse en general a 0,63 cm., aproximadamente. Se ejerce tensión sobre la película de polietileno enfriada, por medios no representados, y se estira la película sobre los rodillos locos 24 y 25, -

278097



de manera que se produce una relación de disminución de es
tiramiento (disminución de espesor) del orden de 5: 1 a -
100: 1. En el dibujo, se han exagerado mucho la distancia
A y la anchura de la ranura de la matriz 14, para expli-
5 car mejor el dibujo. Se han omitido numerosos detalles me
cánicos del dibujo para mayor claridad. Los expertos en -
esta técnica los suplirán fácilmente.

El polietileno enfriado 26 puede someterse a nuevo
tratamiento, por ejemplo, recocido, según se describe con
10 más detalle en la solicitud a que se ha aludido arriba.

Como se ha indicado anteriormente, una característica
importante del invento es la filtración del líquido -
del baño de enfriamiento a través del filtro 23. El dibu-
jo representa una disposición preferida en la que el lí-
15 quido de baño de enfriamiento calentado que sale del cam-
biador calorífico 21 se hace pasar a través del filtro 23
antes de volver al baño de enfriamiento principal 15. Los
expertos en esta técnica comprenderán fácilmente que pue-
den emplearse otras disposiciones del aparato. El invento
20 no se limita a la realización específica representada en
el dibujo. Aunque el invento se ha descrito principalmen-
te en relación con la producción de película transparen-
tes a partir de polietileno de alta densidad, el invento
no se limita a esto, sino que es aplicable de un modo ge-
25 neral a la producción de película extruída a partir de ma
teriales termoplásticos en general.

Ejemplo VI

En una realización específica del invento utilizan-
30 do un sistema análogo al representado en la fig. 2, de --

278097



los dibujos, un polietileno obtenido por la polimerización de etileno en presencia de un catalizador de óxido de cromo-sílice-alúmina en el que parte del cromo es hexavalente, se carga en la tolva 8 en forma de gránulos cilíndricos de 0,31 cm., aproximadamente, de largo y 0,31 cm. de diámetro. Este polietileno tiene una densidad de 0,960 gr./cc. y un índice de fusión de 5,0. El polietileno se funde en el extrusor 2, y el fundido se mantiene a una temperatura de 218^o C., medida aproximadamente en la posición del número 9 del dibujo. El baño 15 se llena con agua tomada del suministro de agua municipal y se mantiene a una temperatura de 60^o C. La temperatura se mantiene retirando una corriente a través de un conducto 22 según se muestra en el dibujo y pasando a través de un calentador eléctrico. Se observará que este sistema difiere del representado en el dibujo en que el calentador eléctrico se utiliza para calentar el agua en el baño de enfriamiento y el elemento termostático utilizado está incorporado en el calentador eléctrico en vez de ser accionado por un elemento termométrico inmerso en el baño de enfriamiento. El agua calentada se devuelve al baño de agua 15 a una velocidad y temperatura suficientes para mantener la temperatura del baño a 60^o C., como se ha indicado anteriormente. El agua calentada se devuelve al baño a través de un filtro mantenido sustancialmente en la posición indicada por el filtro 23 en el dibujo. Este filtro es un filtro Cuno fabricado por Cuno Engineering Corporation de Meriden, Connecticut. Estos filtros están descritos en el Boletín N^o 1343 publicado por dicha empresa. El elemento filtrante utilizado es un elemento filtrante de lana fa-

278097



abricado por dicha Cuno Corporation y designado con el número 2278-C1. Este elemento filtrante tiene un tamaño de abertura de 10 micrones.

5 En el funcionamiento del sistema de acuerdo con esta realización específica, se utiliza una matriz de ranura que tiene una anchura de ranura de 0,05 cm., y se consigue una relación de disminución de estirado de 30:1. La película retirada del sistema como se indica en el número 10 26 del dibujo, es sustancialmente transparente del todo - en cuanto se refiere a luz visible, es decir, tiene una clasificación de "diafanidad" de infinito. La película se produce a la velocidad de 63,5 kg. por hora.

15 Cuando se elimina del sistema el filtro 23, la película producida es transparente, pero se ven claramente -- arañazos y manchas blancas sobre su superficie. El empleo del filtro según se ha descrito anteriormente elimina completamente estos arañazos y manchas blancas.

20 Al seleccionar y ensayar filtros adecuados para este aspecto del invento, se ha encontrado que, cuando se usó un filtro de 10 micrones del tipo anteriormente descrito, el sistema pudo mantenerse funcionando prácticamente durante un tiempo indefinido sin que se atascara el -- filtro. Cuando se instaló un elemento filtrante metálico clasificado como de 2 a 3 micrones, en la tubería de circulación de retorno de agua al baño desde la unidad reguladora de temperatura, este filtro se atascó con herrumbre y con costras al cabo de pocos minutos. Sin embargo, du- 25 rante el tiempo que estuvo funcionando el filtro, la película producida estuvo libre de arañazos y marcas blancas.

30 El tratamiento del agua de enfriamiento, antes del

278097



uso, con agentes ablandadores zeolíticos, no ejerce ningún efecto en la disminución de los defectos de superficie sobre la película de polietileno.

5 En general, se prefiere utilizar un elemento filtrante que tenga tamaño de abertura comprendido entre 5 y 100 micrones, y mejor aún, entre 5 y 20.

10 La eliminación de estos sólidos en suspensión se efectúa usualmente mediante el uso de un filtro. Sin embargo, pueden usarse otros métodos, como se comprenderá lógicamente por los expertos en esta técnica.

15 La densidad se determina sobre una muestra de polietileno en masa en forma no filamentaria. La muestra se prepara por compresión en molde del polietileno a una temperatura de 171^o C. en un molde provisto de camisa de agua a través de la cual puede circular agua. La muestra se mantiene a 171^o C., aproximadamente, hasta que está completamente fundida. Luego se enfría desde 171^o C. a 93,3^o C. a la velocidad de, aproximadamente, 6^o C. por minuto. Se hace circular luego agua a través del molde para 20 continuar el enfriamiento a 65,5^o C., no excediendo la velocidad de 11^o C. por minuto. El polietileno se saca después del molde y se enfría a temperatura ambiente. Se corta una pieza pequeña del polietileno solidificado de la muestra moldeada por compresión y se examina para tener 25 la seguridad de que está exenta de vacíos y de que tiene una superficie suficientemente lisa para impedir la oclusión de burbujas de aire sobre su superficie. La pequeña muestra se coloca en una probeta graduada de vidrio, de 50 ml., con tapón. Se añaden tetracloruro de carbono y metilciclohexano en la probeta graduada desde buretas sepa- 30

27 8097



5 radas, en tales proporciones que la muestra quede suspen-
dida en la solución mixta, es decir, que no flote ni se -
hunda. Se agita la probeta durante la adición de manera -
que los dos líquidos se mezclen bien. Se necesita un volu-
10 mer total de líquido de 15 a 20 ml. Después de que los lí-
quidos se han distribuido de tal manera que el polietile-
no se suspende en ellos sin flotar ni hundirse, la densidad
de la mezcla líquida es igual a la densidad del polietile-
no sólido. Se saca entonces el polietileno del líquido y
15 se traslada una parte de la mezcla líquida de tetracloru-
ro de carbono y metilciclohexano a una balanza de Westphal,
determinándose el peso específico del líquido a una tempe-
ratura entre 22,7 y 25,5° C. Este peso específico es --
igual al peso específico del polietileno. Para la mayoría
de las aplicaciones prácticas, el peso específico puede -
20 considerarse idéntico a la densidad. Sin embargo, si se -
desea una conversión exacta a unidades de densidad reales
(gramos por cc.), esto se puede referir fácilmente al --
agua a 4° C. por cálculos que serán evidentes para los ex-
pertos en esta técnica. La precisión de una determinación
simple de peso específico es ordinariamente $\pm 0,0002$.

El índice de fusión, tal como aquí se refiere, se -
determina de acuerdo con el Método ASTM D-1238,52T.

25 La denominación de "polietileno", según se usa aquí,
abarca no solamente homopolímeros de etileno, sino tam-
bién copolímeros de etileno con proporciones secundarias
de otras olefinas, tal como propileno y los butilenos, con
tal que los copolímeros tengan una densidad de, por lo me-
nos, 0,94.

278097



N O T A

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para producir polietileno transparente, que incluye someter a extrusión dicho polietileno en estado fundido y, a continuación, enfriar bruscamente la película extruída, caracterizado porque se somete a extrusión polietileno que tiene una densidad de, por lo menos, 0,94 gramos por centímetro cúbico a 20^o C, y enfriar bruscamente la película extruída a una temperatura en el margen de 57 a 71^o C, obteniéndose, así, una película de gran transparencia.

15 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha temperatura de enfriamiento brusco está en el margen de 60 a 68^o C.

20 3.- Un procedimiento de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que dicha película bruscamente enfriada se somete posteriormente a recocido por exposición a una temperatura comprendida en el margen de 100 a 150^o C durante un tiempo suficiente para restablecer substancialmente la densidad de dicha película hasta el valor de la densidad del polietileno original, siendo insuficiente dicho recocido para efectuar deformación térmica de dicha película.

25 30 4.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 3, caracterizado por el hecho de que el tiempo de exposición de dicha película a dicha temperatura de recocido está

278097

29



dentro del margen de 0,01 a 30 seg.

5 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que dicha
película es extruida hasta un espesor comprendido en el -
margen de 0,0025 a 0,25 mm. a través de una hilera de ren-
dija, se somete la película extruida a tensión antes del
enfriamiento brusco, efectuándose un alargamiento y espe-
sor representado por una relación de estirado en el margen
de 5:1 a 100:1 y, convenientemente, en el margen de 20:1
10 a 60:1.

15 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el ín
dice de fusión de dicho polietileno es de 0,5 por lo me-
nos, estando convenientemente dentro del margen de 0,9 a
25.

20 7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la --
densidad de dicho polietileno está en el margen de 0,94 a
0,98, teniendo dicho polietileno una cristalinidad de por
lo menos 80%.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -
los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que dicho
polietileno es extruido a través de una hilera de rendija
hasta la forma de película, sumergiéndose dicha película
en un baño de enfriamiento brusco colocado a una distan--
cia no mayor de 0,63 cm. substancialmente de la salida de
dicha hilera, pero separado de ella a una distancia sufi-
ciente para evitar la evaporización del líquido de enfria-
miento.

30 9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de -

278097



los puntos precedentes 1 a 8, caracterizado porque se somete a extrusión polietileno fundido a través de una hiler
ra de rendija, y la película resultante se enfría brusca-
mente por inmersión en un baño de líquido de enfriamiento,
5 manteniendo dicho baño de líquido de enfriamiento exento
de sólidos en suspensión.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 9, ca-
racterizado por el hecho de que se prepara la película de
polietileno transparente, filtrando de manera continua di-
cho líquido de enfriamiento que es preferiblemente agua,-
para eliminar así los sólidos en suspensión.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 10, -
caracterizado por el hecho de que dicho líquido de enfria-
miento se mantiene a una temperatura predeterminada sacan-
do una corriente de dicho líquido y sometiendo la corrien-
te de salida a intercambio de calor y devolviendo a conti-
nuación, dicha corriente a dicho baño, filtrando dicha co-
rriente después de dicho intercambio de calor y antes de
devolver dicha corriente a dicho baño.

20 12. Un procedimiento de acuerdo con los puntos 9, -
10 u 11, caracterizado por el hecho de que dicho baño de
líquido de enfriamiento que es preferiblemente agua, se -
mantiene a una temperatura en el margen de 57 a 61º C.

25 13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de
los puntos 9 a 12, caracterizado por el hecho de que di-
cho baño de líquido de enfriamiento se mantiene libre de
sólidos en suspensión, empleando un filtro provisto de un
elemento de filtro que tiene un tamaño de poro de 5 a 20
micras.

30 14.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 13, -

278097



caracterizado por el hecho de que dicho filtro está provisto con un elemento de lana de filtración que tiene un tamaño de poro de 10 micras.

5 15.- Un procedimiento para producir polietileno transparente.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dos dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 AGO 1952
Alonso de Eslava
Por el

278687

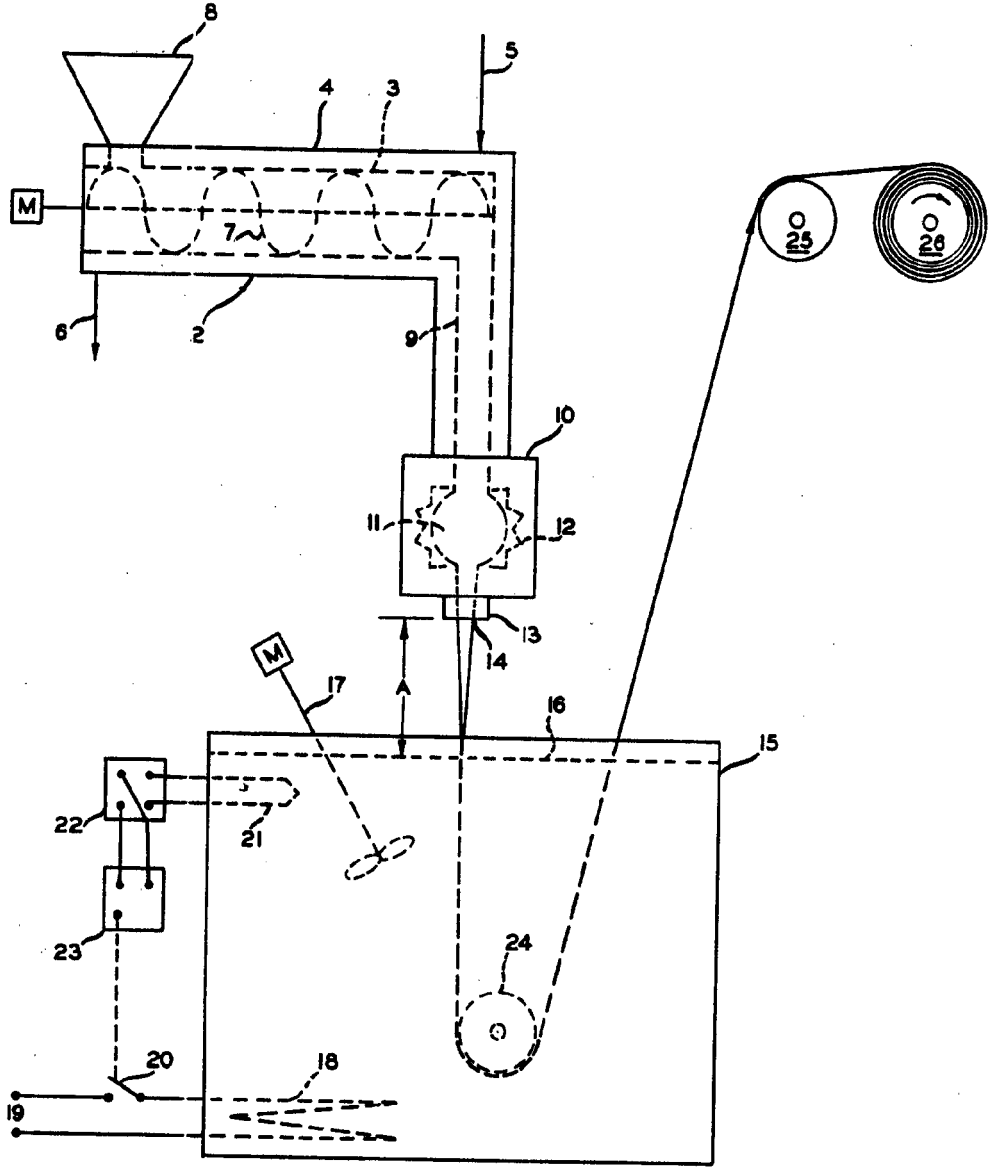


FIG. 1

PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
P.O. BOX 100
CINCINNATI, OHIO

220017

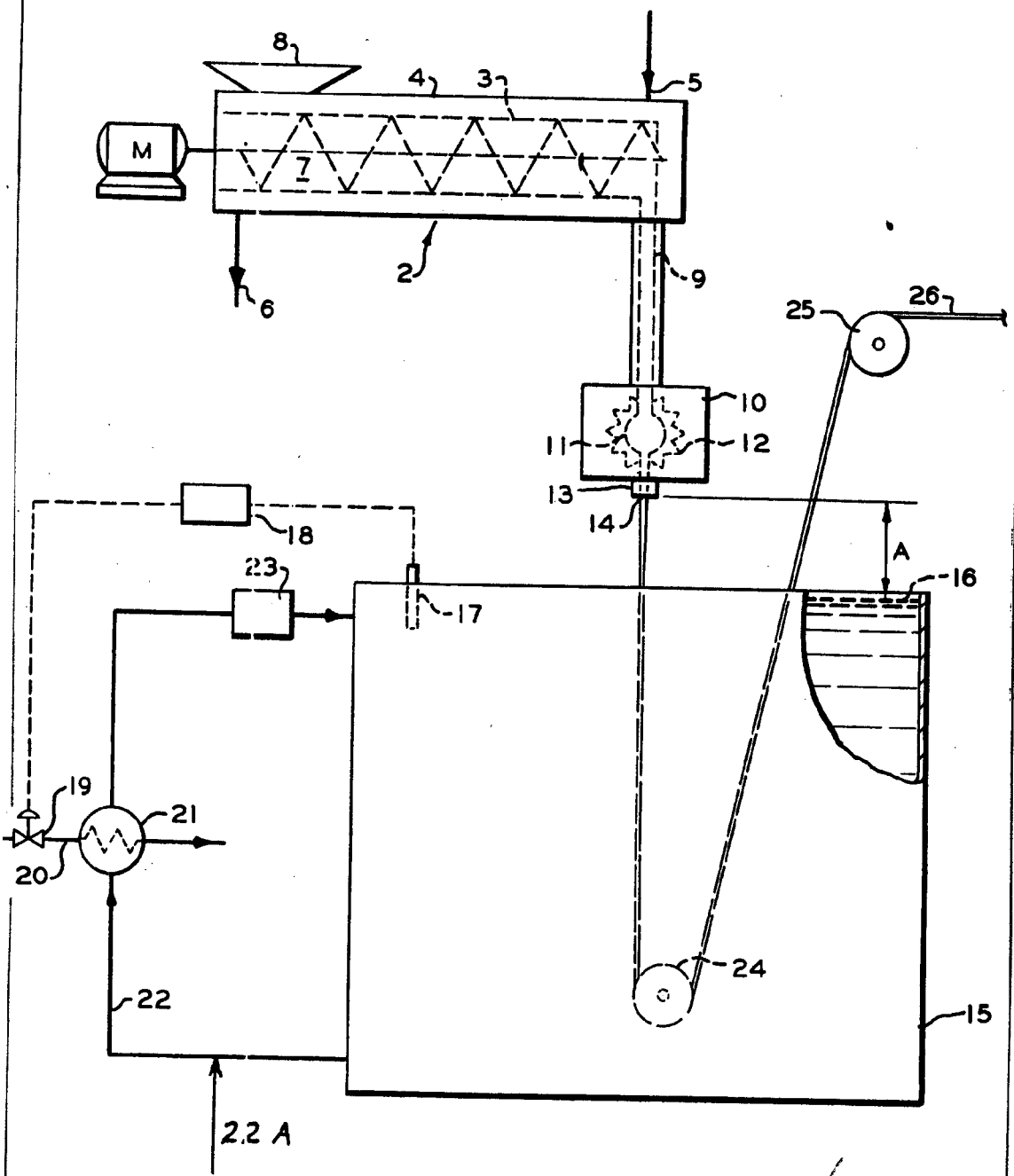


FIG. 2

Handwritten signature or initials in the bottom right corner of the drawing area.