



279727

279727

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

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 232.114 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE HOJAS DE MATERIAS ARTIFICIALES TERMOPLASTICAS ESTIRADAS EN TODOS LOS SENTIDOS DE SU SUPERFICIE".

- - - - -

Memoria descriptiva

El objeto de la Patente 232.114 está constituido por un procedimiento para la obtención de hojas y láminas de materias sintéticas termoplásticas macromoleculares, preferiblemente poliolefinas de baja presión, según el cual se dilatan en un extremo, mediante presión interior y en una medida deseada, obteniendo una lámina de manga, tubos de dichas materias sintéticas, y caracte-

279327



rizado por el hecho de que la dilatación del tubo cerrado en el extremo para dilatar, que se verifica en forma de bola y que provoca un estiramiento en todos los sentidos, es realizada en un campo de temperatura que va del punto de fusión de cristalitas o punto de ablandamiento hasta 60º C, y preferiblemente hasta 30º C, por debajo de dichos puntos y, partiendo de la transición trasera en forma de semiesfera entre el tubo y la bola, se produce la lámina de manga deseada mediante una continua dilatación semiesférica de la entera manga en la misma medida.

Por dicho procedimiento pueden obtenerse láminas estiradas en todos los sentidos de cloruro de polivinilo y de sus copolímeros, así como mezclas, como cloruro de polivinilo plastificado, encontrándose el campo de temperatura en el cual se ejecuta la dilatación esférica, según la reivindicación 1) de la Patente mencionada, entre el punto de ablandamiento y preferiblemente 30º C debajo de dicho punto. El punto de ablandamiento del cloruro de polivinilo, es decir el punto en el cual el plástico empieza a ablandarse, se encuentra aproximadamente a 80º C. Para las mezclas de polímeros, como por ejemplo cloruro de polivinilo plastificado, el punto de ablandamiento se encuentra correspondientemente más bajo, según la cantidad de elementos secundarios añadidos. Como límite inferior deberían considerarse aproximadamente -50º C.

Ahora bien, se ha comprobado que el procedimiento según la Patente anteriormente mencionada de la dilatación esférica de tubos rígidos en láminas estiradas en todos los sentidos puede ventajosamente ser aplicado a cloruro de polivinilo y sus copolímeros, así como mezclas que contengan cloruro de polivinilo, también en el punto de ablandamiento y hasta una temperatura supe-



279727

rior al mismo. Este campo de temperatura va del punto de ablan-
damiento hasta 80° C por encima del mismo. Se ha comprobado que,
para el cloruro de polivinilo, es particularmente favorable pa-
ra la aplicación del procedimiento incluso el campo de tempera-
40 tura de 80 - 130° C. En lugar de tubos pueden naturalmente refor-
zarse por dilatación, por el procedimiento de la invención, tam-
bién láminas de mangas.

Este procedimiento no es todavía conocido. Corrientemente,
las láminas de mangas de cloruro de polivinilo son dilatadas in-
mediatamente después de su salida de la tobera anular de la pren-
sa de extrusión, cuando el material tiene todavía la temperatura
de 165 - 200° C necesaria para la elaboración en la prensa de ex-
trusión. Desde luego, no se produce entonces refuerzo alguno de
la lámina, sino que el espesor de la misma es llevado únicamente
50 a una medida determinada.

Es sabido, además, que las barras de cloruro de polivinilo
pueden ser reforzadas por estiramiento en el campo de temperatu-
ra comprendido entre 80 y 130° C (véase Krekeler y Peukert, "Die
Aenderung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Kunst-
stoffe durch Warmrecken", Informe de Investigación del Ministerio
de Economía y de Tráfico de Nordrhein-Westfalen, nº 135, 1955).
Sin embargo, no era de prever que se conseguiría un estiramien-
to esférico en todo sentido de tubos y de láminas de manga en es-
te campo de temperatura sin que se produjese la rotura de la ma-
60 sa termoplástica plastificada de pared delgada.

Las láminas reforzadas de cloruro de polivinilo fueron pro-
ducidas hasta aquí sólo estirando primero láminas continuas pla-
nas en sentido transversal y a continuación en sentido longitu-
dinal, o bien en sucesión inversa. El procedimiento según la in-
65 vención ofrece sobre aquel la ventaja de que el estiramiento es



279927

70 realizado simultáneamente en todos los sentidos, lo cual es con- siderablemente más sencillo y racional. Pueden obtenerse tanto mangas de lámina como también láminas continuas planas cortando la manga de lámina. Sobre el procedimiento descrito en la Patente anteriormente mencionada, el trabajo según la invención, rea- lizado en un campo de temperatura superior al punto de ablanda- miento, ofrece la ventaja de que es necesaria una menor presión interior para la dilatación de los tubos y de que, según la es- tructura plástica del plástico, es posible tratar mecánicamente
75 una mayor cantidad de plástico por unidad de tiempo.

80 Por el procedimiento según la invención pueden obtenerse di- lataciones y estiramientos longitudinales de la manga de lámina de cloruro de polivinilo de hasta el 500%. Este estiramiento en todos los sentidos conduce a considerables aumentos de la resis- tencia. La medida del aumento de resistencia depende de la tem- peratura a la cual se efectúa el estiramiento. Cuanto más baja es la temperatura, tanto mayor es la resistencia conseguida. Por ejemplo, dilatando al 300% a 85° C, pueden alcanzarse valores de resistencia de la lámina acabada de aproximadamente 1100 kg/cm²,
85 y a 130° C de aproximadamente 900 kg/cm². Por el contrario, las láminas sopladas de cloruro de polivinilo sin estirar corrientes del comercio revelan valores de resistencia de 500 - 650 kg/cm².

90 En la aplicación del procedimiento según la invención es ne- cesario un recorrido de calentamiento, y respectivamente de en- friamiento, para llevar el tubo y respectivamente la manga ini- cial a la temperatura según la invención. Cuando la manga ini- cial está fría, tiene que ser calentada a la temperatura según la invención. Pero también puede estar más caliente de lo nece- sario para la dilatación, por ejemplo cuando la dilatación tie-
95 ne que ser ejecutada a continuación de la fabricación de la man

279327



ga inicial en la máquina de extrusión. En este caso, después de su salida de la prensa de extrusión, tiene que ser enfriada a la temperatura según la invención en un recorrido de enfriamiento. Para el mantenimiento lo más exacto y uniforme posible de la temperatura de la invención, puede ser ventajoso enfriar primero la manga inicial después de su salida del dispositivo calibrador de la prensa de extrusión y calentarla nuevamente a la temperatura según la invención en el recorrido de calentamiento siguiente.

100

105

A su salida del recorrido de calentamiento y respectivamente de enfriamiento, la manga inicial es soplada de manera progresiva, por presión interior, en forma semiesférica, y a continuación enfriada, aplanada de manera conocida y sacada. Hay que velar por que la manga inicial, al recorrer el recorrido de calentamiento y respectivamente de enfriamiento no se dilate prematuramente dentro del mismo, aplicándose al tubo de guía. Para ello, puede emplearse ventajosamente el procedimiento de la Patente belga 582.268, según el cual la manga inicial que pasa por el recorrido de calentamiento es sometida a una presión exterior que impide que se produzca una dilatación prematura.

110

115

Para la operación de puesta en marcha puede ser conveniente emplear un dispositivo de calentamiento adicional según la Patente belga 568.388. Gracias a ello se calienta algunos grados más el punto de la manga donde tiene que empezar la dilatación, de modo que la dilatación empieza con seguridad en ese punto. Después de la puesta en marcha, puede desconectarse el dispositivo de calentamiento adicional.

120

El dispositivo de calentamiento y respectivamente de enfriamiento (dispositivo regulador de temperatura) puede haber una cámara de aire caliente o un baño de líquido calentado eléctrica

125



279927

mente o por vapor y mantenido por un dispositivo regulador sobre la temperatura según la invención. Eventualmente, el calentamiento puede aplicarse en forma de calentamiento por irradiación eléctrica, o de otro modo.

130 El procedimiento puede ser empleado para tubos y mangas de cloruro de polivinilo así como para tubos y mangas de copolímeros de cloruro de vinilo con otros monómeros copolimerizables con éste, siempre que los mismos estén constituidos en el 50% por lo menos por cloruro de polivinilo, y además para mezclas de cloruro de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo con otros materiales termoplásticos. También pueden reforzarse por el procedimiento de la invención mezclas de cloruro de polivinilo con, por ejemplo, plastificantes, como cloruro de polivinilo plastificado.

140 Ejemplo 1

Se calienta a 85° C un tubo inicial de cloruro de polivinilo de un diámetro de 100 mm, un espesor de pared de 4,5 mm y de una resistencia en sentido circunferencial y longitudinal de 500 kg/cm² y se dilata mediante presión interior, de manera progresiva, en forma semiesférica contra un casquillo de un diámetro de 300 mm, y se enfría. La manga de lámina así soplada tiene un espesor de pared de aproximadamente 0,5 mm y una resistencia de aproximadamente 1100 kg/cm² en todos los sentidos.

Ejemplo 2

150 Después de su salida de la boquilla de una prensa de extrusión, un tubo inicial de cloruro de polivinilo de un diámetro de 200 mm y un espesor de pared de 10 mm es conducido a través de un adecuado dispositivo regulador de temperatura y llevado en el mismo a una temperatura de 120° C. A su salida del dispositivo mencionado, el tubo es soplado de manera progresiva, por pre-



279727

sión interior, en forma semiesférica, contra un refrigerador cilíndrico de un diámetro de 500 mm. La manga de lámina así obtenida tiene un diámetro de 500 mm, un espesor de 1 mm y una resistencia de aproximadamente 1000 kg/cm^2 en todos los sentidos.

160 Ejemplo 3

a. Con un 80% de cloruro de polivinilo y un 20% de plastificante (ftalato de dioctilo) se fabrica una manga inicial de cloruro de polivinilo plastificado de un diámetro de 50 mm y un espesor de pared de 1 mm. El punto de ablandamiento se encuentra a 165 502 C, medido como máximo de disminución logarítmica en el ensayo de determinación de la fatiga a la torsión de $a \cdot 1 \text{ Hz}$ aprox. según Schmieder-Wolf. La resistencia es de aproximadamente 150 kg/cm^2 , el alargamiento de rotura de aprox. el 400% en sentido longitudinal y circunferencial. Por presión interior, la manga 170 inicial es soplada de manera progresiva, a 902 C y en forma semiesférica, hasta un diámetro de 250 mm, eventualmente templada y luego enfriada; el espesor de la pared es de aprox. 40 , correspondiente a una relación de estiramiento de 5 : 1 en sentido 175 circunferencial y 5 : 1 en sentido longitudinal (estiramiento total 25 : 1). Al cesar la presión interior, la manga estirada y no sometida a la regulación de temperatura vuelve a encogerse hasta un diámetro de aprox. 180 mm; la manga sometida a dicha regulación, por el contrario, no se encoge sino poquísimos. La resistencia a la rotura es de aprox. 240 kg/cm^2 , el alargamiento de 180 rotura de 100 - 150 % en todos los sentidos. Al volver a ser calentada a 1002 C aproximadamente, la manga estirada se contrae hasta un diámetro de aprox. 80 mm y a 1302 C aproximadamente hasta la medida inicial de 50 mm de diámetro.

b. De manera análoga, la manga inicial puede también ser dilatada a una temperatura inferior a 902 C, por ejemplo a 602 C. La 185

279427



resistencia de la manga estirada es entonces de aprox. 270 kg/cm² y el alargamiento de rotura de aprox. 100%.

190 La manga puede también ser soplada a una temperatura superior a 90º C, por ejemplo a 120º C; la resistencia es entonces de aprox. 200 kg/cm² y el alargamiento de rotura del 150 - 200%.

195 Análogamente pueden soplarse también mangas de cloruro de polivinilo plastificado con otras concentraciones de plastificante. El punto de ablandamiento depende del contenido de plastificante; medido como máximo de disminución logarítmica (como antes), por ejemplo para un 75% de cloruro de polivinilo y un 25% de plastificante (ftalato de dioctilo), se encuentra a 37º C aproximadamente, para un 60% de cloruro de polivinilo y un 40% de plastificante (ftalato de dioctilo) se encuentra a 0º C aproximadamente.

200 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 10 de agosto de 1961, bajo el número F 34 660 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
=====

205 1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 232.114: "Procedimiento para la fabricación de hojas de materias artificiales termoplásticas estiradas en todos los sentidos de su superficie" para la obtención de láminas de cloruro de polivinilo, copolímeros o mezclas que contienen cloruro de polivinilo mediante una dilatación en forma de bola,
210 que provoca un estiramiento en todos los sentidos, de un tubo o manga de lámina, cerrado en el extremo para dilatar, de dichas materias sintéticas, caracterizado por el hecho de realizarse la dilatación en un campo de temperatura comprendido entre el
215 punto de ablandamiento hasta 80º C por encima de dicho punto de ablandamiento.

279727



220 2). Perfeccionamientos según la reivindicación 1), caracteriza-
dos por el hecho de que, en el caso del cloruro de polivinilo,
se verifica la dilatación en un campo de temperatura compendi-
do entre 80 y 130º C.

3). PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL Nº 232.114 POR: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE
HOJAS DE MATERIAS ARTIFICIALES TERMOPLASTICAS ESTERADAS EN TO-
DOS LOS SENTIDOS DE SU SUPERFICIE".

225 Esta Memoria consta de nueve ~~hojas~~ foliadas y mecanografía-
das por un solo lado de sus caras.

Madrid, a 2 de Agosto de 1962

Law