

2 OCT. 1964

P.- 27.414



Case S. 63/33

304579

MEMORIA DESCRIPTIVA  
 para solicitar  
 P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
 e n  
 E S P A Ñ A  
 por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en  
 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:  
 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE COMPOSICIONES A  
 BASE DE POLIETILENO Y DE RESINAS POLITERPENICAS"

El presente invento concierne a composiciones a base  
 de polietileno, que contienen resinas politerpénicas y mas  
 particularmente a composiciones a base de polietileno,  
 de alta densidad y de alto peso molecular.

5            Estas composiciones convienen particularmente para la  
 fabricación de películas transparentes, de películas esti-  
 radas biaxialmente, de filamentos y de objetos conformados  
 tales como frascos y recipientes similares, cajas con cubier-  
 ta y maletas.

10           El polietileno de alta densidad, que por otra parte



está apropiado para la fabricación de objetos de todas las dimensiones, es poco utilizado para la fabricación de películas. En efecto, las películas fabricadas por extrusión soplada a partir de este polietileno son fuertemente opalificadas. Las películas, extruidas por medio de una hilera plana y que han sufrido simultáneamente un enfriamiento rápido y un estirado, son transparentes, pero sus propiedades mecánicas son mediocres, y en particular, su resistencia al choque y al desgarramiento según la dirección del estirado, es pequeña.

Se ha probado en remediar esto, y las películas de polietileno de alta densidad y de alto peso molecular, estiradas biaxialmente, no presentan estos defectos. Sin embargo, el estirado biaxial de las películas no es posible más que en un campo estrecho de temperaturas superiores a 100°C. Por poco que sobrepase la velocidad de estirado un determinado límite o por poco que la temperatura, en el momento de su estirado, sufra una ligero descenso, la orientación se acompaña de una opacificación muy marcada.

Se han propuesto diversos medios de mejorar la transparencia de las películas, de los filamentos y de los objetos conformados de polietileno, pero ninguno de ellos ha aportado una solución satisfactoria. Las diversas mejoras propuestas, cuando aumentan la transparencia, perjudican a otras propiedades interesantes del polietileno y especialmente su propiedades mecánicas.

Además, el polietileno de alto peso molecular es difícilmente moldeable por inyección.

El presente invento tiene como objeto composiciones a base de polietileno de alta densidad y de alto peso mo-



lecular y de resinas politerpénicas a razón de 1 a 20% en peso, y preferentemente de 2 a 10%, de resinas politerpénicas y de 99 a 80%, y preferentemente 98 a 90%, de polietileno.

5 El invento concierne igualmente a la fabricación de mezclas de polietileno de alta densidad y de alto peso molecular y de resinas politerpénicas.

El empleo de estas composiciones permite no solamente evitar la opacificación de las películas, de los filamentos y de los objetos conformados, sino que aumenta además la resistencia al choque y al alargamiento en la rotura de estos.

En particular, para la fabricación de películas, la incorporación de resinas politerpénicas al polietileno de alta densidad facilita el estirado en frío, sin alterar la resistencia reforzada que confiere este estirado en frío. Además, permite el estirado biaxial a temperaturas del orden de 40°C a 80°C; las películas así obtenidas poseen propiedades mecánicas sensiblemente mejores que las de una película no orientada.

El presente invento ofrece igualmente un interés considerable en la fabricación de filamentos. La incorporación de resinas politerpénicas al polietileno de alta densidad y de alto peso molecular permite una disminución de la temperatura de estirado de los filamentos, aumentando al propio tiempo la resistencia de éstos. El empleo de composiciones según el invento es igualmente muy ventajoso para la fabricación de objetos conformados, y en particular de frascos.

30 Además, se ha descubierto que las composiciones de po-

304579



lietileno de alta densidad y de alto peso molecular y de resinas politerpénicas poseen propiedades de flexibilidad proximas a las del polipropileno isotáctico, es decir que presentan, seguidamente a un ligero estirado uniaxial,

5 una desacostumbrada resistencia a las flexiones repetidas. Esta propiedad permite el moldeo por inyección en una sola pieza de objetos tales como las cajas con cubierta y maletas, en los que la unión entre el fondo y la cubierta está constituida por una o varias lengüetas de la  
10 misma materia, que sirven como charnelas. Inmediatamente después del desmoldeo, estas lengüetas son flexadas mas allá de su límite elástico y sufren por este hecho un ligero estirado uniaxial. Las lengüetas así estiradas pueden sufrir un número de flexiones superior a 10.000 sin  
15 deteriorarse.

El polietileno que se emplea en el procedimiento del presente invento es un polietileno de baja presión que tiene una estructura lineal así como un alto peso molecular. Está caracterizado por una densidad comprendida  
20 entre 0,94 y 0,97 y un índice de fusión (melt index) inferior a 50, y comprendido preferentemente entre 0,2 y 10.

Entre las resinas politerpénicas empleadas figuran los productos de polimerización del  $\beta$  pineno que responden a la fórmula siguiente:

25

30

334579





mezclador de fluidificación tipo "Henschel" y se vierte se-  
guidamente de manera lenta la resina sobre el polietileno  
por una tubería dispuesta en la cubierta del mezclador.  
Después de 10 minutos de agitación, se obtiene un polvo  
5 no adhesivo que puede servir para alimentar un extrusor en  
que el producto es mezclado en fundido a 200°C y extruido  
en forma de junquillos. Estos son enfriados y cortados des-  
pués en granulos.

Los ejemplos siguientes están destinados a hacer com-  
10 prender mejor el espíritu y el objeto del invento, sin te-  
ner sin embargo un carácter limitativo.

Ejemplos 1 a 6. - Un polietileno de una densidad de  
0,95 y de un índice de fusión de 0,25, en lo que sigue de-  
nominado polietileno A, ha sido mezclado en fundido a 200°C  
15 por medio de un extrusor, con los diversos ingredientes que  
figuran en la tabla 1 que sigue. El extruido del extrusor  
ha sido cortado en gránulos cilíndricos de 3 mm. de diá-  
metro y de 3 mm. de longitud aproximadamente. Se ha medido  
por medio de un viscosímetro de extrusión, similar al des-  
20 crito por E.B. Bagley -J.Appl. Physics, 1957, mayo, p.624,  
la viscosidad de estas mezclas a 250°C y bajo un gradiente  
de velocidad de 100 sec<sup>-1</sup>. Se ha medido igualmente el ín-  
dice de fusión según la norma ASTM -D 1238. Seguidamente  
han sido moldeadas las mezclas, al estado de granulos, por  
25 compresión bajo una presión comprendida entre 50 y 100 kg./  
cm<sup>2</sup>, en un molde positivo calentado a una temperatura com-  
prendida entre 160°C y 180°C, durante 20 minutos. Después  
de este lapso de tiempo, el molde ha sido enfriado por  
circulación de agua fría en un canal previsto a este efec-  
30 to, y se han desmoldeado placas de 120 X 250 mm, de diver-



5        sos espesores. En estas placas, se han tomado muestras para la medida de las diversas propiedades mecánicas siguientes:

- ensayo de tracción según la norma ASTM-D 638
- 5    -ensayo de choque en tracción según el método descrito por C.G. Bragaw-Modern Plastics 1956, 33, junio, p.199.
- medida de la temperatura de fragilidad según la norma ASTM-D 746.

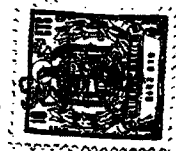
10        Los resultados de estos ensayos figuran en la tabla 1 siguiente y muestran que la incorporación de resinas politerpénicas aumenta la resistencia al choque y al alargamiento en la rotura del polietileno al que han sido incorporadas. Disminuyen los esfuerzos al límite elástico (yield stress), lo que significa que la resistencia a vencer para provocar el estirado en frío queda disminuida. Además, la parte estirada en frío de las probetas que contienen las resinas politerpénicas es transparente, lo que no es el caso para las probetas de referencia, o que contienen estos aditivos.

15

20

Tabla 1

Ejemplo Nº	1	2	3	4	5	6
25    Polietileno A			1000			
Compo- Ionol			0,2			
sición Cera de parafina(a)		100	-	-		
g.    Cera de polietileno(b)			100			
Resina politerpénica A(c)	-		-	100		
30    Resina politerpénica B(d)				-	100	
Resina politerpénica C (e)					-	100



25

Tabla 1 (Continuación)

Ejemplo Nº	1	2	3	4	5	6
Viscosidad a 250°C. 100 seg. -1, pdses	9500	7200	8000	7000	7500	8000
5 Índice de fusión(190°C. 2,16 Kg.) esfuerzo al límite elástico, Kg./cm <sup>2</sup>	0,25	0,36	0,28	0,43	-	-
Ensayo tensión de rotu- de ra, Kg./cm <sup>2</sup> tracción	277	272	247	211	220	250
10 alargamiento en (50 mm/min) la rotura,%	133	116	112	103	110	110
aspecto de la porción estirada	50	53	53	93	85	60
	opaco	opales- cente	opaco	transparente.		
Resistencia al choque en tracción, Kg. cm/cm <sup>3</sup>	140	80	100	150	140	100
15 Temperatura de fragilidad, °C	-119	-100	-104	-91	-85	-80

- (a) cera de parafina con un punto de fusión de 72-74°C
- (b) cera de polietileno AC-6 A (ALLIED CHEMICAL)
- (c) resina politerpénica A: punto de fusión 10°C
- 20 (d) resina politerpénica B: punto de fusión 55°C
- (e) resina politerpénica C: punto de fusión 115°C

25 Ejemplos 7 a 12. - Un polietileno de una densidad de 0,96 y de un índice de fusión de 5,5. en lo que sigue denominado polietileno B, es mezclado con diversos ingredientes y tratado siguiendo la misma técnica que la descrita en los ejemplos 1 a 6.

30 Las composiciones examinadas y los resultados obtenidos figuran en la Tabla 2 siguiente. Estos resultados

3000

25



muestran, igual que los de los ejemplos 1 a 6, que la incorporación de resinas politerpénicas mejora la resistencia al choque y el alargamiento en la rotura, y hace transparente a la porción estirada en frío de las probetas.

5

Tabla 2

Ejemplos Nº	7	8	9	10	11	12
Com- Polietileno B			1000			
po- Ionol			0,2			
10 sí- Cera de parafina(a)		100	-			
ción Cera de polietileno(b)			100			
Resina politerpénica A(c)	-	-		100		
Resina politerpénica B(d)					100	
Resina politerpénica C(e)						100
15 Viscosidad a 250°C, 100 seg <sup>-1</sup> poises	2300	1500	1600	1700	1700	1700
Indice de fusión(190°C, 2,16kg)	5,5	8,4	7,9	7,9	6,6	6,8
Ensa- esfuerzo al límite elás yo de tico Kg./cm <sup>2</sup>	296	-(x)	-(x)	236	238	271
20 trac- tensión de rotura, kg/cm <sup>2</sup> ción	160	288	281	150	110	-
alargamiento en la ro- tura, %						
aspecto de la porción opaca estirada	opaca	opales- cente	opaca	transparente	transparente	transparente
Resistencia al choque en - tracción, Kg. cm/cm <sup>3</sup>	60	31	51	80	76	45
25 Temperatura de fragilidad, °C	-82	+32	+42	+5	+7	+20

(a) (b) (c) (d) (e) : Vease Tabla 1

(x) la rotura se produce en el "punto de limite elastico"

30

Ejemplos 13 a 17.- El polietileno A, de los ejemplos

3043



1 a 6, añadido con diferentes dosis de la resina politerpénica A, según la tabla 3 siguiente, es mezclado en fundido a 200°C por medio de un extrusor. El extruido del extrusor ha sido cortado en granulos cilíndricos de 3 mm de diámetro y de 3 mm de longitud. Estos granulos han sido introducidos en una prensa de inyección equipada de un molde conforme a la norma ASTM-D 643, y que permite fabricar probetas en forma de halteras destinadas a ensayos de tracción según la norma ASTM-D 638. Estos ensayos de tracción han sido efectuados a la velocidad de 50mm/min y a 23°C. Los resultados comprenden el esfuerzo al límite elástico y la tensión de estirado plástico. Se observará que el efecto beneficioso de la incorporación de resinas politerpénicas sobre la transparencia de la porción estirada en frío de las probetas, y sobre la resistencia al plegado, así como sobre la facilidad de estirado en frío (medida por la diferencia Y-Z), es muy notable a partir de dosis de 20 g. de resina politerpénica por Kg. de polietileno, o sea 2% en peso aproximadamente.

20

Tabla 3

Ejemplos N°		13	14	15	16	17
Com- po- si- ción.	Polielileno A			1000		
	Ionol			0,2		
	Resina politerpénica A	0	20	50	100	200
esfuerzo al límite elástico (Y), kg/cm <sup>2</sup>		230	210	190	170	150
"Tensión de estirado plástico" (Z) kg./cm <sup>2</sup>		130	120	120	110	110
30	Y - Z, kg/cm <sup>2</sup>	100	90	70	60	40
Aspecto de la porción estirada		opaca	transparente			



Ejemplos 18 y 19. - Un polietileno de densidad 0,95 y de índice de fusión 0,7, en lo que sigue denominado polietileno C, ha sido mezclado en fundido a 200°C con los ingredientes que figuran en la tabla 4 siguiente, por medio de un extrusor.

Las mezclas son tratadas seguidamente de la manera descrita en los ejemplos 13 a 17. Los ensayos de tracción han sido efectuados a la velocidad de 50 mm/min, y a diversas temperaturas.

Cuando se estiran las probetas a velocidad constante, la fuerza aplicada a la mordaza de la máquina de estirado aumenta hasta un valor máximo; la velocidad de esta fuerza máxima a la sección inicial de la probeta es denominada "esfuerzo al límite elástico" (yield stress), y representa la resistencia a vencer para estirar el material en el campo plástico. Después de haber pasado por un máximo, la fuerza disminuye para mantenerse seguidamente sensiblemente constante hasta la rotura. Esta fuerza en la rotura, dividida por la sección inicial de la probeta es denominada "tensión de estirado plástico". Si la diferencia entre la "esfuerzo al límite elástico", y la "tensión de estirado plástico" es grande, el estirado en frío es difícil y corre el riesgo de ser impedido por una rotura prematura. Cualquier modificación de las condiciones operativas o del comportamiento del material que disminuye la diferencia entre "el esfuerzo al límite elástico" y la "tensión de estirado plástico", tendrá como efecto facilitar el estirado y disminuir el riesgo de rotura prematura.

Los ejemplos de la tabla 4 muestran que, para un mismo material, el aumento de la temperatura facilita el es-

304579



3  
tirado. Igualmente, la incorporación de la resina politerpénica A al polietileno disminuye la diferencia "esfuerzo al límite elástico" "tensión de estirado plástico".

5 Las probetas que han sufrido un estirado en el campo plástico presentan una porción que ha sufrido una estrechación, y cuya sección es menor que la sección inicial de la probeta. Esta porción es transparente, para el polietileno adicionado con resina politerpénica, cualquiera que sea la temperatura a la que se haya efectuado el estirado. Para el polietileno que no contiene resina politerpénica, esta porción no es transparente mas que cuando el estirado ha sido efectuado a una temperatura superior o igual a 100°C.

15 Para cada una de las probetas estiradas, la porción estrechada ha sido fijada entre las mordazas de la máquina de tracción y se ha medido el esfuerzo necesario para provocar su rotura. En todos los casos, la tensión de rotura de la porción estrechada es superior a la tensión de rotura de una probeta no estirada. El estirado en frío provoca pues un refuerzo del material. Los resultados expuestos en la tabla 4 muestran que la tensión de rotura de las probetas reforzadas depende de la temperatura a la que se ha efectuado el estirado, pero es sensiblemente la misma, contenga o no contenga el polietileno una resina politerpénica.

25 Estos ejemplos muestran pues que la incorporación de resina politerpénica al polietileno facilita su estirado en frío, sin alterar la resistencia reforzada que confiere este estirado en frío.

30

304579



Tabla 4

Ejemplos N°		18	19						
5	Polietileno C	1000							
	Ionol	0,2							
	Resina politerpénica A	-	100						
Temperatura del estirado °C	Resultados (x)	Y	Z	Y-Z	X	Y	Z	Y-Z	X
20		263	189	74	-	225	169	56	-
40		203	165	38	-	167	144	23	800
60		146	131	15	1200	132	123	9	1100
80		112	102	10	1300	101	93	8	1500
100		77	70	7	1800	70	63	7	1800

- 15 (x) Y: "esfuerzo al limite elastico" Kg/cm<sup>2</sup>  
 Z: "tensión de estirado plástico" Kg/cm<sup>2</sup>  
 X: tensión de rotura de la porción reforzada Kg/cm<sup>2</sup>

20 Ejemplos 20 y 21.- Granulos, obtenidos según el modo operatorio de los ejemplos 13 a 17 a partir de polietileno C y de resina politerpénica A, han sido hilados, por medio de un extrusor provisto de una hilera circular de 0,8 mm de diámetro, al estado de un hilo de aproximadamente 1 mm de diámetro que han sido enfriado en agua fria. Seguidamente ha sido estirado este hilo por paso sobre un primer tren de cilindros I cuya velocidad periferica es de 10 m/min y seguidamente sobre un segundo tren de cilindros II, cuya velocidad periferica es de 100 m/min. Entre estos dos trenes de cilindros el hilo pasa por un baño

30457\*



de agua a temperatura regulable. Después del estirado se obtiene un hilo de aproximadamente 0,3 mm de diámetro, del que se mide la resistencia. Los resultados obtenidos figuran en la tabla 5. Muestran que la incorporación de resinas politerpénicas disminuye la temperatura mínima de estirado sin rotura y aumenta la resistencia de los filamentos.

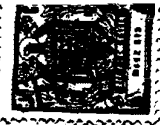
Tabla 5

Ejemplos N°	20	21
Compo- Polietileno C	1000	
si- Ionol	0,2	
ción. g/Kg. Resina politerpénica A	-	100
Temperatura mínima de estirado sin rotura °C	90	40
Tenacidad del hilo estirado a esta temperatura, g./denier	5	6

Ejemplos 22 y 23. - Los granulos obtenidos según el modo operatorio de los ejemplos 13 a 17 han sido transformados, por medio de una extrusor equipada con una hilera anular, en un tubo de 150 mm. de diámetro y de 0,2 mm de espesor, por el procedimiento clasico de extrusión soplada.

Se ha cortado una longitud de 1 m. aproximadamente de este tubo y, conforme a la figura 1 del esquema anexo, se ha sujetado de él un extremo, por medio de un collar de apriete 1 a una tubería 2 fija acoplada a un manantial de aire comprimido 3. El otro extremo ha sido fijado por medio de un collar de apriete 4 a un cilindro macizo 5, solidario de un equipo movil que ejerce sobre el tubo 7 un esfuerzo de tracción axial, a la velocidad de 500 mm/min. Al

304579



25

mismo tiempo, se introduce por la tubería limitado a 0,9 m<sup>3</sup>/h (medido a 20°C y a la presión atmosférica). El tubo 7 está rodeado por un recinto 8 en el que circula aire a temperatura regulable, introducido por la tubería 9.

5 La tracción y la presión provocan simultáneamente un estirado longitudinal y un inflado del tubo, que se estira pues biaxialmente. La relación de estirado es aproximadamente de 2:1 en las dos direcciones.

10 Se miden las propiedades mecánicas de la película estirada obtenida. Los resultados están consignados en la tabla 6. El estirado no se efectúa sin desgarramiento mas que cuando la temperatura del aire que circula en el recinto es superior a un determinado límite. La tabla 6 muestra que para el polietileno exento de aditivos, este  
15 límite es próximo a 100°C. La incorporación de resina politerpénica desplaza este límite hacia 50°C. Las propiedades mecánicas de la película estirada obtenida no están  
20 sensiblemente influenciadas por la presencia de resina politerpénica.

20

Tabla 6

Ejemplos Nº		22	23	
25	Compo- Polietileno C	1000		
	si- Ionol	0,2		
	ción. Resina politerpénica A	-	100	
Temperatura mínima de estirado sin rotura, °C		100	50	
Tensión de rotura de la película estirada kg/mm <sup>2</sup>				
		{ dirección longitudinal	4	4
		{ dirección transversal	4	4

30



Ejemplos 24 a 28.- El polietileno B, descrito en los ejemplos 7 a 12, es mezclado en fundido a 200°C con los diversos ingredientes que figuran en la tabla 1, por medio de un extrusor.

5 El extruido de éste es cortado en granulos cilindricos de aproximadamente 3 mm de diámetro y 3 mm de longitud.

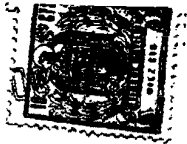
Las mezclas obtenidas son moldeadas por inyección de manera que se obtienen las probetas representadas en la figura 2 del esquema anexo. Estas probetas son sometidas a flexiones repetidas según la norma DIN 53374, a razón de 1000 flexiones por minuto, hasta la rotura.

Tabla 7

Ejemplos Nº	24	25	26	27	28
Com Polietileno B			1000		
po- si- Ionol			0,2		
ción g/KG Resina politerpénica A	0	20	50	100	200
Número de flexiones antes de la rotura	1200	4600	10 000	10 000	10 000

25 Se comprueba que la incorporación de resina politerpénica al polietileno aumenta considerablemente el número de flexiones que puede sufrir una probeta antes de su rotura. Las mezclas convienen pues para la fabricación de lengüetas que sirven de charnelas y, lo que es particularmente interesante, para el moldeo en una sola pieza de objetos tales como cajas con cubierta y maletas, en las que la unión entre el fondo y la cubierta está constituida por una o varias lengüetas del mismo material, que

304572



sirven de charnelas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 11 de octubre de 1.963 y bajo el número 950.290, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º. - Un procedimiento para la fabricación de composiciones a base de polietileno y de resinas politerpénicas caracterizado por que se mezcla, a una temperatura superior a 100°C, en aparatos de mezcla conocidos de por sí, del 1 al 20% en peso y preferentemente de 2 a 10% de una resina politerpénica, y de 99 a 80%, y preferentemente de 98 a 90%, de polietileno de una densidad superior a 0,94 y de un índice de fusión inferior a 50.

20

2º. - Un procedimiento para la fabricación de películas transparentes, de películas transparentes estiradas biaxialmente, de filamentos y de objetos conformados, caracterizado por que se utilizan composiciones de polietileno y de resinas politerpénicas según la reivindicación 1.

25

3º. - Un procedimiento para la fabricación de peli-

30

204579

304579



las transparentes estiradas biaxialmente, caracterizado por que se estiran, a temperaturas comprendidas entre 40°C y 80°C, películas constituidas por composiciones de polietileno y de resinas politerpénicas según la reivindicación 1.

5

4º. - Un procedimiento para la fabricación de objetos en dos partes unidos por una o varias lengüetas que sirven de charnelas y en particular de cajas con cubierta y de maletas, caracterizado por que se fabrican estos objetos a partir de composiciones según la reivindicación 1, por que se efectúa el moldeo por inyección de estos objetos referidos en una sola pieza y que después del desmoldeo, las lengüetas que sirven de charnelas son flexadas mas allá de su límite elástico y sufren un ligero estirado uniaxial.

10

15

5º. - Un procedimiento para la fabricación de composiciones a base de polietileno y de resinas politerpénicas.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20

Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 2 OCT 1964

P.A.

Alberto de Eusebio

25

7799  
OFFICE OF THE  
COMMISSIONER OF PATENTS  
WASHINGTON, D. C. 20540

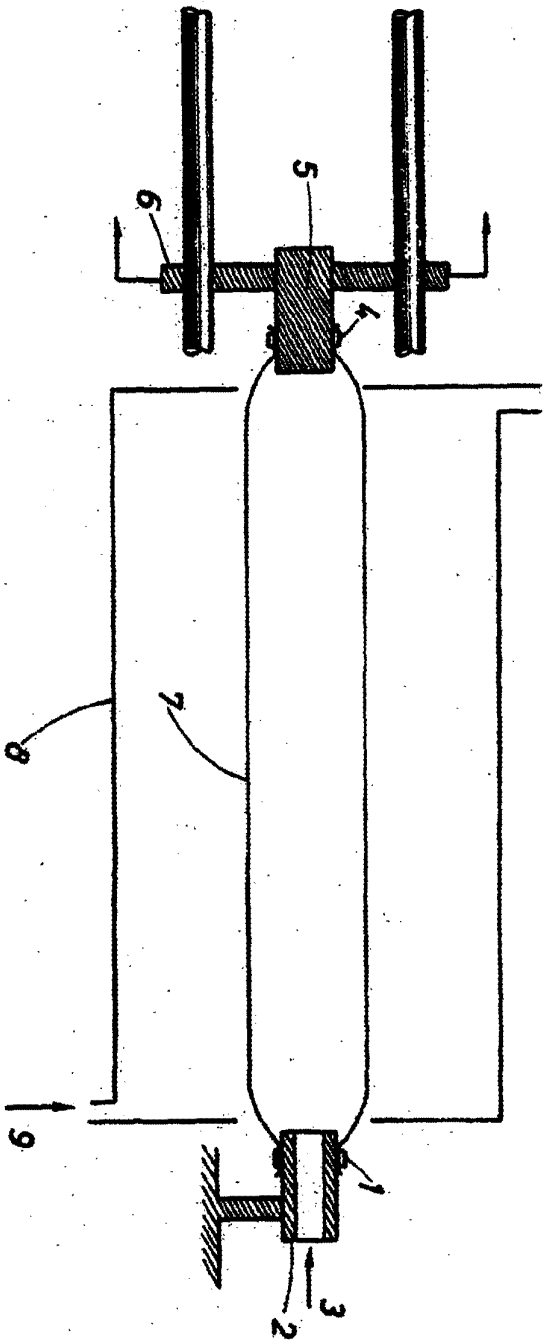


Fig. 1.

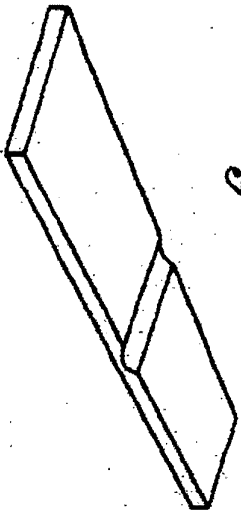


Fig. 2.

304579



25