

P.- 42.757 ⁵⁷⁷ 802

P 1699 Sp.

23 OCT. 1969

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-29</u>
SUBCLASE <u>F</u>

372802



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad ~~de nacionalidad~~ Holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PELICULAS DE POLIPIVALOLACTONA". (Clase Internacional B29f C08g).



La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de películas de polipivalolactona. El término "polipivalolactona" se aplica en esta Memoria -
descriptiva y en las reivindicaciones a un polímero que
5 consta sustancialmente, es decir en el menos 95% en peso, de unidades estructurales que tienen la fórmula -
- O - CH₂ - C(CH₃) - C (O) -. El polímero que ha de emplearse según la invención es en particular un homopolí-
mero de pivalolactona.

10 La polipivalolactona ha sido considerada desde hace mucho tiempo inadecuada para la fabricación de películas; véase, por ej., "Industrie des Plastiques Modernes", 1962, pág. 17. Las películas fabricadas a partir de este material eran frágiles, y su orientación
15 por estirado era prácticamente imposible. Se han propuesto varias sugerencias en la técnica con el objeto de solucionar esta dificultad. Así, se ha propuesto copolimerizar pivalolactona con otra beta-lactona, o emplear
polímeros de homólogos superiores de la pivalolactona.
20 Sin embargo, de este modo se pierden las propiedades típicas de la polipivalolactona. Se ha propuesto también en
friar rápidamente una película de polipivalolactona a una temperatura inferior a -25°C. Este procedimiento requiere métodos de enfriamiento poco corrientes, que implican
25 por ejemplo, el enfriamiento con dióxido de carbono y cloruro de metileno.

Se ha comprobado ahora que pueden obtenerse películas útiles de polipivalolactona extruyendo polipivalolactona a través de una abertura longitudinal, estirando
30 después de masa fundida extruída en una proporción -



entre 5:1 y 500:1, hasta formar una película que es enfriada hasta una temperatura inferior a 150°C, a tal velocidad que se obtiene una película transparente, después de lo cual la película transparente es estirada primero a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C, a una proporción tal de estirado que deje un alargamiento de 10-200% en la película, después es relajada térmicamente a una temperatura de entre 110 y 220°C sin aplicación de tensión de estirado, y seguidamente estirada nuevamente a una temperatura comprendida entre 100 y 220°C, a tal proporción de estirado que quede en la película un alargamiento de 5-70%. La película resultante posee una elevada tenacidad, un bajo alargamiento y es altamente contraíble cuando es sometida a temperaturas por encima de 100°C. Este tipo de película puede encontrar aplicación en embalaje, por ejemplo.

El criterio de transparencia en esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones pertinentes es un valor de turbidez determinado en el ensayo descrito en ASTM D 1003 (procedimiento A, fuente de CIE: C), aplicado a la polipivalolactona sin otros aditivos, tales como estabilizantes, pigmentos, etc. Con el fin de concordar con el criterio de transparencia, el valor de la turbidez de películas, en %, ha de ser como máximo igual a $H = 10 \frac{d}{d + 4'5}$, siendo d el espesor de la película en mm.

El enfriamiento de la película una vez estirada ha de conseguirse muy rápidamente, aunque no es necesario el riguroso enfriamiento hasta -25°C o menos, prescrito por la técnica anterior. Una disminución en la temperatura de la polipivalolactona fundida, que puede ser

372802



230

de 240-310°C, y preferiblemente 265-290°C, hasta un valor inferior a 150°C, y preferiblemente inferior a 100°C, ha de conseguirse en una fracción de un segundo. Los medios adecuados para el enfriamiento muy rápido a alta velocidad son corrientes intensas de aire, llamadas cuchillas de aire. Para el enfriamiento pueden emplearse, en lugar de aire, otros gases o vapores, o incluso líquidos, tal como el agua. La masa fundida extruída puede ser -
5 enfriada también sobre cilindros enfriados que tienen -
10 una temperatura superficial inferior a 150°C, por ej. 10-30°C. Puede ser aplicada una cuchilla de aire en un lugar en que la temperatura de la película es aún superior a 200°C, y preferiblemente todavía superior a 250°C. Ventajosamente, la cuchilla de aire enfría una cara de
15 la película, mientras que la otra cara es enfriada por un cilindro. La película es comprimida contra la superficie del cilindro por la cuchilla de aire, lo que hace más efectivo el enfriamiento.

En el caso de que se emplee una cuchilla de aire
20 la disposición más adecuada del aparato es aquélla en que la masa fundida es estirada en dirección horizontal, o - casi horizontal.

Para ser enfriada con suficiente rapidez, la película estirada no ha de ser, preferiblemente, más gruesa de 0'5 mm., y más preferiblemente no más gruesa de 0'2 mm.
25

Se obtienen resultados muy buenos cuando la polipivalolactona es extruída a través de una ranura de 0'1-1 mm, y es estirada con proporciones de entre 10:1 y 50:1, y preferiblemente entre 15:1 y 35:1. Bajo estas condi-
30

372802



23

ciones pueden obtenerse películas con un espesor comprendido entre 0'01 y 0'05 mm. Cuando se desean películas - más finas, se escogen ranuras más estrechas y proporciones de estirado mayores. Se obtienen de modo adecuado -
5 películas incluso de 0'002 - 0'01 mm. por extrusión a través de una ranura de aproximadamente 0'1 a aproximadamente 0'5 mm. de anchura, y relaciones de estirado de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 200:1.

La velocidad de estiramiento (en % por segundo) puede ser variada muchísimo, siempre que se conserve la coherencia o continuidad física en el material estirado (es decir, la velocidad no ha de ser tan elevada que se rompa la película estirada), y siempre que se evite la -
10 cristalización prematura en la película de polipivalolactona extruída, es decir, antes de que se haya obtenido el grado deseado de estiramiento.
15

Una vez enfriada hasta formar una película transparente, como se ha descrito anteriormente, la película puede ser estirada fácilmente, a una temperatura de entre
20 20 y 200°C, a una proporción de estirado tal que deje en la película un alargamiento de 10-200% (en el momento de la rotura de la película). Este tanto por ciento de alargamiento ha de ser medido en la dirección de estiramiento. Durante el estirado, la temperatura es, preferiblemente,
25 de entre 100 y 200°C, y en particular de 125°C como mínimo. La película puede ser estirada en una sólo dirección, o en dos o más direcciones. Las proporciones de estirado preferidas son las que dejan un alargamiento de al menos el 20%, y especialmente de 40-80%, en la película. La proporción de estirado es usualmente al menos de 1:1'2, y pre
30

372802



feriblemente de entre 1:1'5 y 1:7, es decir, la película es estirada de 1'5 a 7 veces su longitud original. La proporción real de estirado que ha de aplicarse para obtener una película con un alargamiento de 10-200% puede ser averiguada empíricamente, según métodos muy conocidos en la técnica.

La película estirada es después relajada por calor a una temperatura de entre 110 y 220°C, y preferiblemente de entre 150 y 200°C, sin aplicación de esfuerzo de estiramiento o tensión. La película puede dejarse contraer libremente o en un cierto grado, pero es ventajoso mantenerla a longitud constante durante su relajación. La relajación térmica puede ser efectuada por los medios utilizados comúnmente, como por ejemplo haciendo pasar la película sobre una superficie calentada o a través de una estufa. El tiempo de relajación varía en general desde una fracción de segundo hasta 30 minutos, dependiendo el tiempo de la temperatura adoptada; por ej. es de 5-10 minutos a 180°C.

La película relajada por aplicación de calor es seguidamente estirada de nuevo a una temperatura de entre 100 y 220°C, a tal proporción de estiramiento que quede en la película un alargamiento de 5-70%. La proporción de estirado adecuadas se encuentran en el intervalo de 1:1'1 a 1:1'8, y preferiblemente de 1:1'2 a 1:1'6.

Sometiendo la película a una segunda relajación térmica a una temperatura de entre 110 y 220°C sin aplicar tensión o estiramiento, puede obtenerse una película transparente y elástica.

Las varias etapas del procedimiento según la

372802



invención pueden llevarse a cabo separadamente, pero es ventajoso hacer pasar la película de modo continuo a través de las sucesivas etapas, una tras otra.

5 Las películas estiradas obtenidas según la presente invención pueden ser empleadas para muchos fines. Estas películas son adecuadas como material de embalaje. Otras aplicaciones son las películas fotográficas o las cintas magnéticas. Las películas delgadas son las más adecuadas para su fibrilación. Los productos fibrilados pueden ser convertidos en filamentos e hilos por re-
10 torcido, y los hilos y filamentos pueden ser empleados en la fabricación de materiales textiles tejidos, gasas y otros materiales textiles. Los productos fibrilados pueden emplearse también en la fabricación de materiales
15 textiles no tejidos, todos según técnicas conocidas.

EJEMPLO

En una extrusora de émbolo provista de una hilera de ranura de dimensiones 15'7 x 0'2 mm, fué obteni-
20 da película de polipivalolactona por extrusión. La polipivalolactona tenía un índice límite de viscosidad de 1'10 dl/g., determinado en alcohol bencílico a 150°C. La temperatura de la hilera o boquilla fué mantenida a 285°C. La velocidad de extrusión era de 0'71 cm³/min
25 (que corresponde a una velocidad lineal de la película de 0'226 m/min). La película fué enfriada directamente en agua a 15°C (nivel de agua, 5 cm. por debajo de la hilera) y recogida con una velocidad de 6 m/min (relación de estiramiento, 26'5:1).

30

372802



La película transparente final tenía un espesor de 30 micras y una anchura de 4 mm.

La película obtenida fué estirada a una temperatura de 175 grados centígrados aplicando una relación de estirado de 1:4, lo que dió como resultado una película elástica con una resistencia a la tracción, en la dirección de estiramiento, de 200 kg/cm², y un alargamiento en el punto de rotura de aproximadamente 70%.

Después de un recocido de está película a una temperatura de 180°C durante 8 minutos a longitud constante, la película fué estirada de nuevo a 185°C con una proporción de estirado de aproximadamente 1:1'5, obteniéndose una película con una elevada resistencia a la tracción (4500 kg/cm²) y un alargamiento a la rotura relativamente bajo (15%), y una elevada contracción (contracción del 35% a 180°C).

Después de la relajación térmica de esta película a 180°C, libre de tensión, se obtuvo una película con una elasticidad excepcionalmente alta, que tenía una resistencia a la tracción de 3200 kg/cm² y un alargamiento a la rotura de 70% aproximadamente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 25 de Octubre de 1.968, bajo el Nº. 50.769/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

372802

23



REIVINDICACIONES

5 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:

10 1.- Un procedimiento para la preparación de películas de polipivalolactona, que comprende extruir polipivalolactona según se ha definido anteriormente, a través de una ranura longitudinal, estirar seguidamente la masa fundida extruída a una proporción de entre 5:1 y 500:1, hasta formar una película que es enfria
15 da hasta una temperatura inferior de 150°C, a tal velocidad que se obtiene una película transparente, con lo - cual la película transparente se estira primero a una - temperatura de entre 20 y 200°C, a una proporción de estirado tal que deja en la película un alargamiento de
20 10-200%, después se relaja térmicamente a una temperatura de entre 110 y 220°C sin aplicar tensión de estirado, y seguidamente se estira de nuevo a una temperatura de entre 100 y 220°C, a una proporción de estirado tal que de
ja en la película un alargamiento de 5-70%.

25 2.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el que la polipivalolactona es un homopolímero de pivalolactona.

30 3.- Un procedimiento según se reivindica en las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la proporción de estirado de la masa fundida extruída está comprendida entre 10:1 y 200%1.

372802

230



4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la polipivalolactona es estirada hasta formar películas no más gruesas de 0'2 mm.

5

5.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4, en el que la polipivalolactona es extruída a través de una ranura de una anchura de 0'3-1 mm. , y estirada con una proporción de entre 15:1 y 35:1 hasta formar películas que tienen un espesor de 0'01-0'05 mm.

10

6.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el enfriamiento de la película estirada es conseguido en una fracción de un segundo.

15

7.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la película estirada es enfriada por ambas caras dirigiendo una cuchilla de aire a una cara de la película, y comprimiendo la otra cara contra la superficie de un cilindro de enfriamiento.

20

8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el enfriamiento es efectuado en un lugar en el que la temperatura de la película es aún superior a 250°C.

25

9.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la película enfriada es estirada en la primera etapa a una temperatura de al menos 125°C.

30

10.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la pro-

372802



porción de estirado en la primera etapa está comprendida entre 1:1'5 y 1:7.

5 11.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que en la primera etapa es empleada tal proporción de estirado que queda en la película un alargamiento de 40-80%.

10 12.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la relajación por calor es efectuada a una temperatura superior a 150 e inferior a 200°C.

13.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que, durante la relajación térmico o por calor, la longitud de la película es mantenida constante.

15 14.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que, en el segundo estirado, se aplica una proporción de estirado de 1:1'2 a 1:1'6.

20 15.- Un procedimiento para la preparación de películas de polipivalolactona elásticas en el que una película obtenida según las reivindicaciones precedentes es relajada térmicamente a una temperatura de entre 110 y 22°C, sin aplicación de tensión de estiramiento.

25 16.- Un procedimiento para la preparación de películas de polipivalolactona.

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

23 OCT



Esta Memoria consta de doce hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

23 OCT. 1969

P.A.

5

Alberto de Elzaburu
Por Poder *Alta*

372802