

437.068

Int. Cl.: COPF

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una  
PATENTE DE INVENCION  
por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIETILENO DE ALTA  
TEMPERATURA DE FUSION".

Cuyo registro se solicita por VEINTE AÑOS, con  
protección para todo el territorio nacional, a nombre y favor  
de D. Ryozo Kitamaru, de nacionalidad Japonesa, domiciliado en  
UJI, KYOTO-FU 611, JAPAN.

El presente invento describe un procedimiento para  
la preparación de polietileno de alta temperatura de fusión y  
transparencia, con una estabilidad dimensional excelente a al-  
tas temperaturas a partir de polietileno de alta cristalini-  
dad. Como es sabido, los polimeros de etileno con alta crista-  
lidad se preparan por procedimientos de polimerización llama-  
dos de baja o media presión, dando lugar a materiales que pre-  
sentan una temperatura de fusión de 137 a 138°C después de  
cristalización isotérmica a 130°C a partir del fundido.

Estos polietilenos, formados por secuencias linea-

5  
10

les de unidades metilénicas, presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y de estabilidad frente a agentes químicos.

5 Aunque los polietilenos de este tipo han encontrado muchas aplicaciones como consecuencia de las características mencionadas, algunas propiedades pueden ser mejoradas y entre ellas cabe citar la temperatura de fusión o reblandecimiento, que no son suficientemente altas en muchas aplicaciones. También es posible mejorar el grado de contracción a alta  
10 temperatura y su falta de transparencia.

Para mejorar estas propiedades se han realizado diversos intentos. Por ejemplo, se ha propuesto irradiar moldeados de polietileno tales como botellas, contenedores, etc. con radiación ionizante para entrecruzarlo. Aunque el polietileno así irradiado mejora la estabilidad dimensional a alta  
15 temperatura no se consigue aumentar la temperatura de fusión ni la transparencia. Recientemente se han desarrollado procedimientos para preparar polietileno con alta temperatura de fusión sin entrecruzarlo por irradiación. Estos procedimientos se basan en la cristalización del polímero a partir del flujo del fundido en un capilar bajo presiones extremadamente altas o gran cizallamiento o a partir de gotas fundidas que se  
20 subenfrian rápidamente bajo un gran cizallamiento. Ha sido indicado previamente que filmes hechos por estos procedimientos tienen una temperatura de fusión muy alta, por ejemplo, de 25 150°C, con transparencia excelente. En cualquier caso, para preparar polietilenos de alta temperatura de fusión mediante estos procedimientos se requieren condiciones muy estrictas tales como grandes presiones. El objeto de este invento es describir un procedimiento para producir polietileno de alta  
30 temperatura de fusión o reblandecimiento, con excelente estabilidad dimensional a altas temperaturas y presentando una transparencia excelente y no usual en estos materiales.

El procedimiento objeto de invención consiste en  
35 irradiar polietileno con una radiación ionizante para producir polietileno entrecruzado con un contenido en gel de al menos 1% en peso, orientando dicho polietileno entrecruzado al menos en una dirección a una temperatura de al menos el punto de fusión anisotrópico y enfriándolo después, siendo el polietileno de partida el que tenga un peso molecular promedio viscoso de  
40 al menos  $1 \times 10^5$  con una temperatura de fusión de 137 a 138°C

después de cristalización isotérmica a 130°C.

A través de toda la memoria y notas el "contenido en gel" indica la cantidad porcentual en peso de polietileno insoluble en xileno hirviendo referida al peso total del polietileno.

De acuerdo con las investigaciones del inventor se ha encontrado que cuando un polietileno del tipo especificado anteriormente se somete a irradiación hasta un grado adecuado de entrecruzamiento se consigue un polietileno de alta elasticidad en el estado fundido sin que disminuya la temperatura de fusión del mismo y que cuando el polietileno entrecruzado se orienta en el estado fundido y se le enfria para cristalizarlo se consigue, en primer lugar que el punto de fusión del polímero aumente, en segundo lugar que mejore la estabilidad dimensional a alta temperatura y en tercer lugar que se obtenga un polímero transparente cuando la orientación o extensión del material se realiza bajo condiciones de aumento de presión.

El polietileno de partida que se usa en la invención se selecciona de los que se obtienen por la polimerización de etileno a bajas y medias presiones. Los polietilenos que se emplean según el invento son aquellos que tienen un peso molecular promedio viscoso de al menos  $1 \times 10^5$  con una temperatura de fusión de 137 a 138°C. Si el peso molecular es menor se produce la necesidad de entrecruzarlo más para asegurar la elasticidad con lo cual se rebaja la temperatura de fusión del producto final. Lo mismo ocurrirá si la temperatura de fusión después de cristalización isotérmica no es suficientemente alta. Generalmente puede utilizarse polietileno con un peso molecular promedio viscoso menor que  $4 \times 10^6$ . El intervalo de pesos moleculares preferidos está comprendido entre  $2 \times 10^5$  y  $1 \times 10^6$ . El polietileno que se usa en este invento puede estar en forma de fibra, película o lámina.

De acuerdo con la presente invención se entrecruza primeramente el polietileno por irradiación con una radiación ionizante de modo que se consiga un polietileno entrecruzado con un contenido en gel de al menos 1%. Ejemplo de radiación ionizante son los rayos x, rayos gamma, electrones, etc. El contenido en gel deberá corresponder al 1% o más de

modo que el polimero pueda ser extendido u orientado en el estado fundido en el paso siguiente. Si fuese menos del 1% el polimero tenderia a fluir. Un contenido en gel del 95% en peso, que es el limite máximo que puede conseguirse por irradiación, es efectivo según nuestro invento pero el contenido en gel que se prefiere está normalmente comprendido entre el 40 y 70% en peso.

La temperatura a la que se realiza el entrecruzamiento puede estar comprendida entre temperatura ambiente y 150°C aunque es posible conducir el entrecruzamiento en aire es preferible llevarlo a cabo en vacio o en atmosfera de un gas inerte tal como nitrógeno. La dosis de la radiación ionizante puede variar en un amplio intervalo de acuerdo con el tipo de polietileno, temperatura, atmosfera, contenido en gel que se desea obtener y otros factores. Por ejemplo cuanto más alto sea el peso molecular más baja debe ser la dosis de radiación. La relación entre el peso molecular del polimero y la dosis preferible viene indicada como sigue:

<u>Peso molecular promedio viscoso</u>	<u>Dosis (Mega rads)</u>
$1 \times 10^5$	4 - 16
$1 \times 10^6$	0.8 - 3.2
$4 \times 10^6$	0.2 - 0.8

De acuerdo con el invento el polietileno entrecruzado se extiende u orienta en el estado fundido a una temperatura de al menos la temperatura de fusión anisotrópica del polimero. Generalmente, tal temperatura está comprendida entre 150°C y la temperatura de descomposición puesto que la temperatura de fusión anisotrópica no es inferior a 150°C. Las temperaturas preferidas están comprendidas entre 160° y 190°C. Cualquier medio de extensión u orientación son aplicables al invento. Por ejemplo un equipo de orientación continua puede utilizarse para fibras y filmes así como equipos de laminado o soplado de los que se utilizan en la preparación de filmes. Si se desea obtener láminas o películas transparentes es preferible llevar a cabo la extensión bajo una presión incrementada. Tal presión está comprendida generalmente entre 1 a 50 Kg/cm<sup>2</sup>. El grado de extensión debe ser tan grande como sea posible pero generalmente está comprendido en el intervalo de 2.5 x 2.5- 3.5 x 3.5 veces por ejemplo  $\frac{1}{6.25}$  a  $\frac{1}{12.25}$  veces

referido a la reducción del área de la sección (uniaxialmente).

La cristalización subsiguiente a la extensión en el estado fundido puede llevarse a cabo a cualquier temperatura ya que la velocidad de cristalización bajo tensión es extremadamente rápida.

Realmente, después de extender la muestra entrecruzada, se obtienen materiales con alta temperatura de fusión, excelentes propiedades mecánicas, excelente transparencia etc, independientemente de las condiciones de cristalización. Por ejemplo puede ser enfriada rápidamente o lentamente a temperatura ambiente de modo que la dimensión extendida se mantenga durante el proceso.

Para una mejor comprensión del invento se indican algunos ejemplos en los que se midieron propiedades físicas de los materiales por los siguientes métodos.

Módulo dinámico	Medido a 110 cps a 25° C usando el equipo Tensilon, Toyo Measuring Instrument.
Módulo de Young, resistencia y alargamiento en la rotura.	a 25° C utilizando un aparato Tensilon.
Temperatura de contracción	Temperatura a la cual se produce contracción cuando la muestra se calienta.
Contracción porcentual	La contracción expresada en tanto por ciento cuando la muestra se calienta en aire a una velocidad de 1° C por minuto.
Transparencia	Examen visual.
Resistencia a la tracción	a 25° C.
Alargamiento	a 25° C.
Contracción en agua hirviente	contracción en tanto por ciento cuando la muestra se somete a agua hirviendo durante 2 horas

#### Ejemplo 1

Una fracción de polietileno con un peso molecular viscoso de  $2.5 \times 10^5$  y con una temperatura de fusión de 137.2°C después de cristalización isotérmica a 130°C fué moldeada en forma de un film de un espesor de 1.5 mm que se irradió con rayos X a 150°C en alto vacío y a una dosis de 0.25 Mega

rads. El contenido en gel de la muestra resultó ser el 95 % y una muestra entrecruzada se obtuvo separando la fracción soluble con xileno hirviendo, La muestra entrecruzada fué comprimida entre dos placas metálicas a 160 ° C hasta que el film se redujo a 1/8 y 1/10 de su espesor original. Después fué enfriada a temperatura ambiente durante una hora.

Las muestras así obtenidas presentaban una alta temperatura de fusión, una alta estabilidad térmica y una gran transparencia. Los datos termodinámicos y cristalográficos de la muestra obtenida con una compresión de 1/10 son las siguientes:

1.	Densidad macroscópica a 25° C	0.942
2.	Temperatura de fusión (DSC)	155.0°C
3.	Grado de cristalinidad:	
	a partir de densidades	0.65
	a partir de DSC	0.56
4.	Densidad de la celdilla unidad	1.002

De los valores citados se deduce que aunque la densidad y la cristalinidad es demasiado alta, la temperatura de fusión es la más alta que se haya indicado nunca para polietileno y lo mismo ocurre con la densidad de la celdilla unidad. Esto indica la existencia en la muestra de una fase cristalina y pura. Los estudios de rayos X revelaron que esta muestra presentaba una orientación especial de modo que los planos cristalinos (110) o (200) se orientaban casi paralelamente al plano del film.

Las propiedades mecánicas y térmicas de la muestra con una relación de compresión de 1/8 son las siguientes

	Esta muestra	Muestra referencia
Modulo dinámico (dina/cm <sup>2</sup> )	$2.27 \times 10^{10}$	$1.84 \times 10^{10}$
Modulo de Young (kg/cm <sup>2</sup> )	$1.87 \times 10^4$	$1.35 \times 10^4$
Resistencia de la rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	$1.02 \times 10^3$	$0.30 \times 10^3$
Alargamiento a la rotura (%)	84	1100
Temperatura de contracción (°C)	125	75
Contracción (%)	0	

a 120° C	0	17.5
a 130° C	12.5	melt
150° C	60	melt

5 La muestra de referencia se preparó por compresión de una fracción del mismo tipo no irradiada. En comparación con la muestra de referencia la muestra preparada según el invento tiene mucho mayor módulo y mayor resistencia con menor alargamiento en la rotura. Especialmente su estabilidad térmica es excelente. La contracción empieza a 125°C y contrae solo el 12,5% a 130°C con lo cual puede utilizarse  
10 prácticamente en un intervalo de temperaturas hasta 125°C.

Ejemplo 2

15 Un filme de espesor 1,5 mm de un material análogo al descrito en el ejemplo 1 se irradió en vacío a temperatura ambiente con un acelerador de Van de Graaff de 2 MeV hasta una dosis de 2.7 Megarads. El contenido en gel de este producto irradiado fué del 90%. La muestra irradiada fué moldeada por compresión a 180°C y enfriada a temperatura ambiente en 7 minutos. La temperatura de fusión y la densidad macroscópica a 25°C de los productos así obtenidos dependían del  
20 grado de compresión como se indica en la siguiente tabla.

<u>Relación de compresión *</u>	<u>Densidad</u>	<u>Temperatura de fusión (°C)</u>
$\frac{1}{7}$ (no deformada)	0.932	136.8
$\frac{1}{6.7}$	0.9370	151.5
$\frac{1}{8}$	0.9378	153.2
$\frac{1}{10}$	0.9380	155.0

Nota: \* Es la relación entre los espesores del film antes y después de prensarlos.

30 La transparencia de la muestra con relaciones de compresión de 1/6.7, 1/8 y 1/10 fué excelente. Las dimensiones de las muestras eran estables hasta 125°C.

Ejemplo 3

35 1 Filme de 1,5 mm de espesor de una muestra de Marlex 50 (marca registrada) de un polietileno de alta densidad de Phillips Petroleum Comp. U.S.A.) se irradió en vacío y a temperatura ambiente con una fuente de cobalto 60 hasta una

dosis de 22.5 megarads. El contenido en gel del producto irradiado era 77%. La muestra irradiada fue moldeada por compresión a 170°C y enfriada a temperatura ambiente durante 10 minutos. La densidad macroscópica a 25°C y la temperatura de fusión de los productos se indican en la siguiente tabla.

5

Relación de compresión	Densidad	Temperatura de Fusión	Transparencia
$\frac{1}{1}$ (No deformada)	0.935	130.7	No
$\frac{1}{7.5}$	0.940	135.0	Excelente
$\frac{1}{9.1}$	0.940	135.5	Excelente
$\frac{1}{10.5}$	0.941	136.5	Excelente
$\frac{1}{14}$	0.944	136.7	Excelente

10

15

Como puede observarse los productos obtenidos de acuerdo con la invención (muestras núms. 2 a 5) tienen una alta temperatura de fusión y excelente transparencia siendo estables dimensionalmente hasta 120°C.

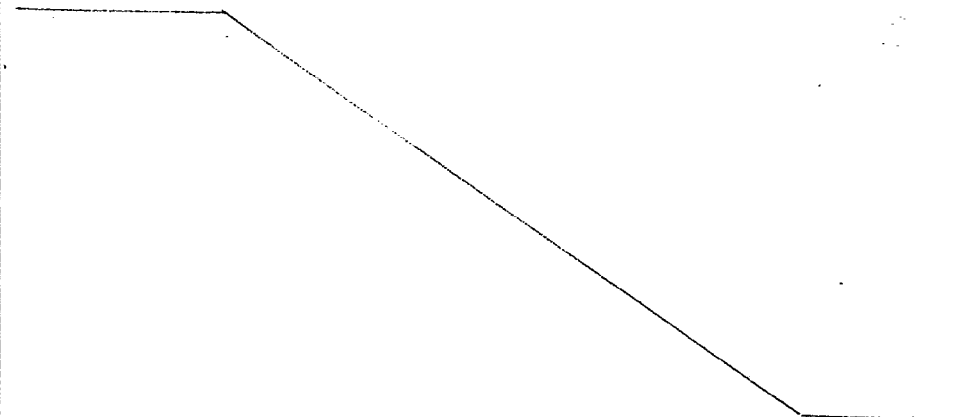
20

#### Ejemplo 4

Se obtuvieron fibras de 1,5 mm de diámetro de Marlex 50 a través de un equipo de hilado a 200°C. Dichas fibras fueron irradiadas con un acelerador Van de Graaff en aire y a unas dosis de 10 a 20 megarads, alcanzándose un contenido en gel del 13% y del 44% respectivamente. Las fibras irradiadas se estiraron a 14.3 o 10.0 veces la longitud original, a 180°C, utilizando un equipo de estirado continuo. Las propiedades de las fibras así obtenidas se indican en la siguiente tabla.

25

30



Dosis de irradiación (MR)	Estirado		Ensayos de tracción		Modulo de Young's (Kg/mm <sup>2</sup> )	Contracción en agua hirviente (%)
	Temp. (°C)	Relación (veces)	Resistencia (g/d)	Alargamiento (%)		
0	100 *	8.5 *	3.2 *	30 *	314.4 *	8.3 *
10	180	14.3	2.8	15.8	430.7	2.1
	100 *	9.5 *	3.4 *	15.8 *	333.3 *	8.5 *
20	180	10.0	3.2	21.1	322.8	2.3
	100 *	7.8 *	2.8 *	23.4 *	257.8 *	8.9 *

Los valores con asterisco son los correspondientes a la muestra de referencia.

Como es sabido, es imposible orientar fibras de polietileno no entrecruzadas en el estado fundido con lo cual la orientación se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 120°C. Sin embargo, las fibras irradiadas podían ser orientadas a altas temperaturas, por ejemplo, 180°C, debido a la existencia de unidades entrecruzadas. La orientación a 180°C representa un modo muy especial de cristalización que nunca se había efectuado hasta la fecha. En el cuadro siguiente se indican los datos obtenidos cuando la orientación se realiza en agua hirviente a 100°C utilizando estos datos como referencia. En comparación con dicha referencia, las fibras orientadas a 180°C indican un módulo de Young muy alto y no sufren más que una contracción del 2,3% cuando se las somete en agua hirviente durante 2 horas.

#### NOTA

Se reivindican los términos siguientes:

1º.- Procedimiento para la producción de polietileno de alta temperatura de fusión, caracterizado porque comprende la irradiación de polietileno con rayos X, rayos gama o electrones a dosis comprendidas entre 0.2 y 16 Megarads para producir un polietileno entrecruzado con un contenido en gel de al menos un uno por ciento, orientando el material entrecruzado en al menos una dirección a una temperatura que sea al menos la temperatura de fusión anisotrópica o 150°C, estando previsto el posterior enfriamiento del polietileno entrecruzado y que el peso molecular promedio viscoso del polietileno de partida este comprendido entre  $0.75 \times 10^5$  a  $4 \times 10^6$ , siendo su temperatura de fusión de 137 a 138°C cuando se le cristaliza isotermicamente a 130°C.

2º.- Procedimiento, según la reivindicación anterior caracterizado porque el polietileno está en forma de película o de fibra.

3º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores caracterizado porque la temperatura de deformación está comprendida entre 160 y 190°C.

4º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el proceso de deformación se realiza bajo una presión de 1 a 50 KG/cm<sup>2</sup>.

5º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores

res, caracterizado porque la deformación del polietileno entrecruzado se realiza, uniaxialmente en las relaciones de extensión comprendidas entre 6 y 10 veces o biaxialmente en las relaciones 2.5 x 2.5 a 3.5 x 3.5 veces.

5

6º.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido en gel del material entrecruzado está comprendido en el intervalo entre el 40 al 70% en peso.

10

7º.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIETILENO DE ALTA TEMPERATURA DE FUSION.

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de ONCE HOJAS, mecanografiadas y foliadas por una sola cara.

MADRID, 26 ABR. 1975

*Juan*