

344.668

344668

**Memoria descriptiva**



15

**para solicitar** PATENTE DE INVENCIÓN

**por 20 años**

**a nombre de** CELANESE CORPORATION

**entidad / de nacionalidad** norteamericana

**con domicilio en** 522 Fifth Avenue, Nueva York, N.Y. Estados  
Unidos de América

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PELICULA PERMEABLE" (Clase Internacional B29d)



344668

Este invento se refiere a nuevas películas caracterizadas por una estructura de células abiertas y por una baja densidad aparente, y se refiere también a un procedimiento para prepararlas a partir de polímeros cristalinos.

5 Más particularmente, este invento se refiere a nuevas películas que tienen una estructura de células abiertas que evidencian una óptima distribución de tamaños de poros, y se refiere también a un procedimiento para prepararlas.

10 Las composiciones porosas son de dos tipos generales: un tipo en el cual los poros no están conectados entre ellos, y que constituye espumas o plásticos celulares, y el otro tipo, en el cual los poros están esencialmente conectados entre ellos por trayectorias tortuosas que pueden extenderse desde superficie a superficie de la estructura. Las estructuras microporosas del presente invento  
15 son del último tipo.

El desarrollo de materiales plásticos que poseen sobresalientes cualidades físicas ha dado como resultado una extensa investigación en cuanto a materiales plásticos  
20 que evidencian una estructura microporosa, además de sus otras cualidades deseables. Generalmente, sin embargo, los materiales plásticos en forma de láminas o películas que se encuentran en la técnica anterior han sido insatisfactorios a este respecto, debido al problema de obtener materiales que tengan una porosidad óptima, el cual problema  
25 es atribuible principalmente a la dificultad de obtener una estructura microporosa que tenga tamaños de poros uniformes dentro de un margen deseado.

30 Se ha propuesto preparar filtros porosos a partir de resinas sintéticas termoplásticas sinterizando las

15 NOV



5 sustancias en la forma de polvos o gránulos, utilizando una presión moderada, de manera que estos se adhieran entre ellos. En lugar de calor, se pueden utilizar disolventes. En cualquiera de los casos, el objeto es el de adherir las partículas entre ellas, formar aglomerados, pero mientras que los aglomerados deben estar unidos compactamente o fuertemente, los intersticios entre ellos deben ser mantenidos para formar poros. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos ha resultado satisfactorio, ya que se ha encontrado que es bastante imposible preparar estructuras uniformes por estos medios. Cuando las resinas sintéticas termoplásticas son calentadas por encima de su punto de reblandecimiento, incluso bajo bajas presiones, tienden a deformarse con facilidad e incluso a fluir, con el resultado de que es fácil que los aglomerados sean desplazados, formando poros no uniformes en diversas secciones, e incluso se aplasten y se aglutinen en una extensión tal que la masa sea realmente no porosa. Naturalmente, cuanto menor sea el tamaño de partículas del plástico sintético, tanto más difícil es preparar un material poroso por estos medios. Como cuestión práctica, se ha encontrado que es imposible preparar por este método estructuras de porosidad importante o significativa a partir de materiales plásticos de un tamaño menor que el que pasa por el tamiz de 150 mallas.

25 Con el fin de superar los problemas que se han encontrado hasta ahora, se ha propuesto emplear materiales en forma de película, los cuales a diferencia de las estructuras de la técnica anterior, poseen densidades aparentes menores que los materiales polímeros a partir de los cuales se forma este tipo de material, usualmente no mayores del

344668



15

90%, y preferiblemente aproximadamente de 50 a 75% de las densidades de los correspondientes materiales polímeros, y que, sorprendentemente, muestran o evidencian una estructura porosa de células abiertas. Los tamaños de los canales o pasos hacia los huecos o espacios de poros de dicha estructura de células abiertas, accesibles al exterior de la película, están por debajo de 5000 unidades angstrom, y generalmente oscilan entre aproximadamente 150 y 5000 unidades angstrom, tal como se determina porosimétricamente por la penetración de mercurio, cuya medición determina también el volumen de dichos huecos o espacios de poros.

Aunque estas estructuras exhiben la deseada estructura microporosa, es decir que aproximadamente el 99% de los poros son accesibles desde la superficie exterior de la estructura porosa, dichas estructuras han sido generalmente insatisfactorias, debido a la falta de uniformidad de los tamaños de poros de la estructura. Esta falta de uniformidad ha anulado o impedido casi totalmente en muchos casos la permeabilidad de la estructura microporosa. Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que los tamaños de poros de la estructura pueden ser hechos óptimos, es decir pueden ser hechos de tamaño uniforme, si se practican o consideran ciertas variables críticas de procedimiento durante la fabricación de la estructura microporosa. En efecto, se ha descubierto que si las láminas o películas del presente invento son estiradas hasta un grado crítico durante la transformación o el tratamiento de las mismas, resulta una estructura microporosa con un tamaño de poros esencialmente uniforme.

Dicho de forma general, las películas apropiadas

344668



para ser utilizadas aquí, se preparan extruyendo en la forma de una película un polímero fundido susceptible de ser extruído, por ejemplo un polímero que tiene un grado de cristalinidad de al menos aproximadamente 40%, a una temperatura de fusión apropiada. La película así extruída es enrollada o retirada con una relación de estirado prescrita, y es acondicionada o atemperada, por ejemplo a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 5 a 100°C por debajo del punto de fusión cristalino del polímero. Se encuentra que esta operación de acondicionamiento comunica la elasticidad deseada a la película, para caracterizarla como un precursor para formar el producto deseado de células abiertas. Dicha película precursora es entonces estirada, por ejemplo con una relación de estiramiento que oscila de forma general entre aproximadamente 1,1:1 hasta un valor tan alto como 10:1, y subsiguientemente es curada por calor o acondicionada para estabilizar el producto resultante.

La característica no convencional de la película anteriormente descrita consiste en que cuando dicho precursor es sometido a un grado de estiramiento por debajo de su punto de rotura, la proporción del volumen total de la película estirada con la de la película no estirada es significativamente mayor que 1. Esto es sorprendente y totalmente inesperado, ya que se ha encontrado que la proporción del volumen total de una masa dada de un artículo de un material elástico tal como caucho, es decir un elastómero clásico, en el estado estirado con el de dicho artículo en el estado no estirado es sustancialmente de 1, es decir no hay aumento del volumen total de estos artículos cuando

344668



son estirados. Además, cuando un artículo convencional, por ejemplo un artículo sintetizado de nylon, poliéster, polipropileno, y similares, es estirado de manera inelástica, es decir es "estirado en frío" la proporción de volumen total de material estirado al de material no estirado es generalmente menor que 1, es decir, la densidad aparente del artículo estirado es mayor que la del artículo no estirado. Expresado de otra manera, la sección transversal de un artículo elástico de caucho o de elastómero clásico, o de un artículo inelástico ordinario que es estirado, por ejemplo, para aumentar la orientación, disminuye al estirar en la extensión en que la longitud del artículo aumenta de forma que el volumen total del artículo estirado es aproximadamente igual o menor que el del artículo no estirado. Esto se encuentra en contraste con lo que ocurre cuando un precursor cristalino elástico considerado por este invento es estirado de forma apropiada y subsiguientemente es curado por calor o acondicionado térmicamente.

En el presente caso la disminución de la sección transversal del artículo al ser estirado es nula o extremadamente pequeña, y dicha disminución de sección transversal no compensa o no se corresponde con el aumento de longitud al estirar, de manera que el volumen total del artículo estirado es sustancialmente mayor que el del artículo no estirado. Según aumenta el volumen total de las fibras que son estiradas, su densidad aparente disminuye de forma proporcional.

Tal como se utiliza aquí, el término "densidad aparente" significa el peso por unidad de "volumen total"

344668



de la película, en que el "volumen total" es determinado por la cantidad de mercurio introducido o infundido dentro de la película por alta presión, véase R.G. Quynn y otros, en Journal of Applied Polymer Science, Vol. 2, No. 5, páginas 166-173 (1959).

Tal como se utiliza aquí, el término "estructura de células abiertas" significa que la porción principal del espacio de huecos o de poros de la estructura dentro de los límites geométricos de la película, es accesible a las superficies planas exteriores de la película.

Con el fin de ilustrar el comportamiento antes descrito, los cambios de volumen de artículos estirados por ejemplo, de polipropileno y de elastómero clásico típico, fueron determinados midiendo la sección transversal de los artículos. El volumen con cualquier grado de estiramiento o extensión pudo ser comparado entonces con el volumen original. Los resultados están mostrados en la Figura 1 aneja, que está incorporada aquí a título de referencia.

Para interpretar la Figura 1, la línea de puntos representa el aumento máximo teórico de volumen que podría ser originado por extensión. Para ningún aumento de volumen, la proporción o relación de volumen es la unidad, y los elastómeros clásicos manifiestan tal comportamiento. Sin embargo, el precursor de polipropileno exhibe unos aumentos de volumen extremadamente grandes al ser estirado, es decir próximos al máximo teórico.

Las densidades de los mismos artículos en el estado estirado fueron determinadas porosimétricamente por la penetración de mercurio, y están mostradas también en la figura 1. Aquí también, la línea de puntos representa la dis-

344668



minución teórica máxima de la densidad aparente. Para ninguna disminución de la densidad aparente, el valor es la unidad, y el elastómero clásico típico evidencia dicho comportamiento. Sin embargo, el percusor de polipropileno exhibe una disminución sorprendente de la densidad aparente al ser estirado, próxima al máximo teórico. Además, el examen del artículo de polipropileno de baja densidad bajo un microscópio óptico mostró que era muy poroso.

A partir de lo que antecede, es lógico obtener la conclusión de que la distribución de tamaños de poros en el artículo de polipropileno estirado sería dependiente y directamente proporcional, del grado de dilatación o extensión de dicho artículo. Por lo tanto, también es lógico obtener la conclusión de que como la proporción o relación de volumen aumenta y la densidad aparente disminuye, la porosidad del artículo extendido disminuirá y las características acompañantes o concomitantes, por ejemplo la permeabilidad a los gases (al vapor de agua,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ), la aptitud para recibir colorantes, la penetración por sales y otros compuestos químicos, las velocidades de reacción topoquímica y similares, también resultarán afectadas en una relación directamente proporcional. Sin embargo, se ha descubierto de manera sorprendente que aunque la distribución de tamaños de poros, así como las características que dependen de la misma, dependen en gran manera de la dilatación o extensión del artículo, se encuentra la distribución óptima del tamaño de poros con dilataciones o extensiones menores de 150%, es decir con dilataciones o extensiones intermedias y dilataciones o extensiones menores que la intermedia, en lugar de con mayores extensiones



o dilataciones. Además, se ha encontrado que con dilata-  
ciones o extensiones que caen dentro de un estrecho margen,  
es decir entre aproximadamente 50% y aproximadamente 100%,  
se encontró un porcentaje desproporcionadamente alto de po-  
5 ros dentro del margen de 1000 a 2000 angstrom (medido por  
porosimetría de penetración de mercurio). Este alto por-  
centaje de poros dentro del margen de 1000 a 2000 angstrom  
tambien se manifestó en las características físicas, per-  
meabilidad, etc., de las películas. Así, contrariamente a  
10 lo esperado, se encontró que la cantidad de disolvente ab-  
sorbido por los artículos era máxima con una extensión o  
dilatación de 50 a 100%, y tambien que, contrariamente a  
lo esperado, la cantidad disminuía con mayores dilataciones.  
Este mismo comportamiento no convencional se observó con  
15 las velocidades de diversas reacciones topoquímicas, per-  
meabilidad a los gases, aptitud para recibir colorantes,  
penetración de sales y otros compuestos químicos, etc. Por  
lo tanto, el presente invento está basado en el sorprenden-  
te descubrimiento de que los artículos de baja densidad de  
20 células abiertas anteriormente descritos se comportan como  
un substrato más poroso con extensiones o dilataciones in-  
termédias, es decir menores de aproximadamente 150%, y más  
preferiblemente de aproximadamente 50 a 100%, para los ar-  
tículos de polipropileno, que con mayores extensiones o di-  
25 lataciones.

Las películas del presente invento son formadas  
a partir de películas precursoras de un polímero formador  
de película relativamente cristalino que tiene una recupe-  
ración elástica con un tiempo de recuperación nulo o cero  
30 (seguidamente definido), a 25°C y una humedad relativa de

344668



65% al menos aproximadamente 50% cuando son sometidas a una deformación (extensión) normalizada de 50%, y preferiblemente una recuperación elástica con un tiempo de recuperación nulo o cero de al menos aproximadamente 80%

5 cuando son sometidas a una deformación de 50%. Estas películas precursoras, así como su preparación, están definidas adicionalmente en la solicitud de Estados Unidos nº 572.601, presentada el 15 de Agosto de 1966.

10 Se deberá observar que aunque se utiliza una deformación normalizada de 50% para identificar las propiedades elásticas de las películas precursoras de este invento, dicha deformación es simplemente ilustrativa. Desde luego, dichas películas precursoras tendrán generalmente recuperaciones elásticas con deformaciones menores de 50%  
15 incluso mayores que las que tienen con una deformación de 50%, y dichas películas también tienen recuperaciones elásticas relativamente altas con deformaciones sustancialmente mayores que 50%, por ejemplo deformaciones de aproximadamente 100%.

20 La película precursora utilizada en la preparación de la película de baja densidad del presente invento debe ser diferenciada de las películas formadas a partir de los elastómeros clásicos. Con dichos elastómeros clásicos, el comportamiento de esfuerzos-deformaciones, y particularmente la relación de esfuerzos y temperaturas, está  
25 gobernado por un mecanismo de entropía y deformación (elasticidad del caucho). El coeficiente positivo de temperatura de la fuerza reactiva, es decir las tensiones decrecientes con temperaturas decrecientes, y completa pérdida  
30 de propiedades elásticas a la temperatura de transición ví



5        tree, son consecuencias particulares de la entropía y elasticidad. La elasticidad de las películas precursoras aquí utilizadas, por otra parte, es de naturaleza diferente. En experimentos termodinámicos cualitativos con estos precur-  
10        sores, se pueden interpretar qué tensiones crecientes con temperaturas decrecientes (coeficiente negativo de temperatura) significan que la elasticidad de dichos materiales no estaba gobernada por los efectos de la entropía, sino que dependía de un término de energía. Más significativa-  
15        mente, se encontró que las películas precursoras de este invento retenían sus propiedades de "estiramiento" a temperaturas en las que la entropía y elasticidad ya no podían ser eficaces. Así, se puede obtener la conclusión de que el mecanismo de "estiramiento" de las películas precursoras está basado en energía y elasticidad, y pueden ser citadas como elastómeros "no clásicos".

20        Las anteriores características necesarias para las películas precursoras pueden ser logradas empleando una combinación crítica de variables de procedimiento y etapas de procedimiento. De forma general, las etapas u operaciones de procedimiento necesarias comprenden la figuración, es decir la extrusión de las películas bajo condiciones críticas, seguido por una operación de acondicionado para comunicar el grado deseado de elasticidad. Las  
25        condiciones de procedimiento necesarias comprenden: (1) una velocidad rápida de estirado, (2) una alta proporción de estirado y, (3) una baja temperatura de fusión, es decir una temperatura de fusión sustancialmente más próxima a la temperatura de fusión del polímero formador de película que en los procedimientos de extrusión convencionales.  
30



15

La rápida velocidad de estirado puede lograrse, por ejemplo en una extrusión con hilera de ranura disponiendo el rodillo o carrete de enrollamiento para la película extruída a una distancia no mayor de 50 milímetros, y preferiblemente, no mayor que 25 mm., de la ranura u orificio de extrusión. Al mismo tiempo, dicho rodillo de enrollamiento debe ser hecho funcionar a una alta velocidad, es decir a una velocidad de al menos 750 cm/minuto de la película, medida en dicho rodillo ya que la velocidad de enrollamiento de la película varía en realidad en la ranura de extrusión (en que la película es relativamente gruesa) y en el rodillo de enrollamiento (en que la película es comparativamente más delgada).

Las relaciones o proporciones de estirado apropiadamente empleadas para preparar los precursores, llegan hasta un valor tan alto como 1000:1, y oscilan preferiblemente entre aproximadamente 75:1 y aproximadamente 125:1.

La temperatura de fusión para la extrusión de los precursores es en general no mayor que 100°C por encima del punto de fusión del polímero, y más apropiadamente se encuentra dentro del margen de 10 a 40°C por encima de dicho punto de fusión, mientras que la relación de estirado de extrusión, es decir la proporción de la velocidad lineal del rodillo de enrollamiento con la velocidad lineal de extrusión, es al menos de 20:1. La operación de acondicionamiento térmico se realiza generalmente a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 5 a 100°C por debajo del punto de fusión del polímero durante un periodo de al menos 10 segundos.

La primera de las dos operaciones esenciales del

344668



presente invento es el estirado. Esto se puede realizar de forma continua en conexión con una unidad de extrusión, o la película puede ser estirada en una operación separada. Independientemente del procedimiento que se siga, la película extruída debe ser estirada para lograr los objetos del presente invento. Por película "extruída" se entiende una película tal como comienza a solidificarse al salir del extrusor. La película extruída es estirada para comunicarle la estructura de células abiertas y para reducir la densidad aparente de la misma. El grado exacto de estirado es crítico para este invento por el hecho de que se logran unas propiedades óptimas útiles con dilataciones o extensiones intermedias o menores que las intermedias, en lugar de con extensiones o dilataciones mayores que las intermedias.

Con el fin de obtener niveles óptimos de las características antes mencionadas, las películas extruídas no deben ser estiradas o extendidas en una cantidad mayor que el 150% de su longitud original. Con el fin de alcanzar la utilidad máxima deseada del invento, por ejemplo una máxima permeabilidad a los gases, máxima receptividad o aptitud para recibir colorantes, etc., óptimo tamaño de poros y similares, se prefiere especialmente extender o dilatar la película entre 30% y 120% de su longitud original, y se prefiere de forma máxima extender o dilatar la película aproximadamente entre 50 y 100% de su longitud original.

De acuerdo con el presente invento, la película es preferiblemente "estirada en frío" para comunicar la deseada estructura de huecos. En esta operación, la película es estirada con las anteriores proporciones de estirado a

344668



15

la temperatura ambiente o a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. El estirado propiamente dicho puede realizarse de cualquier manera conveniente utilizando técnicas conocidas en las que una película es hecha avanzar de forma positiva desde un medio motor hacia un segundo medio motor que funciona a una mayor velocidad. La temperatura de la película propiamente dicha, que es estirada, es indicada aquí como la temperatura de estiramiento.

El presente invento considera también estirar la película a temperaturas por debajo de la ambiente, así como a temperaturas por encima de la ambiente. Sin embargo, se ha encontrado que el límite superior de los márgenes de temperaturas de estiramiento es crítico, y que es esencial que no se supere el límite. Así, se ha encontrado que se puede realizar una reducción sustancial de la densidad aparente de la película hasta a temperaturas de aproximadamente 93,3°C, pero cuando se supera ésta temperatura hay un marcado descenso de la reducción de la densidad aparente de la película. De forma sorprendente, en este caso, no se puede lograr esencialmente ninguna reducción cuando el límite superior de la operación de estirado es superado en aproximadamente 11,1°C. Correspondientemente, las películas de polipropileno del presente invento no son estiradas preferiblemente a una temperatura por encima del límite superior de 93,3°C, y la película de polietileno no es estirada por encima de 104°C. En las películas de acetal se considera o pretende que no sean estiradas a una temperatura por encima de 124°C.

Cuando la película es estirada a temperaturas por encima de la ambiente, dicha película puede ser calentada



por cualquier medio convencional. Preferiblemente, la película es calentada mediante rodillos motores calentados. Sin embargo, la película puede ser calentada también por paso sobre una placa calentada, a través de un líquido calentado, de un gas calentado, o similares.

La segunda operación esencial del procedimiento de este invento es la operación de curado por calor o de acondicionamiento térmico de la película, después del estirado de la misma, mientras que dicha película se encuentra en el estado tensado. Se ha encontrado que el calentar la película estirada en un estado tensado a una temperatura de 80°C o superior tiene una notable influencia sobre la estabilidad dimensional de las características de baja densidad y células abiertas de la misma. Correspondientemente, la película estirada es estabilizada contra una contracción excesiva, etc., calentando a una temperatura que puede ser algo superior que la temperatura de estirado y mientras está mantenida bajo una tensión tal que la película no está exenta de contracción o puede contraerse solo en una extensión controlada, por ejemplo no mayor que 15% de la longitud original. Con el fin de asegurar la máxima relajación de las deformaciones introducidas en las películas durante el tratamiento previo de las mismas y comunicar de esta manera la estabilidad deseada, el tratamiento térmico se desarrolla a una temperatura dentro del margen entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 150°C para el polipropileno, entre 100 y 150°C para los polímeros de acetato, entre 100 y 135°C para el polietileno, etc. Se observa que el límite superior de los parámetros de temperatura es crítico por el hecho de que se encuentra alguna disipa-



ción de la estructura de huecos, especialmente de los huecos de los espacios de poros aquí deseados, a temperaturas por encima de los límites precedentes. El periodo de tratamiento térmico deberá ser mayor de aproximadamente 0,1 segundos a las temperaturas superiores de acondicionamiento térmico, y puede estar dentro del margen de aproximadamente 0,5 segundos y aproximadamente 30 minutos a las temperaturas más bajas de acondicionamiento térmico, preferiblemente entre aproximadamente 2 segundos y 15 minutos. La operación de estirado y el tratamiento térmico se realizan preferentemente de manera sucesiva. Tal como se puede presumir o suponer a partir de la descripción que antecede, la densidad aparente de la película de baja densidad tratada térmicamente resultante es significativamente menor que la de la película precursora.

La película resultante, en un estado exento de tensiones, tiene una densidad aparente menor que la densidad del material precursor polimérico a partir del cual se forma, usualmente no mayor de 95%, preferiblemente de aproximadamente 50 a 75% de las densidades del material polimérico correspondiente. Los tamaños de los pasos hacia los huecos o espacios de poros de la estructura de la película de células abiertas accesibles a las superficies planas exteriores de la película, son generalmente inferiores a 5000 unidades angstrom, por ejemplo de 150 a 5000 unidades angstrom, y son optimos en el margen de 1000 a 2000 unidades angstrom, tal como se determina porosimétricamente por la penetración de mercurio, la cual medición determina también el volumen de dichos huecos o espacios de poros. La cristalinidad final de estas películas es preferiblemente de al

344668



menos 30%, más preferiblemente de al menos 40%, y más apropiadamente al menos de 50%, por ejemplo de 50 a 100%.

5 Tal como se ha indicado, las películas precursoras elásticas empleadas en este invento están compuestas por un polímero de un tipo capaz de desarrollar un grado significativo de cristalinidad, en contraste con los materiales elásticos más convencionales o "clásicos", tales como caucho, que son sustancialmente amorfos en el estado no estirado o exento de tensiones.

10 El grupo significativo de polímeros a los que se puede aplicar este invento son los polímeros olefínicos, por ejemplo polipropileno, poli-3-metil buteno-1, poli-4-metil penteno-1, polietileno, así como copolímeros de propileno, 3-metil buteno-1, 4-metil penteno-1 o etileno, entre ellos o con cantidades secundarias de otras olefinas, por ejemplo copolímeros de propileno y etileno, copolímeros de una cantidad principal de 3-metil buteno-1 y una cantidad secundaria de un n-alqueno de cadena recta, tal como n-octeno-1, n-hexadeceno-1, n-octadeceno-1, u otros alquenos de cadena relativamente larga, así como copolímeros de 3-metil penteno-1 y cualquiera de los mismos n-alquenos anteriormente mencionados en conexión con el 3-metil buteno-1. Estos polímeros, en la forma de películas, tienen generalmente un porcentaje de cristalinidad de al menos 50%, por ejemplo de 50 a 60%.

25 Aunque la presente descripción y los presentes ejemplos están dirigidos principalmente a los anteriores polímeros de poliolefinas, el invento también considera los polímeros de acetal de alto peso molecular. Aunque se consideran tanto los homopolímeros como los copolímeros de



5 acetat (o de oximetileno), el polímero de oximetileno pre-  
ferido es un copolímero de oximetileno "al azar", es decir  
uno que contiene unidades recurrentes de oximetileno, es  
decir unidades  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ , que tienen dispersados grupos  $-\text{OR}-$   
10 en la cadena principal del polímero, en que R es un radical  
divalente que contiene al menos dos átomos de carbono uni-  
dos directamente entre sí y situados en la cadena entre  
las dos valencias, siendo inertes cualesquiera de los sus-  
tituyentes de dicho radical R, es decir los que no inclu-  
15 yen grupos funcionales que interfieren y que no inducirán  
reacciones indeseables, y en que una proporción principal  
de las unidades  $-\text{OR}-$  existe en forma de unidades aisladas  
o individuales unidas a grupos oximetileno por ambos lados.  
Ejemplos de polímeros preferidos incluyen copolímeros de  
trioxano y éteres cíclicos que contienen al menos dos áto-  
mos de carbono adyacentes, tales como los copolímeros des-  
critos en la Patente U.S.A. nº 3.027.352 de Walling y otros.  
Estos polímeros en forma de película, también tienen una  
cristalinidad de al menos 50%, por ejemplo de 50 a 60%.

20 Otros polímeros relativamente cristalinos a los  
que se puede aplicar el invento son polisulfuro de metile-  
no, polisulfuro de etileno, polióxido de fenileno, poliami-  
das tales como polihexametileno adipamida (nylon 66) polica-  
prolactama (nylon 6), y poliésteres tales como politerefta-  
25 lato de etileno.

Los tipos de aparatos apropiados para configurar  
los productos de película precursora de este invento son  
bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, es satisfacto-  
rio un extrusor de películas convencional, equipado con un  
30 tornillo sin fin dosificador de canal poco profundo y una



hilera colgante de recubrimiento. Generalmente, la resina es introducida en una tolva del extrusor que contiene un tornillo sin fin y una envolvente equipada con elementos de caldeo. La resina es fundida y transferida por el tornillo sin fin a la hilera, desde la cual es extruida a través de una ranura en la forma de una película, a partir de la cual es estirada mediante un rodillo de enrollamiento. Evidentemente, se puede utilizar más de un rodillo de enrollamiento en diversas combinaciones.

Utilizando este tipo de aparatos, la película puede ser extruida en una relación de estirado de aproximadamente 20:1 a 1000:1, preferiblemente de 75:1 a 150:1. La anchura de la abertura o ranura de la hilera puede encontrarse, por ejemplo, en el margen de aproximadamente 0,75 a 5 mm. El polipropileno puede ser extruido a una temperatura de fusión de aproximadamente 180 a 260°C, preferiblemente de 195 a 225°C. El polietileno puede ser extruido a una temperatura de fusión de aproximadamente 175°C a 225°C, mientras que los polímeros de acetal, por ejemplo del tipo descrito en la Patente U.S.A. nº 3.027.352 pueden ser extruidos a una temperatura de fusión de aproximadamente 185°C a 235°C, preferiblemente de 195°C a 215°C.

La operación de extrusión se lleva a cabo necesariamente con rápido enfriamiento con el fin de obtener la máxima elasticidad. Esto puede lograrse teniendo al rodillo de enrollamiento relativamente próximo a la ranura de extrusión, por ejemplo dentro de 50 mm, y preferiblemente dentro de 25 mm, y haciéndolo girar lo más rápidamente que sea posible sin llegar a la rotura de la película. Se puede emplear una "cuchilla de aire" a una distancia de 25 mm,

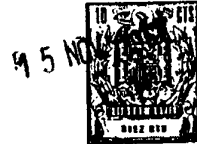
344668



de la ranura. El rodillo de enrollamiento puede ser hecho girar, por ejemplo, a una velocidad de 500 a 30000 cm/minuto, preferiblemente de 1500 a 15000 cm/minuto.

5 Aunque el presente invento se ha dirigido a métodos de extrusión en hilera de ranura, un método alternativo de configurar las películas precursoras consideradas por este invento, es el método de extrusión de película soplada o expandida, en el cual se emplean una tolva y un extrusor que son sustancialmente los mismos que en el extrusor de ranura antes descrito. A partir del extrusor, la masa fundida penetra en una hilera a partir de la cual dicha masa fundida es extruida a través de una ranura circular para formar una película tubular que tiene un diámetro inicial  $D_1$ . El aire penetra en el sistema a través de una  
10 entrada y es distribuido por medio de un anillo de aire o medio similar a través de una abertura, en el interior de dicha película tubular y tiene el efecto de expandir o aumentar el diámetro de la película tubular hasta un diámetro  $D_2$ . Está previsto también un segundo manantial de aire y medios de choque dirigen este aire alrededor de la película tubular extruida para enfriarla rápida y eficazmente. Después de un corto espacio de tiempo, durante el cual la película es dejada enfriarse y endurecerse completamente, es enrollada sobre un rodillo de enrollamiento.

25 Utilizando el método de película soplada o expandida, la relación de estirado es preferiblemente de 20:1 a 200:1, la abertura de la ranura es de 0,5 a 5 mm, la relación  $D_2/D_1$  es de 0,5 a 6,0 y la velocidad de enrollamiento es de 900 a 21000 cm/minuto. La temperatura de fusión puede encontrarse dentro de los márgenes dados anteriormente  
30



para la extrusión en ranura recta.

5 Tal como se ha indicado anteriormente, la película precursora extruída puede ser inicialmente acondicionada térmicamente con el fin de desarrollar el margen o grado deseado de elasticidad. Generalmente, el primer acondicionamiento se realiza a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 5 a 100°C por debajo del punto de fusión cristalino del polímero, durante un período de al menos 5 segundos. Así, para el polipropileno, la temperatura preferida de acondicionamiento térmico es de aproximadamente 100 a 155°C, mientras que para los copolímeros de oximetileno (de acetal), la temperatura preferida de acondicionamiento térmico es de aproximadamente 110 a 165°C.

15 Un método de llevar a cabo la operación de acondicionamiento térmico es mediante la utilización de rodillos calientes, en que el tiempo de acondicionamiento se encuentra generalmente dentro del margen de aproximadamente 5 a 90 segundos o más. Otro método consiste en colocar la película, en el estado exento de tensiones, en un horno a la temperatura deseada, en cuyo caso el tiempo de permanencia se encuentra preferiblemente dentro del margen de aproximadamente 30 segundos y 1 hora.

25 De acuerdo con el invento, la película extruída, y, si se desea, acondicionada térmicamente, pasa sobre un rodillo y dentro de medios de estiramiento apropiados. Esto puede lograrse por paso entre un primer par de rodillos y después entre un segundo par de rodillos; siendo hecho girar dicho segundo par de rodillos a velocidades periféricas mayores que las de dicho primer par de rodillos, con el fin de realizar el estiramiento de la película en la extensión

30  
**344668**

11 5 NOV



5 previamente determinada. Por ejemplo, los primeros rodillos pueden ser hechos girar a una velocidad periférica de aproximadamente 300 a 30000 cm por minuto, y los segundos rodillos pueden ser hechos girar a una velocidad periférica de 360 a 40500 cm por minuto, para comunicar el estiramiento deseado a la película según avanza esta a lo largo de la operación de estiramiento. La película estirada pasa entonces desde los rodillos, dentro de un calentador y sobre un rodillo hacia un medio de enrollamiento. La velocidad periférica de este último rodillo puede ser menor, 10 igual o algo mayor que la del segundo par de rodillos, de forma que la película que pasa a través del calentador es impedida de contraerse, o se contrae en una extensión controlada. La velocidad de alimentación de la película a los 15 calentadores y los tiempos de calentamiento están relacionados entre ellos de forma que con el estiramiento seleccionado y a la temperatura de estabilización, se logran los objetivos deseados.

20 El calentador, tal como se ha mencionado, puede ser calentado de cualquier manera apropiada, por ejemplo mediante una placa calentada, un líquido calentado, un gas calentado, etc. Estos, evidentemente, pueden ser sustituidos por cualquier medio de calentamiento equivalente.

25 Generalmente, la película de polipropileno de este invento tiene, a 25°C y una humedad relativa de 65%, una recuperación elástica, desde una dilatación o extensión de 50%, de 50 a 90%, una resistencia a la tracción de 700 a 2450 kg/cm<sup>2</sup>, un alargamiento a la rotura de 200 a 350%, un módulo de 7000 kg/cm<sup>2</sup> (todos los precedentes en la dirección de la máquina), un porcentaje de opacidad de 20% con 30



relación al opaco, un volumen de huecos de 0,565 a 0,075  $\text{cm}^3/\text{gramo}$ , y una densidad de 0,60 a 0,85  $\text{gramos}/\text{cm}^3$ , siendo determinados los valores de las dos últimas propiedades mediante porosimetría de mercurio.

5 Más importante para la utilidad del presente invento, sin embargo, la presente película de polipropileno exhibe propiedades dentro de los siguientes márgenes: capacidad de transmisión de  $\text{O}_2$  tan alta como 150.000, generalmente de 110.000 a 150.000; capacidad de transmisión de  $\text{N}_2$  10 tan alta como 130.000, generalmente de 100.000 a 125.000; capacidad de transmisión de  $\text{CO}_2$  tan alta como 60.000, generalmente de 40.000 a 55.000; y capacidad de transmisión de agua tan alta como 400, generalmente de 150 a 350, estándolas 15 dadas las unidades de capacidad de transmisión en  $\text{cm}^3/24$  horas,  $\text{m}^2$  y atmósfera. Convenientemente, la distribución de tamaños de poros en el margen de 1000 a 2000 unidades angstrom, representa el 20 a 50% de los poros presentes.

El invento es ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos:

20 EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra el efecto que la cantidad de extensión (% de aumento de longitud de la estructura original) tiene sobre la densidad aparente ( $\text{gramos}/\text{cm}^3$ ) y el volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{gramos}$ ) de una película de polipropileno. 25

En este ejemplo, un polipropileno cristalino con un índice de fusión de 4,0 y una densidad de 0,905  $\text{g}/\text{cm}^3$ , fué extruido por fusión a 193°C a través de una hilera de ranura de 200 mm del tipo colgante para recubrimiento, utilizando un extrusor de 44 mm con un tornillo sin fin dosifi- 30

**344668**



cador de canal poco profundo. La relación de longitud a diámetro del cilindro o tambor del extrusor era de 24:1. El producto extruido fue estirado muy rápidamente en una relación de estirado de 180:1, fue puesto en contacto con un rodillo de colada rotatorio a 85°C y a 6 mm del borde de la hilera. Se encontró que la película producida de esta manera tenía las siguientes propiedades:

5	Espesor	0,0125 mm
10	Recuperación desde un alargamiento de 50% a 25°C	48%

Una muestra de esta película fue acondicionada térmicamente en un horno en el estado exento de tensión, a 125°C, durante una hora, fue retirada del horno y fue dejada enfriarse. Se encontró entonces que tenía las siguientes propiedades:

15	Recuperación desde un alargamiento de 50% a 25°C	90%
----	--	-----

Muestras de ambas películas, la acondicionada y la no acondicionada, fueron extendidas o dilatadas a la temperatura ambiente hasta una serie de diferentes alargamientos, y fueron curadas por calor en el estado extendido o dilatado durante 5 minutos a 125°C. Entonces, todas las muestras fueron dejadas enfriarse, y se encontró que tenían las siguientes densidades aparentes y los siguientes volúmenes de huecos, por porosimetría de mercurio.



15 NOV

Densidad aparente, g/cm<sup>3</sup>

	<u>Porcentaje de dilatación o extensión</u>	<u>Acondicionada antes de estirar</u>	<u>No acondicionada antes de estirar</u>
5	50	0,804	0,853
	100	0,784	0,834
	200	0,755	0,831
	300	0,734	0,829

Volumen de poros, cm<sup>3</sup>/gramo

	<u>Porcentaje de dilatación o extensión</u>	<u>Acondicionada antes de estirar</u>	<u>No acondicionada antes de estirar</u>
10	50	0,144	0,070
	100	0,174	0,087
	200	0,224	0,094
	300	0,263	0,096

15

Los anteriores datos comparativos de densidad aparente y volumen de poros ilustran la clara tendencia decreciente y la clara tendencia creciente respectivas de cada una de las características. Por lo tanto, se podría esperar que la película más porosa (alto volumen de poros, etc.) exhibiría consiguientemente la alta permeabilidad, distribución de tamaño de poros de gran tamaño (en unidades angstrom), etc. Esto no es así tal como ya se ha descrito anteriormente y se ha ilustrado anteriormente aquí.

20

25

EJEMPLO II

El polímero descrito en el Ejemplo I fue extruido en masa fundida y fue acondicionado térmicamente en horno, sustancialmente como en el Ejemplo I. El precursor resultante fue dilatado o extendido hasta diversas longitudes, a

30

344668



15

saber alargamientos de 50%, 100%, 200% y 300%, y fue curado por calor en el estado extendido o dilatado durante 5 minutos a 135°C. Al final de este período, la película fue retirada del horno, fue dejada enfriarse y se midieron los tamaños de poros presentes.

Los tamaños de poros presentes en las películas fueron medidos por porosimetría de mercurio por el método de Quynn en el Journal of Applied Polymer Science, citado anteriormente.

La Figura 2, incorporada aquí a título de referencia, ilustra la inesperada distribución de tamaños de poros de 1000 a 2000 unidades angstrom que resulta de los diversos alargamientos. Así, se encontró, que el margen deseado de 1000 a 2000 unidades angstrom era extremadamente pronunciado con un alargamiento intermedio, en lugar de con los alargamientos más altos.

EJEMPLO III

Una serie de películas de polipropileno, similares a las empleadas en los Ejemplos I y II, fueron sometidas a un ensayo de sorción de disolvente. En este ensayo, muestras previamente pesadas fueron sumergidas de forma completa en un disolvente particular durante un período de 24 horas. Después de dicho período, las muestras fueron retiradas y las superficies de cada una de ellas fueron frotadas cuidadosamente hasta quedar limpias. Las muestras tratadas de esta manera fueron pesadas entonces, anotándose las diferencias de pesos.

La Figura 3, aquí incorporada a título de referencia, ilustra el marcado efecto que tiene el alargamiento sobre la sorción de disolvente de las películas de poli

344668



15

propileno. La extremada disminución de la pendiente de la sorción cuando se alcanza el alargamiento de 100%, es fácilmente evidente. La completa falta de utilidad en algunos casos con 150%, manifiesta claramente lo crítica que es la cantidad de estirado o extensión que se debe aplicar a las películas para lograr los objetos de este invento.

5

Se experimentó también este fenómeno, y en el mismo grado significativo, con otros disolventes, tales como metanol, xileno, acetona, benceno, heptano, tolueno y tetracloruro de carbono.

10

#### EJEMPLO IV

Con el fin de ilustrar el efecto que el alargamiento tiene sobre las características de permeabilidad a los gases de diversas películas de polipropileno, un cierto número de películas fueron dilatadas o extendidas de una manera similar a la de los ejemplos precedentes. Las películas de las muestras resultantes fueron tratadas para observar sus comportamientos respectivos en cuanto a la permeabilidad a los gases, en este caso:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  y vapor de agua.

15

20

Los ensayos empleados fueron:

Capacidad de transmisión de vapor de agua

- ASTM nº 9663T-Método B  
Procedimiento B

25

Capacidad de transmisión de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$

- ASTM nº D1434-63, Método Dow Cell, excepto que a causa de la excesivamente alta permeabilidad a los gases, dos piezas de película fueron estratificadas juntamente con un Interchemical Coating nº NB483C que tenía un espesor menor que 0,0025 mm.

30

**344668**



La Figura 4 ilustra claramente el efecto pronun-  
ciado que tiene el alargamiento sobre la permeabilidad a  
los gases de las películas. La ausencia casi completa de  
permeabilidad con un alargamiento tan bajo como 150% hace  
5 resaltar fácilmente la necesidad de dilatar o extender las  
películas dentro de los parámetros de este invento. Se en-  
contró que la capacidad de transmisión de vapor de agua o  
humedad se acomoda a este comportamiento, con una capaci-  
dad de transmisión tan alta como de  $400 \text{ cm}^3/24 \text{ horas, m}^2$  y  
10 atmósfera.

#### EJEMPLO V

Con el fin de observar el efecto que tiene el  
alargamiento sobre la distribución de tamaño de poros en  
15 lo que concierne a la penetración por parte de sales y otros  
productos químicos, películas de polipropileno similares a  
las precedentes fueron estiradas y acondicionadas con di-  
versos alargamientos, y entonces se incorporó plata dentro  
de los poros de las mismas.

20 La Tabla I que sigue, indica lo crítica que es  
la cantidad de alargamiento sobre la distribución de tamaños  
de poros, y por lo tanto sobre la cantidad de material ex-  
traño que puede ser incorporado. Se encontró similarmente  
este comportamiento cuando se ensayaron de manera similar  
25 cloruro de sodio y cloruro de níquel y dimetilglioxima.

344668



TABLA I  
INCORPORACION DE Ag EN LA PELICULA K

	<u>TRATAMIENTO DE LA MUESTRA</u>	<u>% DE Ag INCORPORADO</u>
	Estirado en 50% bajo	
5	superficie de líquido	3,2
	Película K - Extendida	
	o dilatada en 50%	6,3
	Extendida	
	o dilatada en 100%	11,6
10	Extendida	
	o dilatada en 250%	3,5

Los valores de "recuperación" anteriormente indicados son las recuperaciones elásticas determinadas como sigue, a 25°C y una humedad relativa de 65%:

15

Una muestra de 15 mm. de anchura fué colocada en una máquina Instron, de ensayo de las propiedades de tracción, siendo de 50 mm. la separación entre garras o mordazas.

20

La muestra fué extendida o dilatada a la velocidad de 25 mm./minuto hasta que se alcanzó una extensión o dilatación de 50%. La muestra fué mantenida con esta extensión o dilatación durante 1 minuto y después fué relajada con la misma velocidad que fué extendida. Se registró una

25

lectura tan pronto como se indicó un estado de falta de carga por la máquina Instron. Entonces se calculó la recuperación elástica de la siguiente manera:

**344668**



$$\text{Recuperación elástica} = \frac{(\text{Longitud total}) (\text{Distancia final})}{(\text{cuando está extendida}) (\text{mordazas})} - (\text{entre garras o}) \times 100$$

Longitud añadida cuando  
está extendida

- 5 Las otras propiedades mencionadas fueron determinadas por métodos de normas ASTM, de la siguiente manera:
- Resistencia a la tracción - ASTM nº D882-Método A, Anchura de muestra 15 mm
- 10 Alargamiento a la rotura - ASTM nº D882-Método A, Anchura de muestra 15 mm
- Módulo - ASTM nº D882-Método A, Anchura de muestra 25 mm
- Densidad - Determinada por penetración de mercurio. Véase Textile Research Journal, volumen 33, páginas 21 y siguientes (1963) por R. G. Quynn.
- 15 Turbidez u opacidad - ASTM nº D1003 Procedimiento A como en la Figura 2

20 Los valores de porcentaje de cristalinidad y tamaños de poros anteriormente indicados, son determinados utilizando el procedimiento descrito en un artículo por R. G. Quynn y otros en Journal of Applied Polymer Science, volumen nº 2, nº 5, páginas 166-173 (1959).

25 Las películas de este invento son útiles como membranas microporosas, etc.

30 Se ha de sobreentender que la precedente descripción detallada está dada simplemente a título de ilustración, y que se pueden efectuar en ella muchas variaciones sin apartarse del espíritu del invento.

344668



5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 6 de septiembre de 1966, bajo el número 577.439, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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 1.- Un procedimiento para preparar una película permeable a partir de un polímero de al menos 40% de cristalinidad y una recuperación elástica desde una deformación de 50%, de al menos 60% a 25°C, caracterizado por las operaciones que comprenden estirar dicha película en menos de 20 150% de su longitud total y acondicionar térmicamente dicha película a una temperatura menor de 150°C, mientras está bajo tensión.

25 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que la película es estirada hasta una extensión o dilatación entre aproximadamente 30% y aproximadamente 100%.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el polímero es polipropileno y el estiramiento se efectúa a una temperatura por debajo de 104°C.

30 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el polímero es un polímero de oximetileno y el estira-

344668



miento se efectúa a una temperatura por debajo de aproximadamente 107°C.

5 . 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el polímero es polietileno y el estiramiento se efectúa a una temperatura por debajo de aproximadamente 93°C.

6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en que el acondicionamiento térmico se efectúa a una temperatura entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 150°C.

10 7.- Un procedimiento para preparar una película permeable a partir de un polímero, teniendo dicha película una densidad aparente no mayor que aproximadamente 90% de la densidad del polímero, que comprende extruir en la forma de una película al polímero fundido que tiene una cristalinidad, cuando está sólido, de al menos 40% a una  
15 temperatura de fusión no mayor de aproximadamente 100°C por encima del punto de fusión cristalino del polímero, retirar la película resultante con una relación de estirado de al menos 20:1, y acondicionar térmicamente la película resultante a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 5 a 100°C por debajo del punto de fusión cristalino del polímero durante un periodo de al menos 5 segundos y suficiente para desarrollar en la película una recuperación elástica de al menos 70% desde una deformación de  
20 50% a 25°C, estirar la película hasta una relación de estirado menor de 150% de su longitud total, y curar por calor la película así estirada a una temperatura entre aproximadamente 90°C y aproximadamente 150°C mientras está bajo tensión.  
25

30 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en que dicho polímero es extruido en la forma de una película

344668



tubular con presión de aire en su interior que expande la película tubular hasta un diámetro mayor, estando la proporción del diámetro de la película expandida con el diámetro de la película acabada de extruir, dentro del margen de 0,5 a 6,0 con una relación de estirado de 20:1 a 100:1.

5

9.- Un procedimiento para preparar una película permeable.

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

10

La presente Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 Oct. 1968

P.A.

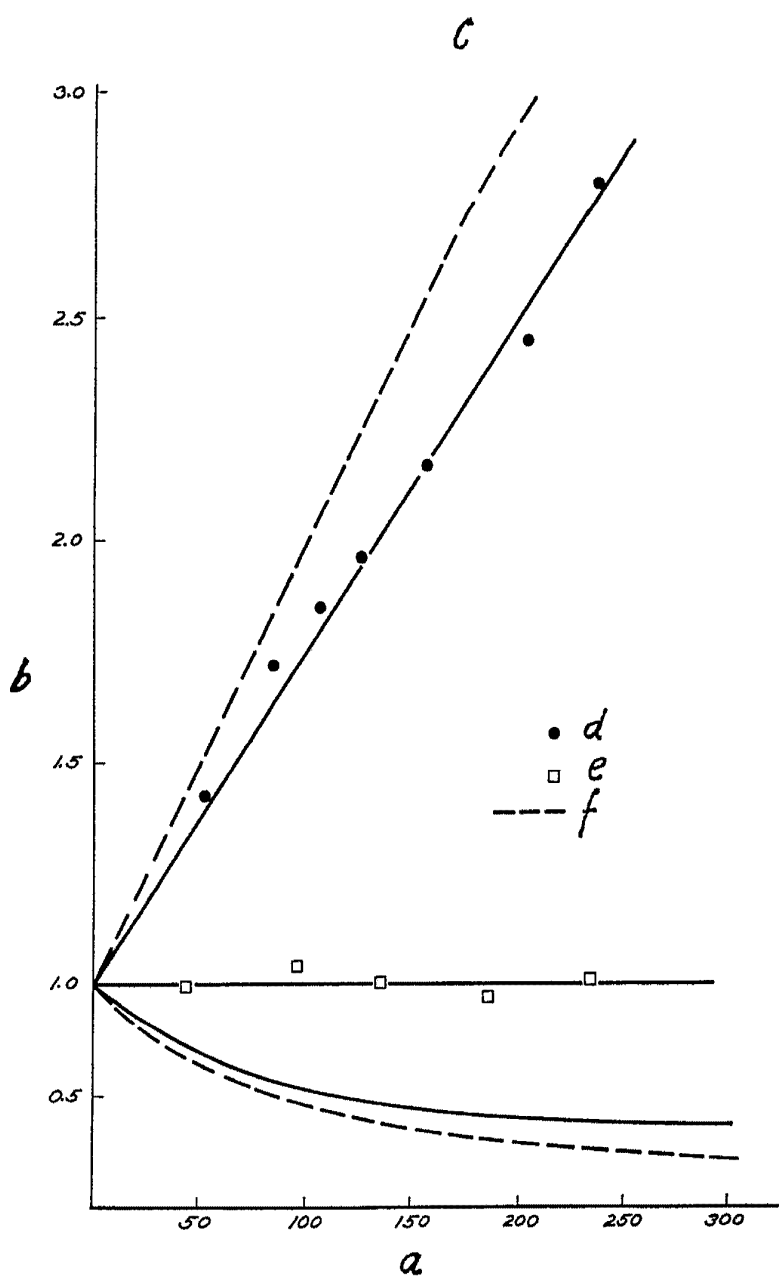
20.9.68

- 33 -

344668



34-66



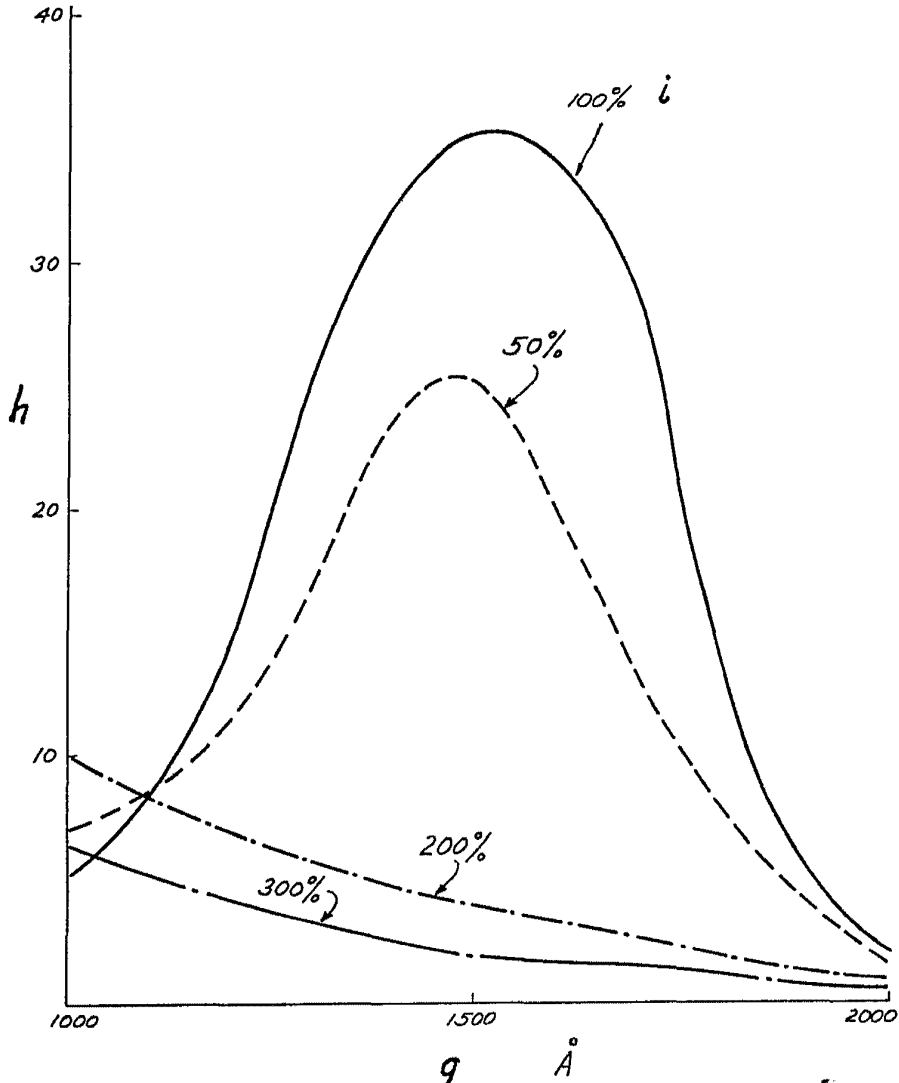
T. 19.2.

344668

1975



Fig. 2.



g

Å

344668

344668

11 36 11



Fig. 3.

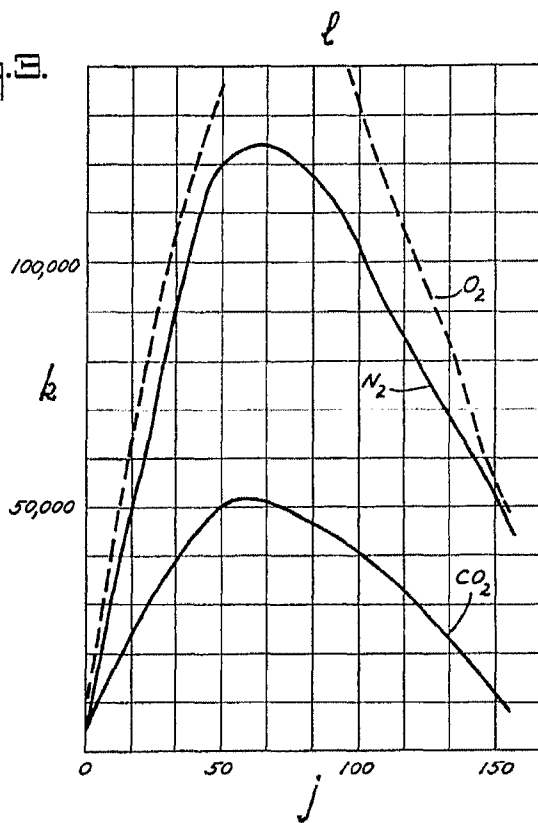
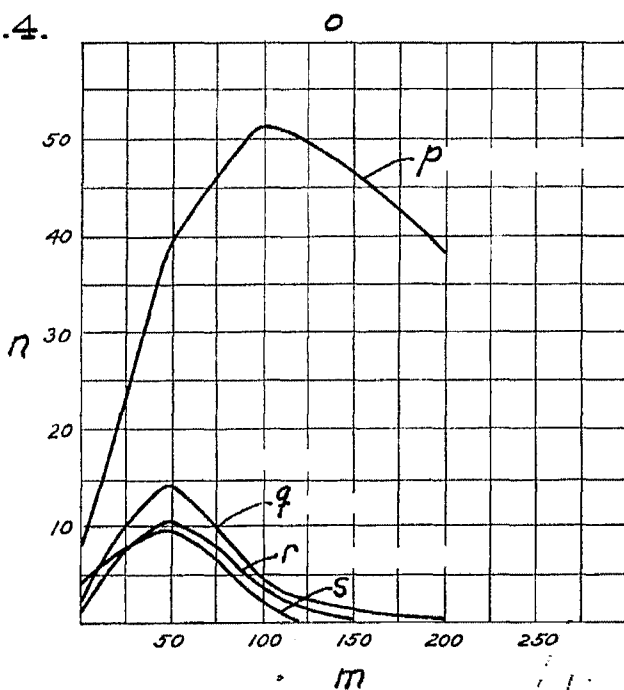


Fig. 4.



344668

Handwritten signature or initials.