

345534

P-36.370

Docket Nº
n-4303

Memoria descriptiva

9 ENE. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION **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 A PARTIR DE UN POLIMERO" (Clase Internacional B29d).

4.1.1968

- 1 -



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

5 Se ha propuesto preparar películas a partir de polímeros cristalinos, por ejemplo, de polipropileno, por extrusión o enfriamiento de masa fundida. Tales películas tienen muchas propiedades sobresalientes, tales como una elevada resistencia, gran estabilidad y gran rigidez. Hemos descubierto ahora un tipo totalmente nuevo de material de película el cual, a diferencia de las películas de la técnica anterior, posee densidades aparentes menores que las de los materiales polímeros de los cuales están hechas, usualmente no superior al 90%, de preferencia de aproximadamente el 50% al 75% de las densidades de los materiales polímeros correspondientes. Los tamaños de los pasos a los espacios huecos o poros de la estructura celular abierta con acceso al exterior de la película son inferiores a 5.000 U.A., por ejemplo, de 150 a 5.000 U.A., como se determina con un porosímetro por penetración de mercurio, cuya medida determina además, el volumen de tal espacio hueco o de poros. La cristalinidad final de esas películas es al menos del 40%, de preferencia de al menos el 50%, y más preferiblemente del 50 al 60%.

25 Ventajosamente, los espacios huecos o de poros de la película del presente invento pueden ser modificados reversiblemente en tamaño, es decir, pueden ser agrandados en capacidad volumétrica y disminuídos posteriormente, extendiendo y luego soltando esa parte de la película así modificada. Tales huecos, si se desea, pueden también agrandarse, disminuirse o disiparse sustancialmente, de manera



irreversible. El valor de esta característica resultará fácilmente evidente, y las posibilidades de utilización a que pueden ser aplicadas las películas de este invento quedan por tanto, multiplicadas considerablemente.

5 En consecuencia, un objeto de este invento es preparar nuevas películas celulares abiertas caracterizadas por densidades aparentes relativamente bajas.

 Otro objeto de este invento es proporcionar una película celular abierta dimensionalmente estable que tie-
10 ne propiedades superiores a las de las películas conocidas.

 Otro objeto es proporcionar películas que poseen espacios huecos o de poros, los cuales pueden ser modifica-
dos reversiblemente en capacidad volumétrica, o agrandados
disminuídos o disipados irreversiblemente.

15 Es todavía otro objeto proporcionar un procedi-
miento para la producción de las películas elásticas des-
critas en lo que antecede.

 Otros objetos se pondrán de manifiesto de la des-
cripción detallada que sigue y de las reivindicaciones de
20 la Nota adjunta.

 Tal como aquí se usa, la expresión "densidad apa-
rente" significa el peso por unidad de "volumen bruto" de
la película, estando determinado el "volumen bruto" por la
cantidad de mercurio infundido en la película mediante al-
25 ta presión. Véase el artículo de R.G. Quynn y otros en
"Journal of Applied Polymer Science", volumen 2, número 5,
páginas 166-173 (1.959).

 Tal como aquí se usa, la expresión "estructura
celular abierta" significa que la mayor parte del espacio
30 hueco o de poros de la estructura, dentro de los límites



geométricos de la película, tiene acceso a las superficies planas exteriores de la película.

Las nuevas películas del invento se forman a partir de películas previas de un polímero de formación de película relativamente cristalino que tiene recuperación elástica en tiempo de recuperación cero (lo que se define en lo que sigue) a 25°C, y con un 65% de humedad relativa, de al menos aproximadamente el 50% cuando es sometido a una deformación normalizada (extensión) del 50%, y de preferencia una recuperación elástica en tiempo de recuperación cero de al menos aproximadamente el 80% cuando es sometido a una deformación del 50%. Esas películas previas, así como la preparación de las mismas, están definidas con mayor detalle en la Solicitud de Patente norteamericana pendiente de tramitación Número de Serie 572.601, presentada con fecha 15 de Agosto de 1966.

Es de hacer notar que aunque se usa una deformación normalizada del 50% para identificar las propiedades elásticas de las películas previas de este invento, tal deformación se da únicamente a manera de ejemplo. Tales películas previas tendrán en general, por supuesto, recuperaciones elásticas incluso superiores, para deformaciones menores del 50%, a las que tienen para deformación del 50%, y tales películas presentan además recuperaciones elásticas relativamente altas para deformaciones sustancialmente superiores al 50%, por ejemplo, para deformaciones de por ejemplo el 100%.

La película previa utilizada en el presente invento debe distinguirse de la película formada a partir de los elastómeros clásicos. Con tales elastómeros clásicos,



el comportamiento de esfuerzo y deformación, y en particular la relación de esfuerzo a temperatura, viene regulado por un mecanismo entrópico de deformación (elasticidad del caucho). El coeficiente positivo de temperatura de la fuerza de retracción, es decir, la disminución del esfuerzo al disminuir la temperatura y la pérdida completa de propiedades elásticas para la temperatura de transición vitrea del vidrio, son consecuencias particulares de la entropía elasticidad. La elasticidad de las películas previas de este invento, por otra parte, es de naturaleza diferente. En experimentos termodinámicos cualitativos con esas películas previas, el aumento del esfuerzo al disminuir la temperatura (coeficiente negativo de temperatura) puede interpretarse en el sentido de que la elasticidad de dichos materiales no estaba regulada por efectos entrópicos sino que dependía de un término de energía. Lo que es más de señalar, se comprobó que las películas previas de este invento conservaban sus propiedades de "estiramiento" a temperaturas en que la entropía-elasticidad no podría ser ya operante. Así, puede concluirse que el mecanismo de "estiramiento" de las películas previas está basado en la energía elástica, y pueden designarse como elastómeros "no clásicos".

Las anteriores características necesarias para las películas previas pueden lograrse empleando una combinación crítica de variables del procedimiento y de fases del procedimiento. En líneas generales, las fases necesarias del procedimiento comprenden la formación, es decir, la extrusión de las películas en condiciones críticas seguida por una fase de recocido para comunicarle el grado



deseado de elasticidad. Las condiciones necesarias del procedimiento comprenden: (1) un régimen de estiramiento rápido, (2) una relación de estiramiento alta y, (3) una baja temperatura de fusión, es decir, una temperatura de fusión sustancialmente más próxima a las temperaturas de fusión del polímero formador de película, que en los procedimientos de extrusión usuales.

El régimen de estiramiento rápido puede lograrse, por ejemplo, mediante extrusión con boquilla de hendidura disponiendo el carrete o rodillo tomador para la película extruída a una distancia no superior a 50,8 mm. y de preferencia no superior a 25,4 mm., desde el orificio o hendidura de extrusión. Al mismo tiempo, dicho rodillo tomador debe ser hecho funcionar a un régimen elevado, por ejemplo a una velocidad de al menos 7,5 m. por minuto de la película, medida en dicho rodillo ya que la velocidad de toma de la película varía realmente en la hendidura de extrusión (donde la película es relativamente gruesa) y en el rodillo tomador (donde la película es más delgada en comparación).

Las relaciones de estiramiento convenientemente empleadas para preparar las películas previas varían llegando a ser hasta de 1.000:1, y de preferencia varían desde aproximadamente 75:1 hasta aproximadamente 125:1.

La temperatura de la masa fundida para la extrusión de las películas previas es en general no superior a 100°C por encima del punto de fusión del polímero, y más convenientemente están en el margen de 10° a 40°C por encima de tal punto de fusión, mientras que la relación de estiramiento de la extrusión, es decir, la relación de la



velocidad lineal del rodillo tomador a la velocidad lineal de la extrusión es de al menos 20:1. La fase de recido se lleva a cabo generalmente a una temperatura comprendida en el margen desde aproximadamente 5° hasta 100°C por debajo del punto de fusión del polímero, durante un período de al menos 10 segundos.

La primera de dos fases esenciales del presente invento es una fase de estiramiento en que la película es extendida o estirada. Ello puede hacerse continuamente en conexión con una unidad de extrusión, o bien puede ser estirada la película en una fase separada. Independientemente del procedimiento que se siga, la película extruída debe ser estirada para conseguir los objetos del invento. Por película "extruída" se entiende la película tal como solidifica primero al salir del extruidor. La película extruída es estirada para comunicarle la estructura celular abierta y para reducir la densidad aparente de la misma. El grado exacto de estiramiento es importante para este invento, por cuanto se consiguen las propiedades útiles en su grado óptimo para extensiones intermedias en lugar de para las cantidades máximas de estiramiento.

Con objeto de obtener niveles óptimos de las características mencionadas en lo que antecede, las películas extruídas deben ser estiradas con una relación de estiramiento desde 1,10:1 hasta 4:1, y de preferencia de 1,25:1 hasta 2:1, por ejemplo, entre la velocidad del rodillo de estirar y la velocidad del rodillo de alimentar. Puede emplearse una relación de estiramiento superior a la de 4:1, pero de ordinario no se empleará ya que la mejora en la estructura celular abierta es sólo muy pequeña en la mayoría



de los casos y, en algunos casos, puede ser realmente per-
judicial para la estructura.

De acuerdo con el presente invento, la película
es de preferencia "estirada en frío" para comunicarle la
estructura hueca deseada. En esta operación, la película
5 es estirada con las antes citadas relaciones de estira-
miento a las temperaturas ambiente o próximas a la ambien-
te. El estiramiento, en sí mismo, puede ser efectuado de
cualquier manera conveniente usando técnicas conocidas, se-
10 gún las cuales una película es enviada imperativamente por
unos medios móviles a unos segundos medios móviles que ope-
ran a una velocidad superior. La temperatura de la propia
película al ser estirada se designa aquí como la temperatu-
ra de estiramiento.

15 El presente invento prevé además el estiramiento
de película a temperaturas inferiores a la ambiente,
así como a temperaturas superiores a la ambiente. No obs-
tante, el límite superior del margen de temperaturas de
estiramiento se ha comprobado que es crítico, y es esen-
20 cial no rebasar ese límite. Este aspecto crítico se ha
ilustrado por medio de gráficos en la Fig. 1 de los dibu-
jos, los cuales se han incorporado aquí para referencia.
El gráfico presentado compara la reducción en densidad
de una película típica de polipropileno con la temperatu-
25 ra de estiramiento utilizada. Se aprecia fácilmente en el
gráfico que puede conseguirse una reducción sustancial en
la densidad aparente de la película hasta una temperatu-
ra de unos 93,3°C, pero cuando se rebasa esa temperatura
se produce una acusada disminución en la reducción de la
30 densidad aparente de la película. Sorprendentemente, en



este caso no puede lograrse sustancialmente reducción alguna cuando se rebasa el límite superior de la operación de estiramiento en unos 11,1°C. En consecuencia, las películas de polipropileno del presente invento se estiran de preferencia a una temperatura no superior al límite superior de 104,4°C, las películas de acetal a una temperatura no superior a 123,9°C, y las películas de polietileno a una temperatura no superior a 104,4°C.

Cuando se estira la película a temperaturas superiores a la ambiente, dicha película puede ser calentada por cualesquiera medios usuales. De preferencia, la película se calienta mediante rodillos en movimiento calentados. No obstante también puede calentarse la película mediante paso sobre una placa calentada, a través de un líquido calentado, de un gas calentado, o por un procedimiento similar.

La segunda fase esencial en el procedimiento de este invento es la fase de estabilización térmica o recogido de la película, después del estirado de la misma, mientras dicha película está en estado tensado. Se ha comprobado que el calentamiento de la película estirada en estado tensado a una temperatura de 90°C o superior, ejerce una influencia notable sobre la estabilidad dimensional de las características de baja densidad de la estructura celular abierta de la misma. En consecuencia, la película estirada es estabilizada contra encogimiento excesivo, etc., mediante calentamiento a una temperatura que puede ser algo superior a la temperatura de estiramiento, y mientras es mantenida bajo una tensión tal que la película no pueda encoger, o pueda encoger solamente en un grado controlado, por ejemplo, no superior al 15% de la longi-



5 tud inicial. A fin de asegurar el máximo relajamiento de las deformaciones introducidas en las películas durante las primeras fases del tratamiento de las mismas y de comunicarles así la estabilidad deseada, el tratamiento térmico se lleva a cabo de preferencia a una temperatura comprendida en el margen desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 160°C para polipropileno, de 100°C a 160°C para polímeros de acetal de 100°C a 135°C para polietileno, etc. El período de tratamiento térmico deberá ser más largo que aproximadamente 0,1 segundos y puede estar comprendido en el margen desde aproximadamente 0,5 segundos hasta aproximadamente 30 minutos, de preferencia desde aproximadamente 2 segundos a 15 minutos. La operación de estiramiento y el tratamiento térmico pueden ser llevados a cabo sucesivamente, o bien pueden combinarse en una sola operación, por ejemplo estirando la película sobre una superficie metálica, por ejemplo, sobre rodillos, calentada hasta la temperatura requerida. Como puede deducirse del estudio que antecede, la densidad aparente de la película resultante de baja densidad tratada térmicamente es apreciablemente inferior a la de la película previa.

15 La película resultante tiene, en estado no denso, una densidad aparente inferior a la densidad del material polímero a partir del cual se ha formado, usualmente no superior al 95%, de preferencia de aproximadamente el 50% al 75% de las densidades del material polímero correspondiente. Los tamaños de los pasos a los espacios huecos o de poros de la estructura de película celular abierta que tienen acceso a las superficies planas exteriores de la película, son inferiores a 5.000 U.A., por ejemplo,



de 150 a 5.000 U.A., como se determina mediante porosímetro por penetración de mercurio, cuya medida determina además el volumen de tal espacio hueco o de poros. La cristalinidad final de esas películas es preferiblemente de al menos el 30%, y más preferiblemente de al menos el 40%, y más convenientemente de al menos el 50%, por ejemplo, del 50% al 100%.

Como ya se dijo, las películas previas elásticas empleadas en este invento están compuestas de un polímero de un tipo capaz de desarrollar un grado apreciable de cristalinidad, en contraste con los materiales elásticos más usuales o "clásicos", tales como un caucho, los cuales son sustancialmente amorfos en estado no estirado o sin tensión.

Un grupo importante de polímeros a los cuales puede ser aplicado este invento son los polímeros olefinicos, por ejemplo, prolipopileno, poli-3-metil buteno-1, poli-4-metil penteno-1, polietileno como también los copolímeros de propileno, 3-metil buteno-1, 4-metil penteno-1, o etileno, entre sí o con pequeñas cantidades de otras olefinas, por ejemplo, copolímeros de propileno y etileno, copolímeros de una cantidad principal de 3-metilbuteno-1, y una pequeña cantidad de n-alcoholeno, de cadena recta tales como n-oteno-1, n-hexeno-1, n-exadeceno-1, n-octadeceno-1, u otros alcoholenos de cadena relativamente larga, así como copolímeros de 3-metil penteno-1 y cualquiera de los mismos n-alcoholenos anteriormente mencionados en relación con el 3-metil buteno-1. Esos polímeros en forma de películas tienen generalmente un porcentaje de cristalinidad de al menos el 50%, por ejemplo, del



50% al 60%.

Otro grupo de polímeros a los cuales puede ser aplicado este invento son los polímeros de acetal de alto peso molecular. Aunque se prevén homopolímeros de acetal (u oximetileno), el polímero de oximetileno preferido es un copolímero de oximetileno "al azar" es decir, uno que contiene unidades de oximetileno recurrentes, es decir, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, intercaladas con grupos $-\text{OR}-$ en la cadena principal del polímero, en que R es un radical divalente que contiene al menos dos átomos de carbono enlazados directamente entre sí y situados en la cadena entre las dos valencias, con cualesquiera sustituyentes en dicho radical R que sean inertes, es decir, aquéllos que no incluyan grupos funcionales que interfieran, y que no provoquen reacciones no deseables, y en que una cantidad principal de las unidades $-\text{OR}-$ existen como unidades simples unidas a grupos de oximetileno por cada lado. Ejemplos de polímeros preferidos incluyen los copolímeros de trioxano y los éteres cíclicos que contienen al menos dos átomos de carbono adyacentes tales como los copolímeros descritos en la Patente para los EE.UU. número 3.027.352 de Walling y otros. Esos polímeros en forma de película tienen también una cristalinidad de al menos el 50%, por ejemplo del 50% al 60%.

Otros polímeros relativamente cristalinos a los cuales puede ser aplicado el invento son el poli(sulfuro de metileno), el poli(sulfuro de etileno), el poli(óxido de fenileno), las poliamidas tales como la poli(exametileno adipamida) (nilón 66) y la policaprolactama (nilón 6) y poliésteres tales como el poli(tereftalato de etileno).

9 ENE



Los tipos de aparatos adecuados para formar los productos de película previa de este invento son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, un extruidor de película dotado de un tornillo dosificador de canal somero y una boquilla dispuesta en ángulo obtuso, como se ha ilustrado en la fig. 2, la cual se incorpora aquí para referencia, es satisfactorio. Como se ha ilustrado en la fig. 2, la resina es introducida en la tolva 1 del extruidor 2, el cual contiene un tornillo 3 y una camisa dotada de elementos de calentamiento 4. La resina es fundida y transferida por el tornillo a la boquilla 5 desde la cual es extruída a través de la ranura 6 en forma de una película 7 desde la cual es estirada por el rodillo tomador 8. Evidentemente pueden usarse más de un rodillo tomador en diversas combinaciones.

Usando este tipo de aparato, la película puede ser extruída con una relación de estiramiento de aproximadamente 20:1 a 1000:1 de preferencia de 75:1 a 150:1. La anchura de la ranura o abertura de la boquilla puede estar comprendida, por ejemplo, en el margen desde aproximadamente 0,762 mm. a 5,08 mm. El polipropileno puede ser extruído a una temperatura de masa fundida de unos 180°C a 240°C, de preferencia de 195°C a 225°C mientras que los polímeros de acetal, por ejemplo del tipo descrito en la Patente para los EE.UU. número 3.027.352, pueden ser extruídos a una temperatura de masa fundida de unos 185°C a 235°C de preferencia de 195°C a 215°C. El polietileno puede ser extruído a una temperatura de masa fundida de unos 175°C a 225°C.

La operación de extrusión debe llevarse a cabo necesariamente con enfriamiento rápido y estiramiento



rápido con objeto de obtener la máxima elasticidad. Ello puede lograrse disponiendo el rodillo tomador relativamente próximo a la ranura de extrusión, por ejemplo, a menos de 50,8 mm. y, de preferencia, a menos de 25,4 mm., y rotando a la máxima velocidad posible sin que se produzcan roturas. Puede emplearse un "cuchillo de aire" a menos de 25,4 mm de la ranura. El rodillo tomador puede hacerse rotar, por ejemplo, a una velocidad de 6 a 300 m. por minuto, de preferencia de 15 a 150 m. por minuto.

Un método alternativo de formar las películas previas de este invento es el método de extrusión de película soplada, en que se emplean una tolva y un extruidor los cuales son sustancialmente los mismos que en el extruidor de ranura representado en la fig. 2. Desde el extruidor la masa fundida entra en una boquilla desde la cual es extruída dicha masa fundida a través de una ranura redonda para formar una película tubular que tiene un diámetro inicial D_1 . En el sistema entra aire a través de una entrada y es distribuído por medio de un anillo de salidas de aire o medios similares a través de una abertura al interior de dicha película tubular y produce el efecto de soplar la película tubular aumentando su diámetro hasta un diámetro D_2 . También se ha provisto una segunda fuente de aire, y medios de incidencia dirigen ese aire alrededor de la película tubular extruída, con objeto de enfriar rápida y eficazmente la misma. Después de una corta distancia, durante la cual se deja que la película se enfríe por completo y solidifique, se enrolla en un rodillo tomador.

Usando el método de película soplada, la relación de estiramiento es preferiblemente de 20:1 a 200:1,



la abertura de la ranura de 0,508 mm a 5,08 mm, la relación D_2/D_1 de 0,5 a 6,0 y la velocidad del rodillo tomador de 9 a 210 m/min. La temperatura de la masa fundida puede estar comprendida en los márgenes anteriormente dados para extrusión por ranura recta.

Como anteriormente se ha dicho, la película previa extruída puede ser recocida inicialmente a fin de dotarla del margen deseado de elasticidad. En general, ese primer recocido se lleva a cabo a una temperatura del orden de unos 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 de recocido preferida es de aproximadamente 100°C a 155°C, mientras que para los copolímeros de oximetileno (de acetal), la temperatura de recocido preferida es de unos 110°C a 165°C.

Un método de efectuar la operación de recocido es mediante el uso de rodillos calientes (no representados) en que el tiempo de recocido es en general del orden de unos 5 a 90 segundos, o más largo. Otro método consiste en meter la película, en estado sin tensión, en un horno (no representado) a la temperatura deseada, en cuyo caso el tiempo de permanencia es de preferencia del orden de unos 30 segundos a 1 hora.

De acuerdo con el invento, la película 7 extruída y, si se desea recocida, pasa sobre el rodillo 8 y a medios de estiramiento adecuados. Como se ha representado en la fig. 2, ello puede efectuarse mediante paso entre rodillos 9a y 9b y rodillos 10a y 10b; siendo hechos rotar los rodillos 10a y 10b a velocidades lineales superiores



a la de los rodillos 9a y 9b con objeto de efectuar el estiramiento de la película en el grado predeterminado. Por ejemplo, los rodillos 9a y 9b pueden hacerse rotar a una velocidad lineal de unos 3 a 300 metros por minuto, y los rodillos 10a y 10b pueden hacerse rotar a una velocidad lineal de 4,2 a 405 metros por minuto, para comunicar el estiramiento deseado a la película a medida que ésta va siendo sometida a la operación de estiramiento. La película estirada ll pasa luego desde los rodillos 9a, 9b, 10a y 10b al calentador 12, y sobre el rodillo 13 al enrollador 14, la velocidad lineal del rodillo 13 puede ser inferior, igual, o algo superior a la de los rodillos 10a y 10b, de modo que la película que pasa a través del calentador 12 es sujeta contra encogimiento, o encoge en un grado controlado. Los rodillos 8, 9a, 9b, 10a, y 10b y 13 pueden ser accionados por medio de variadores continuos de velocidad para ajustar las relaciones de estiramiento. La velocidad de alimentación de la película a los calentadores, y los tiempos de calentamiento, están relacionados entre sí de modo que a la temperatura seleccionada de estiramiento y estabilización se logran los objetivos deseados.

El calentador 12, como se ha mencionado puede ser calentado de cualquier manera adecuada, por ejemplo, mediante una placa calentada, un líquido calentado, un gas calentado, etc. Estos, evidentemente, pueden ser sustituidos por cualquier medio de calentamiento equivalente.

Por medio de este invento puede obtenerse película de polipropileno que tenga, a 25°C y 65% de humedad relativa, una recuperación elástica, desde una extensión



del 50%, del 50 al 90%, una resistencia a la tracción de 700 a 2450 kg/cm², un alargamiento de rotura del 200 a 350%, un módulo de 7.000 a 35.000 kg/cm² (todas las medidas anteriores en la dirección de la máquina). Además tal película de polipropileno tiene generalmente otras propiedades dentro de los márgenes siguientes: Una turbidez del 20% a opaca, una transmitancia de O₂ de 100.000 a 150.000 y una transmitancia de N₂ de 100.000 a 150.000, y una transmitancia de CO₂ de 15.000 a 30.000, viniendo dadas las unidades de transmitancia de los últimos tres gases en cc/24 horas/m²/atm. Otras propiedades son volumen de huecos de 0,565 a 0,075 cm³/g, densidad de 0,60 a 0,35/cm³, y un tamaño de poros de 150 a 5.000 U.A. habiéndose determinado los valores de las tres últimas propiedades en porosímetro por penetración de mercurio.

Las películas preparadas de acuerdo con este invento de copolímeros de oximetileno o de acetal (tales como los descritos en la Patente para los EE.UU. número 3.027.352) tienen en general propiedades en la dirección de la máquina comprendidas en los siguientes márgenes, a 25°C y un 65% de humedad relativa: Recuperación elástica, desde extensión del 50%, del 50 al 90%, resistencia a la tracción de 700 a 3.500 kg/cm², alargamiento de rotura del 50 al 150%, módulo de 7.000 a 24.500 kg/cm². Además, tal película tiene generalmente una claridad óptica o turbidez de 20% a opaca, una densidad de 0,95 a 1,3 g/cm³, un volumen de huecos de 0,343 a 0,061 y un tamaño de poros de 150 a 5.000 U.A., habiéndose determinado los valores de estas tres últimas propiedades mediante porosímetro por penetración de mercurio. Las anteriores propiedades son



únicamente ilustrativas de perfiles de productos típicos y, por consiguiente, no limitan el alcance del invento.

El invento se ha ilustrado además mediante los siguientes ejemplos.

5

EJEMPLO I

10

El polímero formador de película de este ejemplo era un copolímero con un índice de fusión de 2,5; de trioxano y el 2% en peso referido al peso del polímero de óxido de etileno del tipo descrito en la Patente para los EE.UU. número 3.027.352, tratado posteriormente para eliminar grupos inestables como se describe en la Patente número 3.219.623, y convenientemente estabilizado.

15

El polímero anteriormente descrito fué extruído en masa fundida a 375°C a través de una hendidura de 203,2 mm del tipo dispuesto en ángulo obtuso, como se ha ilustrado en la fig. 2, a un régimen de cizallamiento de aproximadamente 46 segundos recíprocos usando un extruidor de 25,4 mm con un tornillo de dosificación de canal somero. La relación de longitud a diámetro del cilindro extruidor era de 24:1. El extruído fué estirado muy rápidamente con una relación de estiramiento de 270: 1, puesto en contacto con un rodillo moldeador rotativo mantenido a 143°C, y a unos 6,35 mm desde el labio de la boquilla.

20

La película producida de esta manera fué enrollada y se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

25

Espesor	0,0127 mm
Recuperación desde deformación del 50%	46%

30

El polímero fué luego recocido en horno en estado sin tensión a 145°C durante 16 horas. Al final del período de recocido fué sacado del horno, se dejó enfriar y



se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

	Espesor	0,0127 mm
	Recuperación desde alargamiento del 50% a 25°C	92%
5	Densidad determinada en porosímetro por penetración de mercurio	1,40 g/cm ³

La película fué extendida a la temperatura ambiente hasta el 89% de su longitud original, sujeta en estado extendido mediante mordazas metálicas y estabilizada por calor en un horno a 150°C durante dos minutos.

Al final de ese período se sacó del horno, se dejó enfriar y se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

15	Volúmen de huecos, determinado mediante porosímetro por penetración de mercurio	0,18 cm ³ /g
	Densidad, determinada en porosímetro por penetración de mercurio	1,12 g/cm ³
	Tamaño de poros, determinado en porosímetro por penetración de mercurio	100-900 U.A.

20 EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra una de las aplicaciones útiles que pueden darse al presente invento; en este caso como una membrana microporosa para desalar una solución salina.

25 El polímero del Ejemplo I fué extruído en masa fundida del mismo modo que en ese ejemplo, y recocido en horno a 145°C durante 16 horas. Al final de ese período se sacó del horno y se dejó enfriar. Una película (La Número Uno) fué extendida el 91% a la temperatura ambiente y estabilizada térmicamente en un horno en estado ten-



sado a 142°C durante 8 minutos. La película Número Dos permaneció sin variación después de la primera fase de recocido.

5 La Pieza Número Uno fué colocada en una cuba soportada y puesta en contacto por un lado con una solución salina bajo presión (del 0,5 por ciento en peso de NaCl a 42 kg/cm²). Se obtuvo un flujo de solución a través de la película debido al gradiente de presión externa y fué registrado como de 168 litros/día/m². Se comprobó
10 que la concentración salina de la solución que había sido obligada a pasar a través de la membrana había sido reducida al 0,17% en peso. Se invirtió luego la película, es decir que se puso el otro lado inicialmente en contacto con la solución salina fluyente bajo presión. Se comprobó
15 entonces que el flujo y el contenido de sal era de 72 litros/día/m² y del 0,27 por ciento en peso.

Se repitió el anterior procedimiento con la Pieza Número Dos. No se obtuvo flujo alguno, cualquiera que fuera el lado que mirase aguas arriba.

20

EJEMPLO III

Polipropileno cristalino de índice de fusión 4,0 de 0,905 g/cm³ de densidad fué extruído en masa fundida a 193°C a través de una boquilla de hendidura de 203,2 mm. del tipo dispuesto en ángulo obtuso, usando un extruidor de
25 44,45 mm. con un tornillo de dosificación de canal somero. La relación de longitud de diámetro del cilindro extruidor era de 24:1. El extruído fué estirado muy rápidamente hasta una relación de estiramiento de 90:1, puesto en contacto con un rodillo moldeador rotativo mantenido a 85°C y
30 a 6,35 mm. desde el borde de la hilera. Se comprobó que



la película producida de esa manera tenía las siguientes propiedades:

Grueso	0,025 mm.
Recuperación elástica desde el 50% de deformación	49%

5 La película resultante fué dividida en dos piezas las cuales fueron luego recocidas en horno a 130°C durante 15 minutos. Al cabo de ese período fueron sacadas del horno y se dejaron enfriar. La Pieza Núm. 1 fué estirada el 190% a la temperatura ambiente y estabilizada térmicamente en el estado extendido durante 15 minutos a 130°C. 10 La Pieza Núm. 2 no experimentó variación después de la primera operación de recocido. El análisis en porosímetro por penetración de mercurio, para ambas muestras, dió los siguientes resultados:

	<u>Muestra nº1</u>	<u>Muestra nº 2</u>
15 Volúmen de Penetración (cm ³ /g)	0,15	0,01
Densidad (g/cm ³)	0,79	0,89
Tamaño de Poros	100-1.000 U.A.	----

EJEMPLO IV

20 El polímero descrito en el Ejemplo III fué extruído en masa fundida como en el Ejemplo III excepto en que la relación de estiramiento fué de 180:1. Se comprobó que la película producida de esa manera tenía las siguientes propiedades:

25 Grueso	0,012 mm.
Recuperación desde el 50% de alargamiento a 25°C	48%

Una muestra de esa película fué recocida en horno en estado sin tensión a 125°C durante una hora, fué sacada del horno y dejada enfriar. Se comprobó entonces que 30



tenía las siguientes propiedades:

Recuperación desde el 50% de alargamiento a 25°C 90%

5 Muestras de ambas películas, recocidas y sin recocer, fueron extendidas a la temperatura ambiente hasta una serie de alargamientos diferentes, y estabilizadas térmicamente en estado extendido durante 5 minutos a 125°C. Luego se dejaron enfriar todas las muestras y se comprobó mediante análisis con porosímetro por penetración de mercurio, que tenían las siguientes densidades aparentes y volúmenes de huecos.

15	Porcentaje de alargamiento	<u>Densidad Aparente, g/cm³</u>	
		<u>Recocido antes de estirar</u>	<u>Sin recocer antes de estirar.</u>
	50	0,804	0,853
	100	0,784	0,834
	200	0,755	0,831
	300	0,734	0,829

20	Porcentaje de alargamiento	<u>Volúmen de Poros Cm³/g</u>	
		<u>Recocido antes de estirar</u>	<u>Sin recocer antes de estirar.</u>
	50	0,144	0,070
25	100	0,174	0,087
	200	0,224	0,094
	300	0,263	0,096

30 Los anteriores datos comparativos de Densidad Aparente y de Volúmen de Poros ilustran los aspectos ventajosos que proporciona la operación de recocido antes de



la de estiramiento de este invento.

EJEMPLO V

El polímero descrito en el Ejemplo III fué extruído en masa fundida según el Ejemplo III excepto en que la relación de estiramiento fué de 180:1. La película así producida fué recocida en horno como en el Ejemplo IV, se dejó enfriar y se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

Recuperación desde el 50% de Alargamiento a 25°C	90%
Permeabilidad al Oxígeno	2.700 cc/24 horas/m ² /atm.
Permeabilidad al Nitrógeno	600 cc/24 horas(m ² /atm.

Una muestra de la película así producida fué extendida hasta el 50% de alargamiento a la temperatura ambiente y estabilizada térmicamente en estado extendido (bajo tensión) durante 5 minutos a 125°C. Al cabo de ese período de tiempo se sacó la película del horno, se dejó enfriar y se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

Permeabilidad al oxígeno	Superior a 120.000 cc/24 horas/m ² /atm.
permeabilidad al Nitrógeno	Superior a 118.000 cc/24 horas/m ² /atm.

EJEMPLO VI

El polímero descrito en el Ejemplo III fué extruído en masa fundida, hendido y recocido sobre rodillos calientes como sigue: El rollo de película producida era hendido continuamente en dos sitios y tomado como dos rollos de una sola capa por un dispositivo comercial de gran velocidad de hender y enrollar. Uno de los rollos de una sóla capa fué enrollado apretadamente y hecho pasar continuamente sobre tres rodillos metálicos rotativos mante-



nidos a 119°C. El tiempo total de contacto sobre los rodillos calientes fué de 37 segundos. A medida que la película iba saliendo de los rodillos metálicos calientes era enrollada, y se comprobó que tenía las siguientes propiedades:

5

Grueso	0,019 mm
Recuperación desde el 50% de alargamiento a 25°C	86%
Resistencia a la Tracción kg/cm ² (Dirección de la máquina)	476
Módulo kg/cm ² (Dirección de la máquina)	21.000
Alargamiento de Rotura, %	330

10

Un rollo de 300 m. de película producida de esa manera fué estirado continuamente hasta el 50% de alargamiento por paso sobre cuatro rodillos metálicos rotativos de 30 cm. de diámetro, los dos últimos de los cuales estaban rotando a 1 1/2 veces la velocidad angular de los dos primeros. La película fué parcialmente estabilizada térmicamente en estado extendido mediante una lámpara de calentamiento situada entre los rodillos tercero y cuarto. A medida que la película iba saliendo del cuarto rodillo era recogida bajo tensión sin dejar que se aflojara. El rollo de película enrollada apretadamente así producido fué estabilizado térmicamente de nuevo colocándolo en un horno a 125°C durante 1 1/2 horas. Al cabo de ese período de tiempo se sacó del horno el rollo de película enrollada apretadamente y se comprobó que la película tenía las siguientes propiedades:

15

20

25

30

Resistencia a la Tracción kg/cm ² (Dirección de la máquina)	735
--	-----



	Alargamiento, % (Dirección de la Máquina)	275
	Módulo, kg/cm ²	7.000
	Recuperación Elástica a 25°C desde el 50% de Alargamiento (Dirección de la Máquina)	84%
5	Densidad Aparente determinada en porosímetro por penetración de mercurio, g/cm ³	0,755
	Volúmen de poros determinado en porosímetro por penetración de mercurio, cm ³ /g	0,228
10	Tamaño de poros, determinado en porosímetro por penetración de mercurio	100-1.000 U.A.

EJEMPLO VII

Una muestra de polietileno de una densidad de 0,960 y un índice de fusión de 0,7 fué extruída en masa fundida a 193°C a través de una boquilla de abertura anular delgada de 1,016 mm. y de 101,6 mm. de diámetro. El tubo caliente así formado fué expandido 1,5 veces por presión de aire interna y enfriado haciendo incidir sobre la película una corriente de aire procedente de un aro con salidas de aire situado alrededor y por encima de la boquilla. La extrusión fué efectuada con un extruidor de una relación de longitud a diámetro del cilindro de 20:1 y con un tornillo dosificador de canal somero. El extruído fué estirado rápidamente hasta una relación de estiramiento de 100:1 y fué hecho pasar a través de una serie de rodillos que aplastaban el tubo y mantenían la presión de aire interna. Después de enrollar a 30 m/min. se comprobó que la película tenía las siguientes propiedades:

	Grueso	0,012 mm.
30	Recuperación desde el 50% de deformación	45%



La película fué luego recocida en horno en estado sin tensión a 115°C durante 16 horas.

Después de sacarla del horno se dejó enfriar la película, se estiró al 50% a la temperatura ambiente y se estabilizó térmicamente en un horno en estado extendido bajo tensión durante 5 minutos a 120°C. En porosímetro, y por penetración de mercurio, se comprobó que la película tratada de esta manera tenía las siguientes propiedades:

Densidad Aparente	0,785 g/cm ³
Volúmen de Poros	0,25 cm ³ /g
Margen de tamaños de poros	100-2.000 U.A.

Los valores de "recuperación" dados en lo que antecede son los correspondientes a recuperaciones elásticas determinados a 25°C y con el 65% de humedad relativa, como sigue:

Una muestra de 15 mm. de anchura fué colocada en una máquina de ensayo de tracción Instron con una separación entre mordazas de 50,8 mm. la muestra fué estirada al régimen de 25,4 mm/min. hasta alcanzarse el 50% de alargamiento. Se retuvo la muestra con ese alargamiento durante 1 minuto y luego se aflojó con el mismo régimen con el que había sido estirada. En el momento en que la máquina Instron indicaba que no había carga se hacía una lectura. La recuperación elástica se calculaba luego como sigue:

$$\text{Recuperación elástica} = \frac{(\text{Longitud total estando alargada}) - (\text{Distancia Final entre mordazas})}{\text{Aumento de longitud estando alargada}} \times 100$$

Las otras propiedades mencionadas fueron determinadas por los métodos normalizados de la ASTM (American

5.1.1968



Society for Testing Materials) como sigue:

- 5 Resistencia a la Tracción - ASTM # D882 Método A anchura de la muestra 15 mm
- Alargamiento de Rotura - ASTM # D882 - Método A anchura de la muestra 15 mm
- 5 Módulo - ASTM # D882 Método A Anchura de la muestra 25,4 mm.
- Transmitancia de vapor de humedad - ASTM # 9663T Método B Procedimiento B
- 10 Transmitancia de O₂, N₂, CO₂ - ASTM # D1434-63, Método "DowCell" excepto en que debido a la extremadamente alta permeabilidad a los gases, se superpusieron a manera de estratos dos piezas de película con revestimiento "Interchemical Coating # NB4830" de grueso inferior a 0,0025 mm.
- 15 Densidad - Determinada por penetración de mercurio. Véase Textile Research Journal Vol. 33, págs. 21 y siguientes (1963) de R.G. Quynn.
- Turbidez - ASTM #D1003 Procedimiento A según la Fig. 2

20 Los valores de tanto por ciento de cristalinidad antes dados se han determinado usando el procedimiento descrito en un artículo de R.G. Quynn y otros publicado en "Journal of Applied Polymer Science" Vol. 2, Núm. 5, páginas 166-173 (1959).

25

Las películas elásticas de este invento son útiles como envolturas susceptibles de ser impresas, como membranas microporosas para operaciones de diálisis, etc.

30 Debe entenderse que la descripción detallada que antecede se ha dado únicamente a manera de ilustración, y



que pueden efectuarse en ella muchas variaciones sin des-
viarse del espíritu del invento.

N O T A

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

10 1º.- Un procedimiento para preparar una película
a partir de un polímero de al menos el 40% de cristali-
nidad y de una recuperación elástica desde el 50% de defor-
mación de al menos el 60% a 25°C, caracterizado por las
operaciones que comprenden estirar dicha película y reco-
cer dicha película estando bajo tensión.

15 2º.- Un procedimiento según la reivindicación
1, en que el estirado se efectúa con una relación de es-
tiramiento desde aproximadamente 1,10 a 1 hasta aproxima-
damente 4 a 1.

20 3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en que el polímero es polipropileno y el estirado se efec-
túa a una temperatura inferior a 104°C.

4º.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en que el polímero es un polímero de oximetileno y el es-
tirado se efectúa a una temperatura inferior a unos 123,9°C.

25 5º.- Un procedimiento según la reivindicación 1,
en que el polímero es polietileno y el estirado se efectúa



a una temperatura inferior a unos 104,5°C.

6^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el recocido se efectúa a una temperatura desde 90°C hasta el punto de fusión del polímero.

5 7^a.- Un procedimiento para preparar una película a partir de un polímero, teniendo dicha película una densidad aparente no superior a aproximadamente el 90% de la densidad del polímero, que comprende extruir en forma de una película el polímero fundido que tiene una cristalinidad cuando está en estado sólido de al menos el 40% y una temperatura de fusión no superior a unos 100°C por encima del punto de fusión cristalina del polímero, recoger la película resultante con una relación de estiramiento de al menos 20:1, y recocer la película resultante a 10 una temperatura en el margen de 5° a 100°C inferior al punto de fusión cristalina del polímero durante un período de tiempo de al menos 5 segundos y suficiente para desarrollar en la película una recuperación elástica de al menos el 70% desde una deformación del 50% a 25°C, estirar 20 la película con una relación de estiramiento desde 1,25:1 hasta 4:1 y estabilizar térmicamente la película así estirada.

 8^a.- El procedimiento según la reivindicación 7, en que dicho polímero es extruído en forma de una película tubular con presión de aire en su interior, la cual 25 expande la película tubular a un diámetro grande, siendo la relación del diámetro de la película soplada al diámetro de la película recién extruída del orden de 0,5 a 6,0 para una relación de estiramiento de 20:1 a 100:1.

30 9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1,

345534



en que dicha película es de estructura celular abierta y tiene una densidad aparente inferior a la densidad real de dicho polímero cuando dicha película está estirada.

5 10^a. - Un procedimiento según la reivindicación 9, en que el tamaño de los huecos comprendidos en dicha estructura celular abierta es de menos de 5.000 U.A.

11^a. - Un procedimiento según la reivindicación 10, en que la capacidad volumétrica de dichos huecos puede ser modificada reversiblemente.

10 12^a. - Un procedimiento según la reivindicación 9, en que el polímero tiene una cristalinidad de al menos el 40%.

13^a. - Un procedimiento según la reivindicación 12, en que el polímero es polipropileno.

15 14^a. - Un procedimiento según la reivindicación 12, en que el polímero es un polímero de oximetileno.

15^a. - Un procedimiento según la reivindicación 12, en que el polímero es polietileno.

20 16^a. - Un procedimiento según la reivindicación 1, en que dicha película tiene una estructura celular abierta que comprende espacios de poros de menos de 5.000 U.A., y presenta un mecanismo de estiramiento basado en energía-elasticidad.

25 17^a. - Un procedimiento para preparar una película a partir de un polímero.

345554



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.

5 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 NOV. 68

P.A.

345534

345.534

9 ENF 1968



Fig. 2.

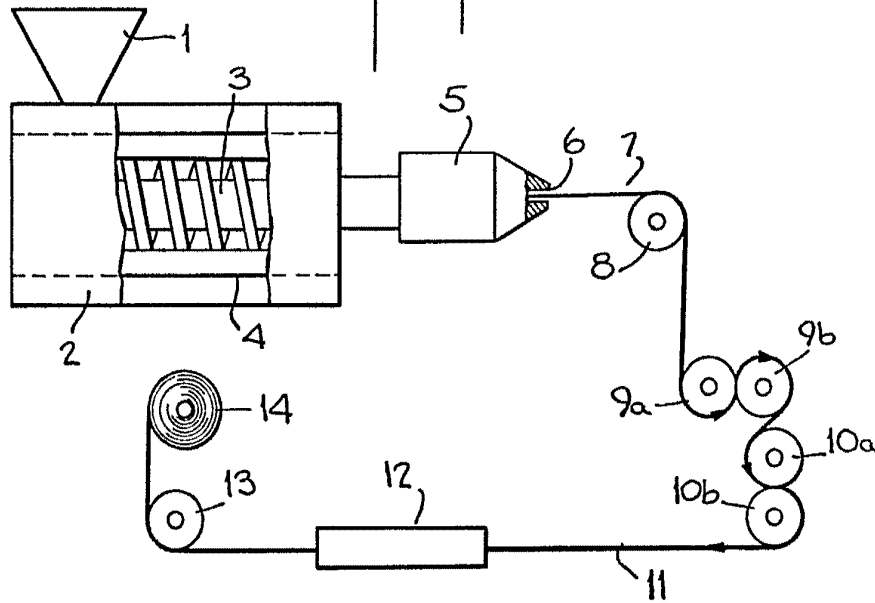
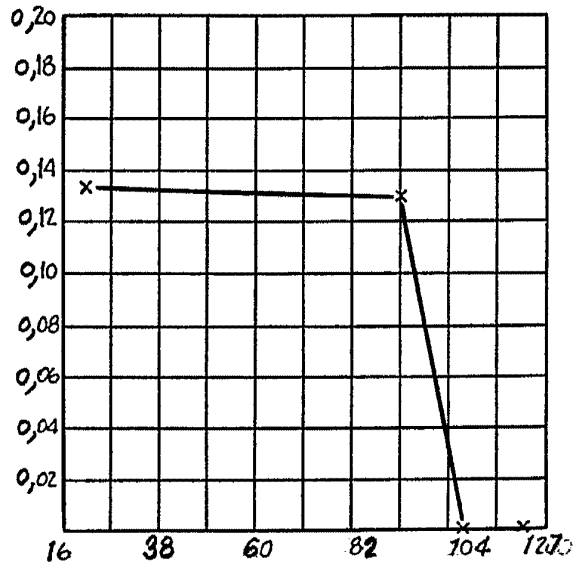


Fig. 1.

345534



Atencio de Eisenberg
Por Favor