

366087



SECCION TECNICA  
 APLICACION: P.C.  
 CLASE B29 / D01  
 SUBCLASE C / B

**ANULADA**  
 MEMORIA DESCRIPTIVA  
 que se acompaña a la solicitud de  
UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, Sociedad de nacionalidad norteamericana, residente en BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

por

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE PRODUCTOS POLIMEROS ORIENTADOS RESISTENTES A LA FIBRILACION". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 730.614 de fecha 20 de Mayo de 1.968.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de productos polímeros orientados resistentes a la fibrilación. En otro aspecto, se refiere a tales productos de mayor resistencia y/o duración debidas a su mayor resistencia a la fibrilación (hendidamiento). En otro aspecto más, se refiere a un material fibrilado mejorado, ob-

366087




tenido fibrilando una película orientada, pero que resiste a toda fibrilación ulterior.

10 Los artículos polímeros manufacturados como las películas, cintas y tubos de orientación molecular uniaxial tienden a hendirse a lo largo de líneas paralelas al sentido de la orientación. Este fenómeno ha sido aprovechado en la fabricación por fibrilación inicial de productos fibrosos partiendo de películas orientadas. A veces, sin embargo, es deseable disponer de un artículo orientado no fibrilado. Por ejemplo, es deseable orientar una cinta de atadura de embalajes para aumentar su resistencia a la tracción longitudinal, pero también es deseable que la cinta orientada no experimente fibrilación al ser sometida a tensiones provocadas por el manejo del embalaje, y similares.

15 Se han hecho productos fibrilados empleando varios procedimientos. Una descripción detallada y completa de productos fibrilados y de un procedimiento para su obtención puede hallarse en la Patente estadounidense 3.302.501 cuyas explicaciones se incorporan por la presente. Con algunos productos fibrilados, hay una tendencia residual a la fibrilación durante el manejo y/o la fabricación sucesivos, en cuyo caso el producto final resultante puede tener unas características de abrasión inferiores a las deseadas.

20 Según la presente invención, se ha comprobado que se evita esencialmente la fibrilación inicial de productos orientados pero no fibrilados y la fibrilación adicional (residual) de productos orientados y ya fibrilados y se mejoran las propiedades de abrasión del producto final mediante la creación de un producto orientado sin fibrilar, u orientado y fibrilado, constituido por cuando menos dos com

3000878 

ponentes polímeros, teniendo cuando menos dos de los compo-  
nentes polímeros distintos puntos o campos de fusión, y ca-  
lentando el producto durante un periodo de tiempo finito a  
40 una temperatura comprendida entre el punto o campo de fusión  
del componente o componentes polímeros de más alta tempera-  
tura de fusión y el punto o campo de fusión del componente o  
componentes polímeros de más baja temperatura de fusión.

Los productos de la presente invención son artícu-  
45 los moldeados constituidos por cuando menos dos polímeros de  
puntos o campos de fusión esencialmente distintos, estando  
orientado el polímero de más alto punto o campo de fusión,  
y esencialmente sin orientar el polímero de más bajo punto  
o campo de fusión.

50 El producto fibrilado de la presente invención es  
útil como medio filtrante - como, por ejemplo, para separar  
partículas sólidas de un líquido - en tejidos, en alfombras  
y también como soporte de alfombras.

El producto sin fibrilar de la presente invención  
55 es útil en forma de película o de cintas - de, por ejemplo,  
3 mm. a 15 cm. de anchura - usadas para sujetar cajas de  
cartón de embalaje, balas de algodón, y similares. La inven-  
ción es útil también para artículos no planos, por ejemplo  
artículos moldeados, como, por ejemplo, vasijas u otros re-  
60 cipientes, tubos y similares.

Aun cuando la presente invención puede ser aplica-  
da a artículos uniaxial y molecularmente orientados como se  
ha descrito, es especialmente ventajosa para la preparación  
de películas fibriladas porque las películas tienen que ser  
65 altamente orientadas para permitir en primer lugar la fibrila-  
ción pero, una vez que se ha obtenido el grado deseado de fi-

366087

18



fibrilación, toda fibrilación ulterior es indeseable, pudiendo ser evitada por la presente invención.

70 La presente invención se aplica a artículos moldeados como por ejemplo películas y cintas, es decir artículos de una relación entre su anchura y su espesor superior a 1/1, por ejemplo de cuando menos 1,1/1, artículos cilíndricos como, por ejemplo, tuberías, conductos y otros artículos moldeados similares. La película y las cintas tienen un espesor no superior a 2,5 mm. y una anchura superior a 4 mm. Artículos moldeados adecuados son los obtenidos mediante moldeo por inyección, moldeo mediante calentamiento del polímero y la sucesiva aplicación de una presión diferencial sobre el polímero para impelerlo en un molde (moldeo térmico, moldeo por vacío, moldeo por insuflación), moldeo por extrusión y película colada.

85 Según la presente invención, se producen de una manera clásica artículos como, por ejemplo, películas, tubos o productos fibrilados orientados. Estos artículos son hechos partiendo de una mezcla física de cuando menos dos componentes polímeros. Cada componente polímero tiene una composición distinta de la del otro componente o componentes y cada uno se compone de un homopolímero u homopolímeros, un copolímero o copolímeros obtenidos partiendo de una o más olefinas con 2 a 8 átomos de carbono por molécula inclusive, una o más poliamidas una o más poliésteres.

90 El componente o componentes polímeros de más alta temperatura de fusión que tienen que quedar orientados están presentes en el producto en una importante cantidad comprendida entre aproximadamente 55 y aproximadamente 99% en peso referido al peso total del producto, mientras que el otro

366087

- 5 -

366087



100 componente o componentes polímeros que tienen que ser fundidos están presente en una pequeña cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 45% en peso referido al peso total del producto.

105 Cuando menos uno de los componentes polímeros de cada uno de los grupos anteriores de cantidad mayor y menor debería tener un campo o punto de fusión relativamente distinto y cada uno debería tener una cristalinidad de cuando menos el 25% aproximadamente, determinada por el procedimiento que se describe a continuación.

110 El componente polímero presente en mayor cantidad en el producto debería tener preferiblemente un punto de fusión (definido a continuación) esencialmente superior - por ejemplo en cuando menos aproximadamente 5° C., y preferiblemente en aproximadamente 5 hasta aproximadamente 300° C. - al punto de fusión del otro componente polímero. También debería preferiblemente haber una diferencia de cuando menos 5° C. entre (1) el límite inferior del campo o campos de fusión del componente o componentes polímeros presentes en la  
115 cantidad mayor y (2) el límite más alto del campo o campos de fusión del componente o componentes polímeros presentes en menor cantidad.

120 El producto así orientado, pero sin fibrillar, u orientado y fibrilado, es tratado térmicamente (recocido) de toda manera convencional a una temperatura inferior al punto de fusión del componente polímero de más alto punto de fusión, y superior al punto de fusión de cuando menos el componente o uno de los componentes polímeros de más bajo  
125 punto de fusión, durante un tiempo suficiente para fundir y desorientar el componente o componentes polímeros de más ba-



555087

jo punto de fusión. El tiempo puede ser de cuando menos 1  
segundo aproximadamente, y preferiblemente de aproximada-  
mente 5 segundos hasta aproximadamente 20 minutos. Pueden  
130 usarse más altas temperaturas cuando se emplean cortos  
tiempos de calentamiento, siempre que un polímero de más  
baja temperatura de fusión sea orientado sin desorientar  
esencialmente un polímero de más alta temperatura de fusión.  
La cantidad de polímero o polímeros de más baja temperatura  
135 de fusión que son desorientados por el tratamiento térmico  
de la presente invención es de esencial importancia y debe-  
ría ser suficiente para obtener los resultados de mayor re-  
sistencia a la fibrilación de la presente invención. General-  
mente, todo el polímero o los polímeros de más baja tempera-  
140 tura de fusión que tienen que ser desorientados según la pre-  
sente invención deberían ser efectivamente desorientados por  
el tratamiento térmico. Como el tratamiento térmico es eje-  
cutado sin tensión alguna, no hay tendencia alguna - en los  
cristales del polímero o polímeros de más baja temperatura  
145 a la de fusión que se forman al enfriar - a estar o a poner-  
se orientados. El calentamiento puede ser ejecutado en cual-  
quier atmósfera adecuada esencialmente no deletérea para el  
producto, por ejemplo aire, vapor, atmósferas inertes como  
nitrógeno o argón, mezclas de los mismos y similares. El  
150 tiempo y la temperatura a la cual es realizado el calenta-  
miento son tales que uno cuando menos de los componentes po-  
límeros de más baja temperatura de fusión es ablandado sufi-  
cientemente para perder su orientación y que el componente o  
componentes polímeros de más alta temperatura de fusión no  
155 son esencialmente ablandados y no pierden esencialmente su  
orientación.

0000872



160 Aun cuando el componente o componentes polímeros de  
 más baja temperatura de fusión pueden estar presentes en una  
 cantidad comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamen-  
 te 45% en peso, se prefiere emplear desde el 5 aproximadamen-  
 te hasta el 15% en peso aproximadamente del componente o com-  
 ponentes polímeros de más baja temperatura de fusión para  
 conseguir la mejora más pronunciada de las características  
 de abaración. También se prefiere que el componente o compo-  
 165 nentes polímeros de más baja temperatura de fusión tengan  
 una resistencia a la tracción, determinada por ASTM D 638-61T,  
 de cuando menos 140 kgs./cm<sup>2</sup>.

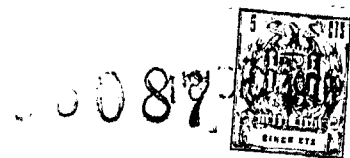
170 Se indican a continuación ejemplos de adecuados po-  
 límeros de olefina que pueden ser empleados para la obtención  
 del producto fibrilado de la presente invención y sus corres-  
 pondientes puntos de fusión:

Polímero nº	Polímero	Punto de fu- sión, ° C. (*)
175	1 Polietileno de baja densidad	110
	2 Copolímero de etileno/buteno-1	125
	3 Polietileno de alta densidad	135
	4 Polipropileno	165
	5 Poli(buteno-1)	120
	6 Poli(penteno-1)	70
180	7 Poli(3-metilbuteno-1)	300
	8 Poli(4-metilpenteno-1)	240

(\*) De Polymer Single Crystals por Phillip H. Geil, Interscien-  
 ce Publishers (1963)

185 Ejemplos de mezclas que pueden ser usadas (emplean-  
 do los números de polímero de la Tabla anterior y mencionando  
 en primer lugar el componente de más alta temperatura( son  
 los siguientes : 4/3, 4/2, 4/1, 4/5, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6,  
 7/1, 7/2, 7/3, 7/4, 7/5, 7/6, 8/1, 8/2, 8/3, 8/4, 8/5, 8/6 y  
 7/8.

190 Ejemplos de otros polímeros que pueden ser usados



en la producción de productos fibrilados según la presente invención, en mezcla recíproca o con polímeros de olefina como los indicados anteriormente, son los siguientes :

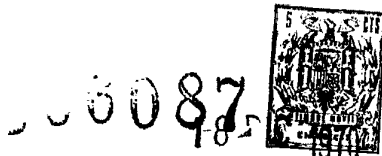
	Polímero nº	Polímero	Punto de fusión °C. (*)
195	9	Nylon 6/6	265
	10	Nylon 6/10	228
	11	Nylon 6	220
	12	Poli(tereftalato de etileno)	265
200	13	Poli(tereftalato de 1,4-ciclohexilen dimetileno)	275;295(**)

(\*) Geil, Op.cit.

(\*\*) Estos valores fueron indicados por el fabricante para dos muestras distintas. El análisis de exploración calorimétrica diferencial de la primera muestra reveló un campo de fusión de 240 a 279° C. con una punta en 268° C.; para la segunda muestra, el campo fué de 275 a 299° C., con una punta en 290° C.

Otras muestras de mezclas que pueden usarse son :  
210 9/4, 9/2, 9/8, 10/1, 10/3, 11/4, 8/11, 12/4, 9/10, 9/11, 12/10, 12/11, 13/4, 13/8, 13/10, y similares.

Los puntos de fusión indicados anteriormente caen dentro de los campos de fusión de los polímeros y son útiles en la elección de posibles combinaciones de mezclas. Los puntos de fusión pueden ser determinados por la desaparición de la birrefringencia. Sin embargo, el campo (no el punto) de fusión de un polímero como se define a continuación, es el que determina la adecuación final de un polímero de la mezcla y la adecuada temperatura de tratamiento térmico. Por ejemplo, en cada caso (1), el componente o componentes polímeros que tienen que quedar orientados después del tratamiento térmico y (2) el componente o los componentes polímeros que tienen que ser fundidos por el tratamiento térmico pueden tener distintos campos de fusión, es decir que el punto más bajo del campo o campos de fusión de (1) deberían preferible-



mente ser superiores en cuando menos 52 C. al punto más alto del campo o campos de fusión de (2), independientemente de los puntos de fusión de (1) y (2). Sin embargo, debería notarse que es posible que la parte superior del campo de fusión de un componente de más baja temperatura de fusión se superponga a la parte inferior del campo de fusión de un componente de más alta temperatura de fusión y tratar térmicamente la mezcla de polímeros a una temperatura comprendida dentro de dicha superposición obteniendo todavía los resultados de esta invención, es decir la desorientación del componente de más baja temperatura de fusión, sin desorientar esencialmente el componente de más alta temperatura de fusión.

La mezcla física de los dos componentes polímeros empleados en la presente invención puede obtenerse de cualquier manera clásica, como por ejemplo mezclando en seco bolitas de los componentes polímeros, mezclando en solución los componentes polímeros, o por cualquier otra técnica conocida, como por ejemplo el empleo de mezcladores Banbury, molinos de rodillos, plastógrafos y similares. Un procedimiento particularmente conveniente es el de mezclar en seco bolitas de los componentes polímeros y alimentar a continuación la mezcla de bolitas resultante a un aparato clásico -productor de película, como por ejemplo un aparato de extrusión en estado de fusión que produce una película de polímero o un tubo de polímero que puede ser aplastado recibiendo la forma de una película. La película puede también ser obtenida por colada y los artículos en forma de tubo pueden ser obtenidos por extrusión, que produce por sí misma una orientación uniaxial. El procedimiento de hilado en estado de fusión

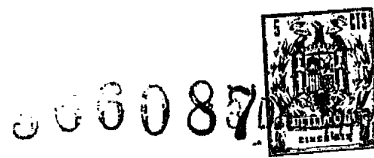
005087



no está incluido.

Al hacer productos fibrilados, la película o cinta orientada que contiene una mezcla física de los componentes polímeros de la presente invención puede ser fibrilada de una manera clásica, por ejemplo como se explica en la Patente estadounidense 3.302.501 o por cualquier otra técnica clásica de fibrilación. La película o cinta que tiene que ser fibrilada puede ser de cualquier espesor o anchura susceptibles de fibrilación, siendo el espesor mínimo el que forma una película rígida, dependiendo el espesor máximo, en primer lugar, de la capacidad del aparato fibrilador usado en cada caso, obteniéndose fibras más bastas en el producto final cuando se emplea un espesor de película superior a 0,05 mm. aproximadamente.

La película para fibrilar es primero estirada, es decir deformada plásticamente, en cuando menos una dirección, empleando relaciones de estiramiento, es decir la relación entre la longitud de la película deformada plásticamente en la dirección de estiramiento y su longitud primitiva en esa misma dirección antes del estiramiento, de cuando menos 2:1, y preferiblemente comprendidas entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 25:1, a cualquier temperatura inferior a - o comprendida en - el campo de fusión del componente polímero de más alta temperatura de fusión presente en la película, y preferiblemente desde aproximadamente la temperatura ambiente (por ejemplo, aproximadamente 20° C.) hasta - pero - debajo de - el punto más alto de fusión del campo de fusión del componente polímero de más alta temperatura de fusión. Esta operación de estiramiento o de orientación, orienta molecularmente las moléculas de polímero de la película y



hace susceptible de fibrilación la película misma, es decir de descomposición en fibras individuales o en una red de fibras íntegramente unidas entre sí. Esta orientación es conservada enfriando rápidamente la fibra estirada.

290 La película orientada molecularmente es fibrilada y, después de la fibrilación, es tratada térmicamente de la manera descrita anteriormente para reducir toda capacidad residual de fibrilación del producto fibrilado y para mejorar las características de abrasión del producto fibrilado.

295 Artículos orientados de otros tipos, por ejemplo tubos orientados por la operación de extrusión con la que son fabricados, pueden también ser tratados térmicamente como se ha descrito para impedir la fibrilación.

300 La cristalinidad de los polímeros es calculada partiendo de la relación siguiente:

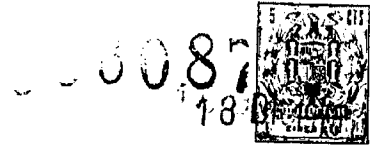
$$\frac{\alpha}{P_c} + \frac{(1-\alpha)}{P_a} = \frac{1}{P}$$

305 donde  $\alpha$  es la cristalinidad fraccional,  $P_c$  y  $P_a$  son respectivamente las densidades de las fases cristalina y amorfa y  $P$  es la densidad del polímero en examen. (M.L. Miller, "The Structure of Polymers", (1966), página 521, Reinhold Publishing Co.). Las densidades de las fases cristalina y amorfa usadas en el cálculo de las cristalinidades de los polímeros son las siguientes:

	$P_a$ (g/cc)	$P_c$ (g/cc)
Polietileno (1)	0,852	1,00
Polipropileno (1)	0,85	0,936

(1) Geil, op. cit.

315 El campo de fusión de los polímeros de la presente




invencción puede ser determinado de cualquier manera clásica, por ejemplo mediante análisis térmico diferencial (Trans. J. Plastics Inst., abril de 1966, página 73, por F.S. Double), usando, por ejemplo, un calorímetro de exploración diferencial Perkin-Elmer del comercio (CED). Este método, ampliamente usado en la industria, indica un campo de temperatura de fusión, más bien que una neta temperatura de fusión, de los polímeros que pueden ser usados en el procedimiento de la presente invencción. Por ejemplo, el análisis CED de los copolímeros de etileno/buteno-1 identificados a continuación con PE-II, PE-III y PE-IV muestra un campo de fusión comprendido entre aproximadamente 112° y aproximadamente 128° C., con una punta en aproximadamente 122 - 124°. El análisis CED del polipropileno usado en los ejemplos revela un campo de fusión comprendido entre aproximadamente 147 y aproximadamente 183° C., con puntas en aproximadamente 155 - 158° C. y aproximadamente 176° C., con un rellano en aproximadamente 173 - 175° C. en la última punta.

E J E M P L O I

Mesclas físicas de un homopolímero de polipropileno con un homopolímero de polietileno y con copolímeros de etileno y buteno-1 fueron moldeadas en películas, orientadas molecularmente, fibriladas y luego ensayadas para comprobar sus características de abrasión.

El homopolímero de propileno empleado, indicado a continuación con PP, fué obtenido usando un catalizador de cloruro de dietilaluminio-tricloruro de titanio y tenía una fluencia de fusión (ASTM D 1238-62T, Condición I) de 3 decigramos por minuto, una densidad (ASTM D 1505-63T) de 0,905 gramos por centímetro cúbico, un campo de fusión comprendido

181  
5087



entre aproximadamente 147° y aproximadamente 183° C. y una cristalinidad del 67%.

350 El homopolímero de etileno, indicado a continuación con PE-I, fué obtenido por el procedimiento clásico de alta presión y tenía un índice de fusión (ASTM D 1238-62T, Condición E) de 7,8 decigramos por minuto, una densidad (ASTM D 1505-63T) de 0,917 gramos por centímetro cúbico, un punto de fusión de 100° C. determinado por CED y una cristalinidad del 47%.

355 Un copolímero de etileno/buteno-1, indicado a continuación con PE-II, obtenido usando un catalizador de óxido de cromo-sílice, tenía un índice de fusión (ASTM D 1238-62T, Condición E) de 0,3 decigramos por minuto, una densidad (ASTM D 1505-63T) de 0,95 gramos por centímetro cúbico, un punto de fusión de 123° C., determinado por CED, y una cristalinidad del 70%.

365 El segundo copolímero de etileno/buteno-1, indicado a continuación con PE-III y obtenido con un catalizador de óxido de cromo-sílice, tenía un índice de fusión (ASTM D 1238-62T, Condición E), de 6,5 decigramos por minuto, una densidad (ASTM D 1505-63T) de 0,95 gramos por centímetro cúbico, un punto de fusión de 123° C., determinado con CED, y una cristalinidad del 70%.

370 Se hicieron mezclas del polipropileno con cualquiera de los polímeros mencionados anteriormente que contienen etileno, mezclando en seco bolitas de los dos polímeros y alimentando a continuación la mezcla de bolitas a una máquina clásica para la producción de tubos soplados, con la que se hizo, con la mezcla de bolitas, un tubo de 0,05 mm. de espesor de pared.

000087



380 El tubo así formado fue aplastado para obtener una película y dicha película fué orientada molecularmente empleando las relaciones de estiramiento indicadas en la Tabla I siguiente, a temperaturas de película comprendidas entre 140 y 165° C. Después de esta operación de estiramiento a elevadas temperaturas, se enfrió rápidamente la película de modo que los polímeros cristalinos quedaron orientados. La película así orientada fué fibrilada entonces empleando un equipo de rodillos oscilantes a temperatura ambiente. El fibrilador de rodillos oscilantes se compone de dos rodillos en contacto recíproco, uno de los cuales puede vibrar en un plano esencialmente horizontal y en una dirección esencialmente normal a la dirección de movimiento de la película entre los dos rodillos.

390 Luego, se sometió la película fibrilada a ensayo de resistencia a la abrasión empleando un ensayo de la Standard American Association of Textile Chemists and Colorists identificado con AATCC-93-1966T y un haz del producto fibrilado de 12,24 cm. y anudado en el centro. También se midió en el producto fibrilado la resistencia a la abrasión por flexión según ASTM D 1379-64. Los resultados de dichos ensayos fueron los siguientes:

==.==.==.==.==

008087  
18



T A B L A I

Tanda	Composición de la mezcla, % en pedo	Relacion de estir.	Abrasión con Acelerotor, pérdida en peso, % (a)		Abrasión p. flex. ciclos hasta el fallo
			Antes del recocido	Después del recocido(b)	
400	100 PP	12/1	10	6,5	527
405	100 PP	14/1	6,5	11,5	524
	95 PP/5 PE-II	12/1	2,4	0,3	1465
	95 PP/5 PE-III	14/1	3,8	0,05	2319
410	90 PP/10 PE-III	12/1	1,9	0,2	2235
	90 PP/10 PE-III	14/1	2,3	0,4	1741
	85 PP/15 PE-III	12/1	1,3	0,3	1596
	85 PP/15 PE-III	14/1	2,4	0,5	2048
415	90 PP/10 PE-II	9/1	3,1	0,1	707
	85 PP/15 PE-II	10/1	1,8	0,8	874
420	90 PP/10 PE-I	14/1	8,9	2,3 (d)	2543
	90 PP/10 PE-I	16/1	10,4	0,8	729

(a) Después de 5 minutos a 4000 r.p.m.; media de dos ejemplares.

(b) Calentada durante 15 minutos a 137-148° C., en vapor, a tensión cero.

(c) En muestras recocidas.

420 (d) Media de tres ejemplares.

Los datos anteriores a la abrasión en Acelerotor muestran que se obtienen aumentos muy importantes de la resistencia a la abrasión mediante la operación de calentamiento (recocido) de la presente invención, aplicada a las mezclas de polímeros de las tandas 3 a 12. Los resultados de la abrasión en Acelerotor de las tandas 1 y 2 indican que la fase de calentamiento no afectó de manera uniforme y de la misma manera la resistencia a la abrasión del polipropileno y que incluso cuando ésta fué afectada favorablemente (tanda 1), el aumento de la resistencia a la abrasión fué muy inferior a la mejora obtenida con las mezclas de polímeros de las tandas 3 a 12. Las tandas 11 y 12 indican que, cuando se usó el polietileno de baja densidad, se consiguieron muy importantes mejoras en la resistencia a la abrasión

205087<sup>18</sup>



435 con la operación de recocido, aun cuando esta adición no resultó tan buena como el copolímero de etileno de alta densidad.

Los datos de abrasión por flexión muestran que, mediante el uso de las mezclas de polímero y del procedimiento de la presente invención, las tandas 3 a 12 revelan muy importantes aumentos de los ciclos hasta el fallo en comparación con los ciclos hasta el fallo del polipropileno, tandas 1 y 2.

E J E M P L O 2

445 Se preparó una mezcla que contenía un 85% en peso del mismo polipropileno usado en el Ejemplo 1 y un 15% en peso de polietileno PE-III del Ejemplo 1, se redujo a película y se estiró a una relación de estiramiento de 14/1, de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se recocieron a distintas 450 temperaturas en un horno de aire seco partes de esta película orientada, pero sin fibrillar, y se determinó en el Acelerador la pérdida de peso por abrasión.

	<u>Tanda</u>	<u>Temperatura de recocido, ° C.</u>	<u>Pérdida de peso por abrasión en Acelerador, %</u>
455	13	ninguna	2,27
	14	105	2,31
	15	110	2,11
	16	115	2,28
	17	120	2,50
460	18	125	2,45
	19	130	1,51
	20	135	1,73
	21	140	1,90
	22	145	1,70
465	23	150	2,84

Es evidente que la pérdida de peso fué elevada hasta la tanda 19, donde la temperatura de recodido era más alta que el entero campo de fusión del polietileno, y que la pérdida de peso volvió a aumentar en la tanda 23, en que la

896087<sup>18</sup>



470 temperatura de recocido estaba comprendida dentro del campo de fusión del polipropileno.

E J E M P L O 3

Se examinó con difracción de rayos X, antes y después del tratamiento de recocido del Ejemplo I, una muestra  
475 de la fibra PP/PE-II de la tanda 10 del Ejemplo 1. Las observaciones de la forma de dispersión granangular, antes y después del recocido, son las siguientes:


Antes: Los máximos de difracción de polietileno (110) y (200) son superpuestos a la forma de difracción del polipropileno  
480 y muestran la misma anchura acimutal que los máximos del polipropileno. De aquí que las cristalitas de polietileno estén orientadas con respecto al eje de las fibras con el mismo grado que las cristalitas de polipropileno (orientación de eje c de ambos casos).

485 Después: La anchura acimutal de los máximos de difracción del polipropileno aumentaron ligeramente, mientras que la de los máximos del polietileno aumentaron en un factor de 10 a 20. Esto indica que las cristalitas del polipropileno quedaron esencialmente orientadas como "Antes", mientras que  
490 las cristalitas del polietileno estaban esencialmente sin orientar.

E J E M P L O 4

Fibras de película hendida fueron preparadas de la misma manera que en el Ejemplo 1 empleando una relación de  
495 estiramiento de 10/1 y partiendo la película estirada de una anchura de 7,25 cm. antes de la fibrilación.

El copolímero de etileno/buteno-1 usado en la mezcla tenía la misma densidad, el mismo punto de fusión y la

18  
306087  


500 misma cristalinidad que los empleados en el Ejemplo 1, y tenía un índice de fusión de 9,5 decigramos por minuto. Este copolímero es llamado a continuación PE-IV. El producto fibrilado fue recocido durante 30 minutos en vapor a las temperaturas indicadas y se hicieron micrografías microscópicas electrónicas en el aparato Stereoscan de las muestras me-

505 talizadas en vacío, con un aumento de 1000X. Las observaciones hechas en las micrografías son las siguientes:

Tanda	Mezcla	Temp. de recocido ° C.	Observaciones	
510	24	100 PP	ninguna	Superficie estriada con algunas roturas paralelas a las estrias.
	25	100 PP	100	Lo mismo; estrias ligeramente más salientes que en la tanda 24.
	26	100 PP	130	Lo mismo que en la tanda 25.
	27	90 PP/ 10 PE/IV	100	Lo mismo que en la tanda 25.
515	28	90 PP/ 10 PE/IV	130	Las estrias tienen aspecto fundido, y unos cráteres circulares levantados de distinto diámetro, que también tienen aspecto fundido, cubren la superficie de la fibra.
520				

Es evidente que el recocido a temperaturas de 100° C. y 130° C. tuvo poco efecto, si lo tuvo, en el aspecto de las fibras de polipropileno, que el recocido a una temperatura de 100° C. tuvo poco efecto, si lo tuvo, en el aspecto

525 aspecto de las fibras de mezcla, y que el recocido a una temperatura de 130° C. - es decir, por encima del campo de fusión del copolímero de etileno/buteno-1 - tuvo un marcado efecto en el aspecto de las fibras de mezcla. El fenómeno de los "cráteres" fue característico de la tanda 28 y comple-

530 tamente ausante de las tandas 24-27.

Todo aquello que sea accesorio en la realización del

336087<sup>18</sup>



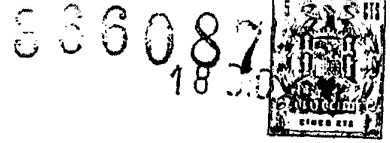
535 procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor con-  
vengan en tanto no alteren fundamentalmente las particulari-  
dades características.

540 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por aquellas mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo la práctica aconseje.

N O T A :

545 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

550 1). Procedimiento de producción de un artículo moldeado o material que comprende los componentes siguientes:  
(A) una proporción superior de cuando menos un polímero cristalizabile, y  
(B) una proporción menor de cuando menos un polímero cristalizabile distinto,  
555 teniendo el componente a) una temperatura de fusión más alta que el componente (b), estando caracterizado dicho procedimiento por el hecho de calentarse a una temperatura



a la cual es molecularmente desorientado el componente (b), pero no así el componente (a), una mezcla de dichos componentes en la cual ambos componentes están orientados molecularmente.

560

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de existir una diferencia de cuando menos 5 grados centígrados entre los puntos o campos de fusión de dichos copolímeros.

565

3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por el hecho de que dicha diferencia es de 5 a 300° C.

570

4). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de elegirse dichos polímeros entre los homopolímeros y copolímeros de 1-olefinas con 2 a 8 átomos de carbono por molécula, poliámidas y poliésteres.

575

5). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la proporción del componente (a) es del 55 al 99% y de que la del componente (b) es del 1 al 45%, referido al peso total del polímero.

580

6). Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por el hecho de que la cantidad del componente (b) es del 5 al 15% en peso.

585

7). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4) a 6), caracterizado por el hecho de que el componente (a) es polipropileno y el componente (b) es polietileno de baja densidad, o un copolímero de etileno y 1-buteno.

8). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por el hecho de que cada polímero tiene una cristalinidad de cuando menos el 25%.

366087



590 9). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el artículo o material es moldeado para obtener una cinta, una película o un cilindro.

10). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el artículo o material es fibrilado antes de dicho calentamiento.

595 11). Procedimiento según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que, antes de dicho calentamiento, dicho artículo o material es producido por extrusión en estado de fusión de una mezcla de dichos componentes, enfriamiento del producto de extrusión a una temperatura a la cual ambos componentes son cristalinos, y estiramiento del producto de extrusión cristalizado para la obtención de una orientación molecular.

600 12). "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE PRODUCTOS POLÍMEROS ORIENTADOS RESISTENTES A LA FIBRILACIÓN". Con prioridad de la Patente norteamericana núm. 730.614 de fecha 20 de Mayo de 1.968.

605.

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de veintiuna hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 16 de Abril de 1.969.

P. *Modesto Polo*  
P. P.