

380690

12



380690

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <i>C 08</i>
SUBCLASE <i>F</i>

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO : Una Patente de Invención, por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE : General Electric Company
- sociedad americana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO : New York, N.Y. 10016, (U.S.A.)
159 Madison Avenue.

OBJETO : " Mejoras en la fabricación de cuerpos copolímeros conteniendo cavidades y aberturas". Desglose de la Patente nº 362.797.

INVENTORES : Robert Louis Fleischer }
Paul Buford Price } Ambos de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDAD : Solicitud Patente U.S.A. Serial nº 702.366 del 1 de Febrero de 1968.

MC/.

380690

12



- 1 -

1 El presente invento se refiere a mejoras en la fabricación de cuerpos copolímeros moldeados.

Es conocido que el bombardeo de un material con partículas cargadas puede ser empleado como parte de un procedimiento para producir cavidades y o aberturas en el mismo. Cuando las partículas pasan a través del material dejan trazas sustancialmente rectas de material dañado, Este material dañado se disuelve, es decir se corroe, más fácilmente que el material no dañado. Por lo tanto, después de poner en contacto el material bombardeado con un reactivo adecuado, el material dañado es extraído dejando cavidades o aberturas en el material.

El procedimiento puede ser regulado para producir, bien sea aberturas o cavidades en el material, dependiendo del procedimiento de bombardeo y del grosor del material. Los materiales extraídos tienen cierto número de usos, tales como, por ejemplo, filtros.

De acuerdo con el presente invento se ha hallado que puede usarse un procedimiento sustancialmente similar con un número de polímeros, en que se forman pistas y el polímero dañado definiendo las pistas se extrae por corrosión. Estos polímeros se mencionarán aquí como polímeros corroibles de pista. Son ejemplos típicos de tales polímeros los policarbonatos que son generalmente poliésteres aromáticos lineales de ácido carbónico y bis (*o*-hidroxifenil) alcanos. Estos polímeros son termoplásticos con altas temperaturas de calor de distorsión teniendo excelente estabilidad dimensio-

9-12-72

380690

12



1 nal y altas resistencias tensiles, que les hacen adecuados para un número de aplicaciones. Uno de los policarbonatos más importantes comercialmente ("Lexan ") está formado de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, ("Bisphenol A").

5 Son ejemplos adicionales de polímeros corroibles de pista el tereftalato de polietileno ("Mylar"), polietileno cristalino, poliestireno y los ésteres de celulosa tales como el nitrato, acetato y butirato.

10 Sin embargo, existen ciertos polímeros, que sustancialmente no son corroibles con pista y a los que aquí se hará referencia como polímeros no corroibles. Por ejemplo, algunos polímeros, tales como politetrafluoroetileno (Teflon) son químicamente tan inertes que aún sus porciones dañadas, definidoras de pista, sustancialmente no son corroibles.

15 Por otra, parte, ciertos polímeros, tales como elastómeros, son degradados o convertidos en goma por algunos corrosivos y son tan inertes en otros corrosivos que incluso sus porciones dañadas de pista no son corroibles. Es típico de estos elastómeros el polidimetilsiloxano.

20 Los polímeros no corroibles tienen propiedades que les hacen útiles para un número de aplicaciones. En adición a su inercia el politetrafluoroetileno es flexible a través de un amplio alcance de temperatura. El polidimetilsiloxano, por otra parte, es inerte en un número de disolventes y tiene buenas propiedades elastómeras.

25 El presente invento hace posible el uso de polímeros no corroibles. Específicamente, se usa un copolímero corroible de pista compuesto de polímero corroible de pista y de polímero no corroible.

30

380690

12



- 3 -

1 El presente invento se entenderá mejor con la siguiente descripción, adoptada en conexión con los dibujos adjuntos, en que

5 La figura 1 es una vista compuesta en perspectiva ilustrando un método para bombardear una hoja de copolímero con partículas cargadas.

La figura 2 es una vista fragmentaria aumentada de la hoja de copolímero bombardeada de la figura 1, después de haber efectuado el bombardeo en aire.

10 La figura 3 es una vista similar a la figura 2 mostrando la hoja de la figura 2 después de haberse corrido las porciones del polímero, definidoras de pista.

15 La figura 4 es una vista en perspectiva, fragmentaria, aumentada, de una hoja de copolímero, producida por el procedimiento de la figura 1, cuando se ejecuta al vacío o usando colimación de los fragmentos de fisión, mostrando las pistas como sustancialmente paralelas.

20 La figura 5 es una vista similar a la figura 4 mostrando la hoja de la figura 4 después de haberse corrido las porciones definidoras de pista del copolímero.

La figura 6 es una vista fragmentaria en sección transversal de la hoja de la figura 5.

25 La figura 7 es una vista similar a la figura 6 mostrando las cavidades y aberturas rellenas por un material extraño.

50 El presente copolímero corroible puede contener el polímero no corroible en una cantidad dentro de un alcance amplio. Por ejemplo, el copolímero puede incluir el polímero no corroible en una cantidad menor, generalmente



1 por lo menos alrededor de 1% para modificar ciertas propie-
dades, tales como la flexibilidad del polímero corroible.
Por otra parte, el copolímero corroible puede contener el
polímero no corroible en una cantidad principal en tanto
5 el copolímero mismo siga siendo corroible de pista. Gene-
ralmente, la cantidad máxima de polímero no corroible, con-
tenido en el copolímero, es de alrededor de 90%. La composi-
ción específica del copolímero corroible depende de las
propiedades particulares deseadas.

10 Los copolímeros corroibles del presente invento
pueden ser preparados de una manera convencional y muchos
están disponibles comercialmente. Un ejemplo típico de tal
copolímero es un copolímero de bloque de organopolisilosano-
policarbonato descrito en la patente de Estados Unidos nº
15 3.189.662.

Al poner en práctica el presente invento el copo-
límico corroible es conformado a la forma deseada por cual-
quier técnica convencional antes del bombardeo. Para la ma-
yoría de las aplicaciones se moldea a la forma de una hoja.
20 El grosor de la hoja dependerá grandemente de su uso final
y de si se desea en la hoja extraída un número sustancial-
de cavidades o de aberturas. La hoja del copolímero sólo
necesita ser lo bastante gruesa para formar una película
continua, generalmente alrededor de una micra. No hay límite
25 máximo del grosor de la hoja de copolímero si se desea for-
mar solamente cavidades en la hoja. Cuando se deseen abertu-
ras en la hoja de copolímero, el máximo grosor dependerá del
alcance de las partículas cargadas para el bombardeo y de la

380690



- 5 -

1 capacidad de corrosión del copolímero mismo, así como de sus
porciones dañadas, definidoras de pistas. Para un número de
copolímeros y de aplicaciones, el grosor máximo puede ser de
alrededor de 20 micras o más elevado si se usan fragmentos de
fisión para la formación de las pistas.

5 Cuando el copolímero tenga propiedades elásticas,
pueden usarse hojas más gruesas, es decir generalmente hasta
alrededor de 100 micras. Tal copolímero puede estirarse a un
grosor adecuado, es decir un grosor que conduzca a la forma-
10 ción de aberturas, y puede bombardearse en la condición estira-
da. El copolímero estirado bombardeado, entonces puede ser
corroído a lo largo de las pistas de copolímero dañado, mien-
tras se encuentre en una condición estirada o en su condición
normal sin estirar.

15 Tal como se usa aquí, una abertura en el copolímero
moldeado es un agujero, que se extiende en una línea sustan-
cialmente recta desde la superficie bombardeada a través de
la superficie opuesta. Por otra parte, una cavidad en el co-
polímero moldeado es un agujero que se extiende en una línea
20 sustancialmente recta desde la superficie bombardeada y termi-
nando dentro del copolímero moldeado.

Puede usarse cualquier procedimiento de bombardeo,
que produzca las deseadas pistas en la hoja de copolímero. El
procedimiento puede ejecutarse en aire o en vacío. Iones y par-
25 tículas, que se generan en rayos, tales como iones de argón y
oxígeno y partículas alfa, se prefieren, puesto que producen
pistas sustancialmente alineadas en la hoja de copolímero en
aire o en un vacío. Por otra parte, partículas tales como frag-
mentos de fisión de uranio-235 o de californium-252, pueden
30 producir, bien sea pistas sustancialmente alineadas o pistas

380690



- 6 -

1 al azar. Puede obtenerse alineación mejorada al aire con frag-
mentos de fisión disponiendo una hoja sólida, conteniendo una
múltiple de aberturas entre las partículas bombardeadoras y
la hoja de copolímero para permitir el paso sólo de partícu-
las sustancialmente paralelas.

5 El tipo particular de partículas cargadas, usadas
para bombardear la hoja de copolímero, dependerá ampliamente
de la extensión en que forman pistas de copolímero dañado,
puesto que algunos copolímeros son más fácilmente dañados
que otros. Los fragmentos de fisión y iones más pesados que
10 el oxígeno, tales como el argón, formarán pistas de copolíme-
ro dañado en la mayoría de los copolímeros. Los iones de oxí-
geno son eficaces con polímeros tales como los policarbonatos,
aunque pueden hacerse funcionar partículas alfa con polímeros
15 más fácilmente dañables, tales como los ésteres de celulosa.

La figura 1 ilustra un método de bombardeo de la
hoja de copolímero con partículas cargadas. Una capa 11 de
californium-252 sobre un substrato 10 emite fragmentos de
fisión, es decir partículas cargadas pasadas, que bombardean
20 la hoja 12 de copolímero. La hoja 12 de copolímero bombardeada
se ilustra en la figura 2 después de haberse efectuado el
bombardeo en aire, mostrando pistas 13 de partículas, distri-
buidas al azar en la hoja 12 de copolímero, con un número
de pistas extendidas atravesando la hoja y otras terminando
dentro de la hoja. La figura 3 muestra la hoja 12 después
25 de haberse corroido sus porciones definidoras de pista dejan-
do cavidades 14 y aberturas 15 extendidas a través de la
misma, es decir aberturas extendidas desde la superficie

30

380690

12 JUN



- 7 -

1 perficie bombardeada a través de la superficie opuesta.

La hoja 16 de copolímero bombardeada de la figura 4
fue producida por el procedimiento de la figura 1 después
de efectuarse el bombardeo en un vacío o en aire usando una
5 colimación de los fragmentos de fisión, mostrando las pistas
17 como sustancialmente paralelas. La figura 5 muestra la
hoja 16 después de haberse corroido las porciones definidoras
de pista del copolímero, dejando cavidades 18 y aberturas
19, extendidas desde la superficie bombardeada a través
10 de la superficie opuesta.

El copolímero bombardeado, conteniendo pista, es estable porque sus porciones dañadas, definidoras de pista, no resultan reparadas durante el almacenaje. Por lo tanto, el mismo puede ser corroido en cualquier tiempo conveniente.

15 El procedimiento de corrosión para extraer las porciones dañadas de copolímero puede realizarse de una manera convencional. Por ejemplo, el copolímero conteniendo pistas puede ser sumergido en una solución del producto cáustico hasta que el copolímero dañado este sustancialmente
20 extraído. El restante copolímero después deberá ser lavado con agua para eliminar el producto cáustico.

El agente químico, usado para extraer el copolímero dañado, no debe afectar significativamente el resto del copolímero. Generalmente, el agente es un líquido. El agente
25 particular usado y su concentración en solución depende de la extractibilidad del copolímero dañado. Los agentes típicos incluyen ácido fluorhídrico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y permanganato potásico.

30



380690

1 La estructura del copolímero corroído depende de
un número de factores. Generalmente las aberturas y cavida-
des son de tamaño sustancialmente uniforme. Su área en sec-
ción transversal depende grandemente del uso final del co-
5 polímero. Generalmente el diámetro en sección transversal
puede ser tan bajo como de alrededor de 5 angstroms. El
máximo diámetro de sección transversal depende de la posi-
bilidad de corrosión del copolímero mismo, así como del co-
polímero dañado definidor de pista, Para muchos copolímeros
10 la máxima dimensión de sección transversal puede ser de al-
rededor de 3×10^5 angstroms cuando se utilicen fragmentos
de fisión. Las cavidades y aberturas pueden estar alineadas
o no estarlo, es decir que pueden estar dispuestas con sus
ejes longitudinales sustancialmente paralelos entre sí. Pa-
15 ra la mayoría de las aplicaciones es preferible tener en
alineación las cavidades y aberturas. Sin embargo, en todos
los casos se extenderán dentro del copolímero en una línea
sustancialmente recta. Específicamente son taladros rectos
o ligeramente estrechados distinguiéndose de los pasos tor-
20 tuosos característicos de los artículos de Vycor expansiona-
do y de papel de filtro de la técnica anterior.

Usualmente las aberturas y cavidades son de forma
-sustancialmente uniforme, cilíndrica en toda su longitud.
En algunos casos las cavidades y aberturas pueden ser de
25 forma estrechada o troncocónica o de forma de cristal de
reloj, donde la corrosión actúa para producir una cavidad
cónica a lo largo de la línea de la pista y se pone en con-
tacto en cáustico con un lado solamente o con ambos lados
del copolímero simultáneamente.

380690

12



- 9 -

1 Las cavidades y aberturas pueden ser agrandadas
después de la extracción del copolímero dañado, definidor
de pista, poniendo en contacto de nuevo la hoja de copolí-
mero con el cáustico. También puede emplearse corrosión
5 repetida o extendida para convertir cavidades profundas en
aberturas.

El copolímero corroído del presente invento tiene
numerosos usos. Por ejemplo, para formar lentes de contacto
porosas, el copolímero puede ser preparado de modo que sea
10 transparente, mecanizable, ligeramente elástico y no agrie-
table. Un ejemplo de tal copolímero es un copolímero de
policarbonato-organosiloxano conteniendo el policarbonato
en un importe de alrededor de 75 por ciento. Iones pesados,
por ejemplo de argón, de alrededor de 10 MeV/núcleo pudie-
ron colocar pistas corroibles a través de una lente de al-
15 rededor de 0,25 mm de grosor.

El producto conteniendo aberturas del presente
invento puede ser usado como un filtro. Si el filtro tiene
propiedades elásticas moderadamente, puede ser montado sobre
20 un diafragma expansionable y puede tener ajustadas las aber-
turas variando el diámetro del diafragma de modo que puedan
separarse objetos de diámetro aproximadamente igual. Puesto
que este filtro es reversiblemente expansionable, puede
ser lavado en retroceso después de la filtración lavándole
25 con agua a presión mientras se encuentra en un estado esti-
rado. El filtro también podría ser estirado uniaxilmente
para producir agujeros elípticos que serían especialmente
adecuados para separar material en forma de disco.

30



1 Específicamente los filtros, producidos por el
presente invento, pueden ser usados como tamices moleculares,
es decir para separar moléculas de diferentes tamaños, tales
como proteínas, polímeros superiores y virus. Además, pueden
5 usarse para purificación de agua y como escape calibrado
para sistemas de vacío.

 El presente copolímero teniendo predominantemente
cavidades puede ser utilizado para la exposición de distribu-
ciones de partículas, como se necesitaría en la radiografía
10 de neutrones.

 Para ciertas aplicaciones, las cavidades y abertu-
ras del copolímero pueden ser rellenas, como se muestra
en la figura 7, con un material 20 extraño, es decir un ma-
terial diferente al del copolímero. El material específico
15 dependerá de las propiedades deseadas en el producto final.
Por ejemplo, puedan rellenarse con material superconductor
o con partículas de hierro para producir láminas ferromagné-
ticas orientadas de campo simple. También pueden ser relle-
nadas para hacerlas adecuadas para el uso como una superfi-
20 cie de imagen para aplicaciones de cámara de televisión.

 Todas las partes aquí utilizadas son por paso,
a no ser que se indique de otro modo.

 El invento se ilustrará ulteriormente por los
siguientes ejemplos.
25

 Los copolímeros, usados en los siguientes ejemplos,
fueron copolímeros de bloques de polidimetilsiloxano-policar-
bonato, preparados sustancialmente como se expone en la pa-
tente de Estados Unidos nº 3.189.662. El policarbonato era
30 el producto de intercondensación de 2,2-bis (4-hidroxifenil)

380690

12 JUL



- 11 -

1 propano y fosgeno. Las películas de copolímero fueron soldadas desde una solución de cloruro de metileno.

Las aberturas y cavidades en las hojas de copolímero de los siguientes ejemplos se midieron por medio de un
5 microscopio de alta potencia, que fué calibrado observando a través de una escala finamente dividida.

Ejemplo 1

En este ejemplo se utilizó una hoja de copolímero de bloqueo de 65% de polidimetilsiloxano-35% de policarbonato, teniendo un grosor de 8 micras.
10

El bombardeo fué efectuado en un vacío de 1 mm. Hg. Una capa de californium 252, depositada sobre un disco de platino, se utilizó para procurar fragmentos de fisión.
15 La hoja de copolímero fué colocada a una distancia de alrededor de 2 pulgadas de la fuente de californium 252 durante 15 minutos para dar una irradiación de $10^5/\text{cm}^2$.

La hoja de copolímero después fué sumergida en una solución de hidróxido sódico 6-normal, mantenida a una temperatura de 55°C durante alrededor de 12 minutos.
20

La hoja fué extraída después de la solución, lavada con agua y secada.

El grosor de la hoja de copolímero había sido reducido por la solución de hidróxido sódico uniformemente por alrededor de 2 micras. La hoja de copolímero tenía un
25 número de aberturas sustancialmente paralelas y rectas. Las aberturas medían alrededor de 20.000 Angstroms de diámetro. La porosidad de la hoja determinada por contar las aberturas por cm, cuadrado bajo un microscopio, midieron alrededor

380690



- 12 -

1 de 0,1 por ciento.

La hoja también contenía un número de cavidades, que medían alrededor de 20.000 Angstroms de diámetro.

5 En los siguientes ejemplos 2,3,y 4, indicados en una tabla, las hojas de copolímero fueron bombardeadas con fragmentos de fisión.

Ejemplo	Copolímero	Propiedades
2	65% polidimetilsiloxano- 35% policarbonato	Transparente como cristal, muy gomoso
10 3	51% polidimetilsiloxano- 49% policarbonato	Transparente como cristal, estirable
4	25% pdidimetilsiloxano- 75% policarbonato	Transparente como cristal, resistente al agrietamiento.

15 Las hojas bombardeadas de los Ejemplos 2,3, y 4 fueron sumergidas en una solución de hidróxido sódico 6,25 N mantenida a 80°C. Al final de 10 minutos las hojas fueron sacadas de la solución corrosiva, lavadas con agua y secadas.

20 Cada hoja contenía un número de pistas huecas.

Ejemplo 5

25 Un copolímero de 65% de polidimetilsiloxano-35% de plicarbonato teniendo una viscosidad de 1,45 decilitros /gm en cloroformo, fué utilizado.

La hoja de copolímero tenía un grosor de alrededor de 70 micras y un tamaño de 2 cm por 2 cm. Se estiró sobre un mandril con una sollicitación biaxial uniforme

30

380690



- 13 -

1 a un grosor de 15 micras y se bombardeó con fragmentos de
fisión de la manera expuesta en el Ejemplo 1. Después se
sacó del mandril, se sometió a corrosión, lavó y secó com-
se ha expuesto en el Ejemplo 1. El copolímero corroído
5 tenía un número de aberturas paralelas, sustancialmente
rectas, que midieron alrededor de 20.000 Angstroms de diá-
metro.

El procedimiento arriba citado fué repetido con
una segunda hoja de copolímero de la misma composición, ex-
cepto que, en este caso, se sometió a corrosión estando en
10 la condición estirada. El copolímero corroído en su condi-
ción estirada tenía un número de aberturas paralelas sustan-
cialmente rectas, que midieron alrededor de 20.000 Angstroms.
Después de distenderse las aberturas midieron 7.000 Angstroms.

15 La hoja, que había sido corroida mientras estaba
estirada, tenía una superficie áspera mientras que la hoja
corroida en condición distendida retuvo su superficie sus-
tancialmente lisa.

Ejemplo 6

20 En este ejemplo, se preparó una hoja de copolíme-
ro teniendo una cantidad predominante de cavidades.

El procedimiento usado fué el mismo expuesto en el
Ejemplo 1, excepto que la hoja del copolímero tenía un gro-
25 sor de 30 micras.

La resulta_nte hoja extraída de copolímero se de-
terminó teniendo una cantidad predominante de cavidades
teniendo un diámetro en sección transversal de alrededor
de 20.000 Angstroms.

30



380690

1

N O T A

=====

5

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones.

10

15

20

25

30

1.- Mejoras en la fabricación de cuerpos copolímeros conteniendo cavidades y aberturas, que se extienden dentro del copolímero sustancialmente en una línea recta y teniendo un diámetro de por lo menos alrededor de cinco Angstroms caracterizadas porque dicho cuerpo de copolímero se compone de una porción de copolímero de pista corroible y de una porción de copolímero de pista no corroible, siendo dicha porción de copolímero de pista corroible un material polimérico, teniendo la propiedad en que son extraíbles por contacto con un producto de corrosión, pistas de partículas cargadas de polímero dañado, contenidas en el mismo, siendo dicha porción de copolímero de pista no corroible un material polimérico teniendo la propiedad, en que son sustancialmente inextraíbles por contacto con un material de corrosión, pistas de partículas cargadas de polímero dañado, contenidas en el mismo, estando formadas dichas pistas de partículas cargadas por bombardeo de dicho material con partículas cargadas, seleccionadas del grupo consistente en fragmentos de fisión, iones más pesados que partículas alfa y partículas alfa, estando presente dicha porción de copolímero de pista corroible en un importe suficiente para conferir dicho cuerpo de copolímero su propiedad de corroibilidad de pista y estando presen

380690



- 15 -

1 te dicha porción de copolímero de pista no corroible en una
cantidad, que varía desde alrededor de 1 hasta alrededor de
90 por ciento de peso de dicho copolímero.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas porque dichas cavidades están presentes en una canti-
dad predominante.

3.- Mejoras según la reivindicación, 1 caracteriza-
das porque dichas aberturas están presentes en una cantidad
predominante.

10 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracteri-
zadas porque el cuerpo de copolímero es elástico.

15 5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracteri-
zadas porque se forma un filtro con el cuerpo de copolímero
en que dichas aberturas son variables en su forma por esti-
ramiento.

20 6.- Mejoras según la reivindicación 4, caracteri-
zadas porque el cuerpo de copolímero consiste en un copolí-
mero de bloques de polidimetilsiloxano-policarbonato, en que
el policarbonato está formado por la intercondensación de
2,2-bis(4-hidroxifenil) propano y fosgeno.

7.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-
zadas porque una materia extraña ocupa dichas cavidades y
aberturas.

25 8.- Mejoras en la fabricación de cuerpos copolíme-
ros conteniendo cavidades y aberturas.

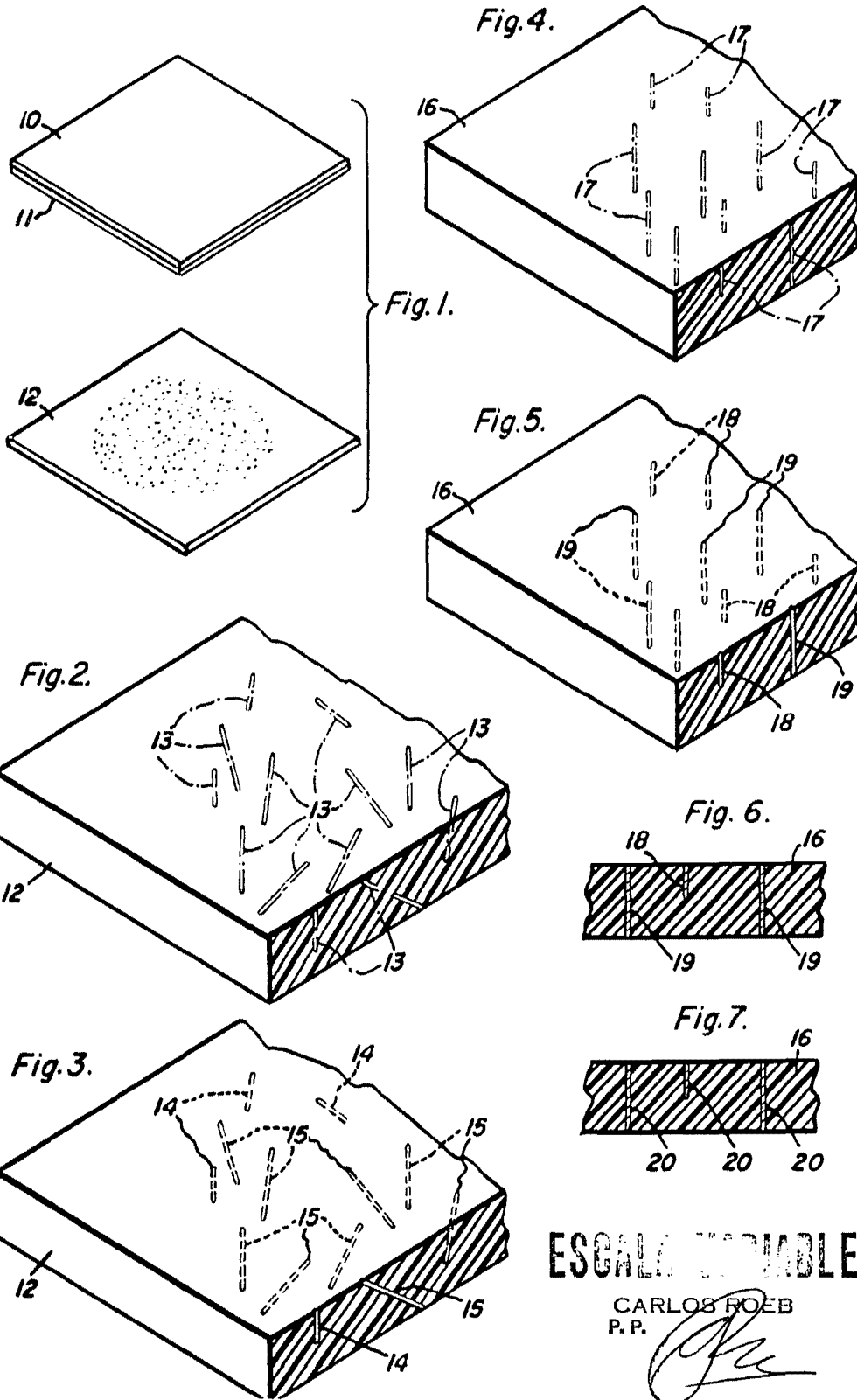
Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria descriptiva la cual consta de 15 hojas escritas y folia-
das a máquina, por una sola de sus caras.

Madrid, a

12 JUN 1970

CARLOS ROEL

380620 12 JUN 1970



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P.P.