

P.- 46.299

385480

Docket Nº n-4780
Spain
U.S. Appn. Nº 876.425

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B 29
SUBCLASE D

19 NO



Memoria descriptiva

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 PRODUCIR UNA PELICULA POLI
MERICA MICROPOROSA DE CELDAS ABIERTAS"
(Clase internacional B29f)



Campo de la Invención

385480

5 La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para producir películas microporosas de celda abierta a partir de resinas sintéticas o polí-
meros. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para producir películas microporosas de celda abierta que muestren una porosidad mejorada, es decir, un mayor número de poros.

10 Las películas porosas o celulares pueden clasificarse en dos tipos generales: un tipo en el cual los poros no están interconectados, es decir, una película de celda cerrada y el otro tipo en el cual los poros están esencialmente interconectados mediante unos caminos tortuosos que pueden extenderse desde una superficie exterior o región superficial, hasta otra, es decir, una película de celdas abiertas. Las películas porosas producidas por el procedimiento de la presente invención --
15 son del tipo mencionado en último término.

20 Además, las películas porosas que resultan de la presente invención son microscópicas, es decir, -- los detalles respecto a su configuración o su disposición de los poros solamente pueden distinguirse mediante su examen bajo un microscopio. De hecho, las celdas o poros abiertos de las películas son más pequeños que --
25 aquellos que pueden medirse empleando un microscopio de luz común y corriente, debido a que la longitud de onda de la luz visible, que tiene alrededor de 5,000 Angstroms (un Angstrom es la diez mil millonésima parte de --
30 un metro), es mayor que la dimensión superficial o pla--

385480



na mayor de la celda o poro abierto. Dichas películas -
microporosas pueden identificarse, sin embargo, mediante
el empleo de técnicas de microscopía electrónica que son
capaces de distinguir los detalles de la estructura de -
5 poros menores de 5,000 Angstroms.

El presente procedimiento produce pelícu- -
las microporosas que también se caracterizan por su redu-
cida densidad volumétrica, haciéndosele referencia en lo
sucesivo algunas veces, sencillamente como ha baja den--
10 sidad. Es decir, estas películas microporosas tienen --
una densidad volumétrica o total menor que la densidad--
volumétrica de películas correspondiente compuestas de -
material polimérico idéntico pero no teniendo estructura
de celdas abiertas ni otra estructura con vanos. El - -
15 término "densidad volumétrica" como se emplea en ésta --
significa el peso por unidad de volumen bruto o geométri-
co de la película, cuando el volumen bruto se determina
sumergiendo un peso conocido de la película en un reci--
20 piente parcialmente lleno de mercurio a 25° C. y la pre-
sión atmosférica. La elevación volumétrica del nivel --
del mercurio es una medida directa del volumen bruto, -
Este método se conoce como el método volumétrico de
mercurio, y se describe en la Enciclopedia de Tecnología
Química, Vol. 4, página 892 (Interscience 1949).

25
Sumario de la Técnica Previa

Hasta ahora, las películas se han prepara-
do a partir de resinas sintéticas y polímeros, por ejem-
30

385480



plo, polipropileno, por diversos métodos de moldeo o de extrusión vaciada. Tales películas tienen muchas propiedades deseables tal como elevada resistencia, y resistencia térmica, resistencia a la luz y varios productos químicos.

5

Para aplicaciones específicas tal como vehículos filtrantes y aderezos para vendajes o vendas médicas transpirables, son necesarias o altamente deseables las películas con una estructura porosa además de sus otras propiedades

10

Se han producido películas porosas que poseen una estructura microporosa de celdas abiertas y que también se caracterizan por su reducida densidad volumétrica. Las películas que poseen esta estructura microporosa se describen por ejemplo, en la patente estadounidense número 3.426.754, patente que fué cedida a los cesionarios de la presente invención. El método preferente de preparación descrito en la misma implica el estirado o estiramiento a temperaturas ambiente, es decir, "estirado en frío", de una película elástica y cristalina en una cantidad de alrededor de 10 hasta 300% de su dimensión original, con la estabilización subsiguiente por el termofraguado de la película estirada bajo una tensión tal que la película no quede en libertad de encogerse o sólo pueda encogerse hasta un grado limitado.

15

15

25

30

Aún cuando la película microporosa o conteniendo vanos descrita con antelación es útil, ha continuado la investigación de nuevos procedimientos capaces de producir películas microporosas de celdas abiertas



con mayor número de poros, una concentración de poros --
más uniforme, una mayor área total de poros y la capaci-
dad de reproducir consistentemente películas con estas --
propiedades deseadas. Tales propiedades son importan- -
tes en aplicaciones tal como para vehículos filtrantes -
en que son necesarios o altamente deseables un gran nú-
mero de poros uniformemente distribuidos y cuando es - -
esencial la reproducción consistente de las propieda- -
des.

20

Sumario de la Invención

Consecuentemente, un objeto de la presen-
te invención es el de proporcionar procedimientos nove-
dosos para producir consistentemente películas poliméri-
cas microporosas con porosidad mejorada, es decir, un --
mayor número de poros para de esa manera evitar o alige-
rar substancialmente las limitaciones o desventajas de -
las películas poliméricas porosas o con vanos descritas
con anterioridad.

20

Otros objetos ulteriores de la presente --
invención se harán evidentes para aquellos entrenados en
la técnica a partir de lo siguiente:

De acuerdo con la presente invención, se
proporcionan procedimientos para preparar películas - -
poliméricas microporosas de celdas abiertas a partir de
películas poliméricas elásticas y cristalinas de inicia-
ción. Las etapas de los procedimientos incluyen (1) - -
estirado en frío, es decir, el estiramiento en frío de -

30

385480



la película elástica a temperaturas de alrededor de --
0° C. o menores hasta que se formen regiones o áreas --
superficiales porosas que están alargadas normal o per--
pendicular respecto a la dirección del estirado, (2) --
5 estirado en caliente, es decir, el estiramiento en ca--
liente de la película estirada en frío hasta que se for--
men las fibritas y poros o celdas abiertas que están --
alargadas paralelamente respecto a la dirección del es--
tirado, y posteriormente (3) calentar o fraguar térmi--
10 camenté la película porosa resultante bajo tensión, es --
decir, a una longitud substancialmente constante, para --
impartir estabilidad a la película.

La película inicial elástica es elaborada
preferentemente a partir de polímeros cristalinos tal --
15 como polipropileno o polímeros de oximetileno por la ex--
trusión vaciada del polímero hasta formar una película,--
atesando el producto de la extrusión a una relación de --
estiramiento que de una película orientada, y posterior--
mente calentar o recocer la película orientada en caso --
20 de ser necesario para mejorar o fomentar la cristalini--
dad inicial.

La esencia de la presente invención es --
el descubrimiento de que el estirado en frío, es decir,
estiramiento en frío, a temperaturas menores a las cua--
25 les hasta ahora se habían empleado, es decir, a menos --
de 0° C., imparte a la película elástica una estructura
de celda abierta singular que da por resultado propieda--
des ventajosas incluyendo una porosidad mejorada.

Según se determina mediante varias prue--
30 bas o técnicas morfológicas tal como la microscopía --



5 electrónica, las películas microporosas producidas por -
el presente invento se caracterizan por una multiplici-
dad de regiones o áreas superficiales alargadas, no po-
rosas interconectantes que tienen sus ejes de alarga- -
miento substancialmente paralelos. Alternando substan-
cialmente con y definidas por estas regiones superficia-
les no porosas hay una multiplicidad de regiones super-
ficiales porosas alargadas que contienen una multiplici-
dad de hilos fibrosos o fibritas paralelas. Estas fi- -
10 bras están conectadas en cada uno de sus extremos a las
regiones no porosas, y están substancialmente perpendi-
culares respecto a las mismas. Entre las fibritas están
los poros o celdas abiertas de las películas de la pre-
sente invención. Estos poros o celdas abiertas de su- -
15 perficie están substancialmente interconectados median-
te pasadizos o caminos tortuosos que se extienden desde
una superficie hasta otra superficie.

Con tal estructura morfológica definida --
u organizada, las películas producidas mediante ésta - -
20 pueden tener una proporción de área superficial mayor que
los poros cubren, un mayor número de poros y una mejor -
distribución de los poros que las películas microscópi-
cas anteriores. Además, las fibritas presentes en las -
películas de la presente invención están más estiradas
25 u orientadas respecto al resto del material polimérico -
en la película y por lo anterior contribuyen a una mejor
estabilidad térmica de la película.

Otros aspectos y ventajas de la presente-
invención se harán evidentes para aquellos entrenados --
30 en la técnica a la cual pertenecen la presente invención

385480



a partir de la siguiente descripción más detallada de --
las modalidades preferentes cuando se toman en unión con
el dibujo anexo.

5

Breve Descripción del Dibujo

10

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la -- presente invención.

Descripción de las Modalidades Preferentes

15

20

25

El procedimiento de la presente invención utiliza una película elástica inicial de polímeros formadores de películas cristalinos. Estas películas elásticas tienen una recuperación elástica a un tiempo de -- recuperación de cero (definida a continuación en ésta) cuando se someten a un esfuerzo (extensión) normal de -- 50 por ciento a 25° C. y una humedad relativa de 65 % -- de cuando menos alrededor de 40 por ciento, preferente-- mente de cuando menos de alrededor de 50 por ciento de -- de mayor preferencia cuando menos alrededor de 80 por -- ciento.

30

La recuperación elástica como se emplea -- en ésta es una medida de la capacidad de una estructura o de un artimoldeado tal como una película para regresar a su dimensión original después de haber sido estirada, --



y puede calcularse como sigue:

Recuperación Elástica (RE), % =

$$\frac{(\text{longitud en estado estirada}) - (\text{longitud después de estirada})}{\text{longitud agregada cuando estirada}} \times 100$$

10 Descrita de otra manera, la recuperación elástica proporciona una medida de concordancia respecto a la porción de la ley de Hooke de una curva de deformaciones.

15 Aún cuando se emplea una deformación normal de 50 por ciento para identificar las propiedades elásticas de la película inicial, tal deformación se da meramente en vía de ejemplo. Por lo general, tales películas de partida tendrán recuperaciones elásticas mayores a deformaciones menores del 50 por ciento, algo menores a deformaciones substancialmente mayor del 20 50 por ciento en comparación con su recuperación elástica a una deformación de 50 por ciento.

25 Estas películas elásticas de partida también tendrán un porcentaje de cristalinidad de cuando menos 20 por ciento, preferentemente de cuando menos 30 por ciento, y de mayor preferencia de cuando menos 50 por ciento, es decir, de alrededor de 50 hasta 90 por ciento o más. El porcentaje de cristalinidad se determina por el método de rayos X descrito por R. G. Quynn et al en la Revista de Ciencia Polimérica Aplicada, Vol. 2, Núm. 5, pp. 166-172 (1959). Para una des--

30

385480



cripción detallada respecto a la cristalinidad de los --
polímeros y su significancia, véase Polímeros y Resinas,
Golding (D. Van Nostrand, 1959).

5 Las películas elásticas de partida prefe--
rentes y adecuadas, así como la preparación de las mis--
mas, se definen ulteriormente en la solicitud pendiente
número de Serie 572.601, presentada el día 15 de agosto
de 1966, por Wissbrun y Bierenbaum, inventores y cedida
al mismo cesionario de la presente invención.

10 Otras películas elásticas que pueden ser --
adecuadas para llevar a la práctica la presente inven--
ción se describen en la patente británica número - - - -
1.052.550 publicada el día 21 de diciembre de 1966.

15 La película elástica de partida utiliza--
da en el procedimiento de la presente invención deberá --
diferenciarse de las películas formadas a partir de - -
los elastómeros clásicos tal como el hule natural y sin--
tético. Con tales elastómeros clásicos la acción par--
ticular de la deformación, y particularmente la rela--
ción de la temperatura respecto a la deformación se re--
20 gula por entropía-mecanismo de deformación (elasticidad
del hule).

Un grupo importante de polímeros, es de--
cir de materiales resinosos sintéticos, a los cuales - -
puede aplicarse esta invención son los polímeros olefí--
25 nicos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poli-3-
metil buteno-1, poli-4-metil penteno-1, así como los co-
polímeros de propileno, 3-metil- buteno-1, 4-metil pen-
teno-1, o de etileno entre si o con cantidades meno- -
res de otras olefinas, por ejemplo, copolímeros de propi-
30 leno y etileno, copolímeros de una cantidad principal --



de 3-metil buteno-1 y una cantidad menor de un n-alqueno de cadena lineal tal como n-octeno-1, n-hexadeceno-1, n-octadeceno-1, u otros alquenos de cadena relativamente larga, así como copolímeros de 3-metil penteno-1 y cualquiera de los mismos n-alquenos previamente mencionados en relación con 3-metil buteno-1. Estos polímeros en la forma de películas por lo general deberán tener un porcentaje de cristalinidad de cuando menos 20 por ciento, preferentemente de cuando 30 por ciento menos y de mayor preferencia de alrededor de 50 por ciento hasta 90 por ciento o más.

Por ejemplo, puede emplearse un homopolímero de polipropileno formador de películas. Cuando se pretende emplear homopolímeros de propileno se prefiere emplear un polipropileno isotático con un porcentaje de cristalinidad igual al indicado con anterioridad, un peso molecular promedio dentro de la escala de desde alrededor de 100.000 hasta 750.000 preferentemente de alrededor de 200.000 hasta 500.000 y un índice de fusión (ASTM-1958D-1238-57T, Parte 9, página 38) de desde alrededor de 0.1 hasta alrededor de 75, preferentemente de alrededor de 0,5 hasta 30 de manera que dé un producto final de película con las propiedades físicas necesarias.

Aúncuando la presente descripción y ejemplos se dirigen principalmente a los polímeros olefínicos antes mencionados, la invención también incluye los polímeros acetal de elevado peso molecular, por ejemplo, polímeros de oximetileno. Aún cuando se preten-

30

385480



de incluir tanto los homopolímeros como los copolímeros acetal, el polímero acetal preferente es un copolímero de oximetileno al "azar", es decir, uno en que contiene oximetileno recurrente, por ejemplo, unidades - - -
5 -CH₂-O- interespaciadas con grupos -OR- en la cadena - - polimérica principal en la cual R es un radical bivalente conteniendo cuando menos dos átomos de carbono directamente ligados entre sí y colocados en la cadena entre las dos valencias, siendo inerte cualquier sustituyente
10 en dicho radical R, es decir, aquellos que no incluyen - grupos funcionales de interferencia y que no inducen - reacciones no deseables, y en la cual una cantidad principal de unidades -OR- existen como unidades sencillas aseguradas a los grupos oximetileno a cada lado. Los --
15 ejemplos de los polímeros preferentes incluyen los copolímeros de trioxano y los éteres cíclicos conteniendo -- cuando menos dos átomos de carbono adyacentes tal como - los copolímeros descritos en la patente estadounidense - número 3.027.352 otorgada a Walling y otros. Estos po--
20 límeros en forma de película pueden también tener una -- cristalinidad de cuando menos 20 por ciento, preferentemente cuando menos 30 por ciento y de mayor preferencia de cuando menos 50 por ciento, por ejemplo, de 50 hasta 60 por ciento, o más. Además, estos polímeros tienen --
25 un punto de fusión de cuando menos 150° C. y un número de peso molecular promedio de cuando menos 10.000. Para una descripción más detallada del acetal y de los polímeros de oximetileno, véase, Formaldehido, de Walker, pp. 175-191, (Reinhold, 1964).

30

Otros polímeros cristalinos o relativamen-



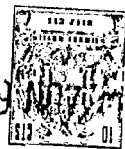
5 te cristalinos a los cuales pueden aplicarse la inven- --
ción con cierta o poca modificación del procedimiento --
son los sulfuros de polialquileno tal como el sulfuro --
de polimetileno y el sulfuro de polietileno, los óxidos
de poliarileno tal como el óxido de polifenileno, las --
poliamidas tal como la adipamida de polihexametileno - -
(nilón 66) y polcaprolacto (nilón 6), y los poliésteres
tal como el tereftalato de polietileno, todos los cuales
son bien conocidos en la técnica y no necesitan descri--
birse adicionalmente en ésta con el fin de abreviar.

10 Los tipos de aparato adecuados para for- -
mar las películas elásticas de partida de esta invención
son bien conocidos en la técnica.

15 Por ejemplo, un dispositivo de extrusión -
de películas acostumbrados equipado con un tornillo me--
didador poco profundo y una matriz colgadera, es satisfac-
torio. Por lo general, se introduce la resina dentro --
de una tolva del dispositivo de extrusión que contiene -
un tornillo y una chaqueta equipada con elementos calo--
ríferos. Se funde la resina y se traslada mediante el -
tornillo a la matriz por donde se extrusiona a través de
una ranura en la forma de una película desde donde se --
estira mediante un rodillo moldeador o devanador. Pue--
de emplearse más de un rodillo devanador en varias eta--
20 pas o combinaciones. La abertura de la matriz o anchura
de la ranura puede quedar dentro de la escala de, por --
ejemplo, alrededor de 10 hasta 200 milésimas.

25 Empleado este tipo de aparato puede for--
marse por extrusión una película a una relación de esti-
30

385480



ramiento de desde alrededor de 20:1 hasta 200:1, preferentemente de 50:1 hasta 150:1.

5 Los términos "relación del Estirado", o, sencillamente la "relación de estiramiento" como se emplean en éste se refieren a la relación de la velocidad de enrollado o devanado de la película respecto a la velocidad a que sale la película por la matriz de extrusión.

10 La temperatura de fusión para la extrusión de la película es, por lo general, no mayor de alrededor de 100° C. mayor del punto de fusión del polímero y nunca inferior a alrededor de 10° C. mayor que el punto de fusión del polímero.

15 Por ejemplo, el polipropileno puede extrusionarse a una temperatura de fusión de alrededor de 180° hasta 270° C., preferentemente de 200° C. hasta 240° C. El polietileno puede extrusionarse a una temperatura del material fundido de alrededor de 175° hasta 225° C. mientras que los polímeros acetal, es decir, 20 aquellos del tipo descrito en la patente estadounidense número 3.027.352, pueden extrusionarse a una temperatura del material fundido de alrededor de 185° C. hasta 235° C., preferentemente de 195° hasta 215° C.

25 La operación de extrusión se lleva a cabo preferentemente con un enfriamiento rápido y un estiramiento rápido con el fin de obtener una elasticidad máxima. Esto puede llevarse a cabo teniendo el rodillo enrollador relativamente cercano a la ranura de extrusión, es decir a unos 5 centímetros y preferentemente 30 a unos 2,5 centímetros. Una cuchilla neumática operan--

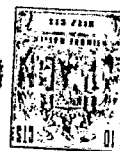


do a temperaturas entre, por ejemplo, 0° C. y 40° C., --
puede emplearse a 2,5 centímetros de la ranura para en--
friar por inmersión, es decir, para enfriar rápidamente
y solidificar la película. Puede hacerse girar el rodi-
llo enrollador, por ejemplo, a una velocidad de 3 hasta
5 300 metros/minuto, preferentemente de 15 hasta 150 me-
tros por minuto.

Aún cuando la descripción anterior se ha -
dirigido a métodos de extrusión de matriz dividida, se -
puede incluir un método alternativo para formar las pe--
10 lículas elásticas de partida en este invención el cual -
es el método de extrusión de películas sopladas en el -
cual se emplean una tolva y un dispositivo de extrusión
que son substancialmente iguales al dispositivo de ex- -
15 trusión descrito con anterioridad. Del dispositivo de -
extrusión, el material fundido entra a una matriz desde
la cual va a formarse por extrusión a través de una ra--
nura circular con el finde formar una película tubular -
que tiene un diámetro inicial D_1 . Aire entra al siste--
20 ma a través de una entrada al interior de dicha pelícu--
la tubular y tiene el efecto de aumentar el diámetro por
inflado de la película tubular hasta un diámetro D_2 . --
También pueden estar provistos dispositivos tal como - -
anillos de aire para dirigir el aire alrededor de la - -
15 parte exterior de la película tubular formada por extru-
sión de manera que se enfrie rápida y eficazmente. Pue-
de emplearse un dispositivo tal como un mandril de en- -
friamiento para enfriar el interior de la película tu- -
bular. Después de un corto recorrido durante el cual --
30 se deja que la película se enfrie y se endurezca total--

385480

19



mente se enrolla en un rodillo enrollador.

5 Cuando se emplea el método de película sop-
plada, la relación de estirado es preferentemente de - -
20:1 hasta 200:1, la abertura de la ranura de 10 has-
ta 200 milésimas, la relación de D_2/D_1 , por ejemplo, de
10 0,5 hasta 6,0 y preferentemente de alrededor de 1,0 has-
ta alrededor de 2,5, y la velocidad del enrollado, por -
ejemplo de 9 hasta 210 metros por minuto. La temperatu-
ra del material fundido puede quedar dentro de las esca-
las dadas con anterioridad respecto a la extrusión me- -
diante una ranura lineal.

15 En seguida la película formada por extru-
sión puede inicialmente tratarse térmicamente o recocer-
se con el fin de mejorar su estructura de cristales, es
decir, aumentando el tamaño de los cristalitas y separan-
do las imperfecciones en la misma. Por lo general, es-
tá acción de recocimiento se lleva a cabo a una tempera-
tura dentro de la escala de desde alrededor de 5° C. - -
hasta 100° C. menor del punto de fusión del polímero --
20 durante un período de desde unos cuantos segundos hasta
varias horas, por ejemplo, desde 5 segundos hasta 24 ho-
ras, y preferentemente de desde alrededor de 30 segun- -
dos hasta alrededor de 2 horas. Para el polipropileno -
la temperatura de recocimiento preferente es de alrede-
25 dor de 100 hasta 155° C., mientras que para los copolí-
meros (acetal) de oximetileno, la temperatura preferen-
te de recocimiento es de alrededor de 110 hasta 165°
C.

30 Un método típico para llevar a cabo el - -
recocimiento es colocando la película formada por ex- -



trusión en un estado tensionado o no tensionado dentro -
de un horno a la temperatura deseada en cuyo caso el - -
tiempo de permanencia es preferentemente dentro de la --
escala de desde alrededor de 30 segundos hasta una ho--
ra.

5

De acuerdo con la presente invención, - -
la película se somete a una operación de estirado en - -
frío. El término "estirado en frío" como se emplea en
ésta se define como el estiramiento o estirado de una- -
película a una longitud mayor que su longitud original -
y a una temperatura de estirado, por ejemplo, la tempe--
ratura de la película que se esté estirando a 0° C. o --
menos. El límite inferior de la escala de temperatura -
a la cual puede estirarse la película se define por las
características físicas de la película polimérica en - -
sí, del aparato empleado, etc. Esencialmente, la menor
temperatura a la cual puede estirarse la película es - -
aquella a la cual se rompe debido a lo quebradizo u otro
fenómeno físico ocasionado por la baja temperatura en vez
de el estirado después del límite elástico de la pelícu-
la polimérica.

10

15

20

Aún cuando no se desea quedar restringi--
do a ninguna teoría en particular, se cree que la tempe-
ratura óptima a la cual puede estirarse una película de
polímeros olefínicos en frío es la temperatura de tran--
sición de segundo orden del polímero a partir del cual -
se forma la película. Como se emplea en ésta, el térmi-
no, temperatura de transición de segundo orden, se defi-
ne como la menor, en comparación con la transición prin-
cipal o primaria del vidrio debida al movimiento de - -

25

30

385480



grandes segmentos de la cadena polimérica, evidenciada -
a menores temperaturas y que contribuye al movimiento --
de grupos laterales o pequeños segmentos de la cadena po-
limérica principal. Se miden con facilidad por pruebas
de amortiguamiento mecánico.

5

Las temperaturas de transición típicas - -
de segundo orden son para el polietileno - 21° C., para
el polipropileno isotático -18, -35°; etc.

10

Aún cuando la temperatura óptima para el -
estirado en frío varía según el tipo del polímero, la --
distribución del peso molecular del polímero, la morfo--
logía cristalina de la película etc., se ha encontrado
que debido a la economía o costo de proporcionar tempe--
raturas extremadamente bajas, a las limitaciones del - -
equipo, al rompimiento de la película, etc., que la es--
cala preferente de temperatura de estirado es desde al--
rededor de 10° C. hasta alrededor de -50° C.

15

20

El término "estirado en caliente" como - -
se emplea en ésta se define como el estiramiento a una -
temperatura mayor que la temperatura a la cual empieza -
la fusión cuando la película se calienta uniformemente -
desde una temperatura de 25° C. y a razón de 20° C. por
minuto, pero menor que el punto de fusión normal del po-
límero, es decir, a una temperatura menor de la cual ocu-
rre la fusión. Como saben aquellos entrenados en la - -
técnica, la temperatura a la cual empieza la fusión pue-
de determinarse con un analizador térmico diferencial --
normal (ADT) o con otros aparatos conocidos que pue- -
den detectar las transiciones térmicas de un polímero.

25

30

La temperatura a la cual empieza la fu- -

385480

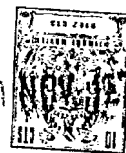


18 10

5 sión también varía con el tipo del polímero, con la distribución del peso molecular del polímero, y con la morfología cristalina de la película. Por ejemplo, una película elástica de polipropileno puede estirarse en caliente a una temperatura mayor de alrededor de 120° C, - y menor que la temperatura de fusión, y preferentemente entre alrededor de 130° C. y alrededor de 150° C. Nuevamente, la temperatura de la película en sí que se está estirando, se le hace referencia en ésta como latem-
10 peratura de estirado. El estiramiento en estas dos etapas o pasos debe ser consecutivo, en la misma dirección, y en aquel orden, es decir, en frío y después en caliente, pero puede llevarse a cabo en un procedimiento continuo, semicontinuo o por tanda, siempre y cuando no se
15 deje encoger la película estirada en frío en grado considerable, es decir, menor de 5 por ciento de su longitud estirada en frío antes de ser estirada en caliente.

20 La cantidad total del estirado en las dos etapas anteriores puede quedar dentro de una escala de - desde alrededor de 10 hasta 300 por ciento y preferentemente de alrededor de 50 hasta 150 por ciento, basado -- en la longitud inicial de la película elástica. Además, la relación de la cantidad de estirado en caliente res-
25 pecto a la suma total de estirado puede ser desde más -- de alrededor de 0.10:1 hasta menos de alrededor de - - - 0.99:1, preferentemente desde alrededor de 0.50:1 hasta 0.97:1, y de mayor preferencia desde alrededor de 0.60:1 hasta 0.95:1. Esta relación entre el estirado en - -
30 frío y estirado en caliente se le hace referencia en és-

385480



ta como la relación de extensión (por ciento de la extensión en "caliente" respecto al por ciento de la extensión "total").

5 En cualquiera operación de estirado en --
que tenga que llevarse a cabo enfriamiento, la pelícu- --
la puede enfriarse poniéndola en contacto con rodillos --
enfriados mediante el paso de un líquido o gas enfriado
o lo similar. Por ejemplo, la película puede enfriar- --
se por el paso a través de aire refrigerado, es decir, --
10 una caja de enfriamiento se pasa sobre o entre unos ro--
dillos huecos que se mantienen a la temperatura desea- --
da por el paso de un refrigerante a través de la misma.

15 En cualquier operación del estirado en --
que deba suministrarse calor, la película puede calentar
se por el calor suministrado por los rodillos móviles --
que a su vez pueden ser calentados por un método de re--
sistencia eléctrica, por su paso sobre una placa calen--
tada, a través de un líquido calentado, de un gas calen--
tado o lo similar.

20 Después del estirado de dos pasos o de --
dos etapas descrito anteriormente la película estirada
se fragua térmicamente. Este tratamiento térmico pue--
de llevarse a cabo a una temperatura dentro de la esca--
la de desde alrededor de 125° C. hasta una temperatu--
25 ra menor de la temperatura de fusión, y preferentemente
de alrededor de 130 hasta 150° C. para el polipropi--
leno, desde alrededor de 80° C, hasta menos de la tempe--
ratura de fusión y preferentemente desde alrededor de --
140 hasta 160° C. para los polímeros acetal; desde --
30 alrededor de 75° C. hasta una temperatura menor que la



temperatura de fusión y preferentemente de alrededor - -
de 115 hasta 130° C. para el polietileno y dentro y - -
dentro de escalas de temperatura similares para los otros
de los polímeros antes mencionados. Este tratamiento --
5 térmico deberá llevarse a cabo mientras la película es- -
tá bajo tensión, es decir, de manera que la película no
esté libre para encogerse o que solamente pueda encoger-
se un grado controlado no mayor de alrededor de 15 por -
ciento de su longitud estirada, pero no a una tensión --
10 tan fuerte que la película se estire más de 15 por cien-
to adicionales. Preferentemente, la tensión es tal que
materialmente no ocurre encogimiento ni estirado, es de-
cir, una modificación menor del 5 por ciento de su longi-
tud estirada.

15 El período de tratamiento térmico que - -
se lleva a cabo preferentemente en serie con y después - -
de la operación estirado, deberá ser mayor de alrede- -
dor de 0.1 de segundo a las temperaturas de recocimien- -
to más elevadas y en general, puede quedar dentro de la
20 escala de alrededor de 5 segundos hasta una hora y prefe-
rentemente de 1 hasta 30 minutos.

Las etapas de fraguado descritas con an-
terioridad pueden llevarse a cabo en aire, o en otras --
atmósferas tal como nitrógeno, helio o argón.

25 La Figura 1 ilustra un diagrama esquema-
tico de un aparato continuo típico 1 adecuado para la --
producción de acuerdo con la presente invención de pelí-
cula microporosa 2 a partir de una película elástica - -
de partida 3. La película elástica 3 se alimenta de un
30 rodillo alimentador o suministrador 4 por encima de un -

385480



5 rodillo loco 5 dentro de una caja refrigerada 6 que enfría la zona del estirado en frío 7. El aparato de estirado en frío comprende un rodillo mordente 9 que coopera un rodillo de estirado en frío 9, en primer término, el cual se impulsa a una velocidad periférica S_1 , con un dispositivo impulsor adecuado 10, y dos rodillos mordentes 11 y 12 que cooperan con un segundo rodillo de estirado en frío 13 el cual se impulsa a una velocidad periférica S_2 , la cual es mayor que S_1 , con un dispositivo impulsor adecuado 14. Mediante lo anterior, la película elástica 3 se estira en frío a una relación de estirado en frío de S_2/S_1 . En seguida se alimenta la película estirada en frío 15 por encima de un rodillo loco 16 dentro de un horno 17 que proporciona calor tanto para la zona de estirado en caliente 18 como para la zona de fraguado térmico 19. El aparato de estirado en caliente comprende un rodillo de estirado en caliente 20 impulsado por un dispositivo adecuado 21 a una velocidad periférica de S_3 , la cual es alrededor de la misma o ligeramente mayor que S_2 , por ejemplo menos de un 10 por ciento, para evitar que se relaje la película estirada en frío 15. El rodillo de estirado en caliente 20 coopera con un rodillo mordente 22 de manera que proporcione suficiente acoplamiento friccional. Pueden estar provistos unos rodillos locos 23 para lograr el tiempo de permanencia deseado en el horno y aún disminuir la capacidad de horno necesaria. Un segundo rodillo de estirado en caliente 24 también impulsado por el dispositivo impulsor 21 a una velocidad periférica de S_4 , la cual es mayor que S_3 . La película estirada en frío -



16 por lo anterior se estira en caliente a una relación de estiramiento en caliente de S_4/S_3 . La película estirada en caliente-estirada en frío 25 se pasa alrededor de unos rodillos locos 26 para lograr suficiente tiempo de permanencia para el termofraguado, y en seguida se --
 5 pasa alrededor de un rodillo enrollador 27 y un rodillo mordente 28 y se recupera en un rodillo enrollador convencional 29. El rodillo enrollador 27 también se impulsa con el dispositivo impulsor 21 a una velocidad --
 10 alrededor de la misma del rodillo de estirado en caliente 24 de manera que mantenga la película en tensión durante el termofraguado.

Las películas microporosas de la presente invención, en un estado no tensionado, tienen una densidad volumétrica menor que la densidad del material elástico polimérico de partida del cual se forman, la cual --
 15 por lo general no es mayor de 95 por ciento y preferentemente alrededor de 50 hasta 75 por ciento de la densidad del material elástico de partida.

20

$$\text{Recuperación elástica} = \frac{\text{Longitud Total Extendida} \times \text{Distancia Final Entre Quijadas} \times 100\%}{\text{Longitud Aumentada cuando Extendida}}$$

25 Las otras propiedades mencionadas se determinaron con un método ASTM normal como sigue:

Resistencia a la tensión ASTM # D882 - Método A (Anchura de muestra 15 mm)

385480



Rompimiento al alargamiento ASTM # D882 - Método A (Anchura de muestra 15 mm)

Módulo ASTM # D882 - Método A (Anchura de muestra 15 mm)

Tufo ASTM # D1003 Procedimiento A - como en la Figura 2.

Además, la película microporosa de polipropileno de la presente invención muestra una transmisión de vapor de agua tan elevada como 1600, por lo general de 500 hasta 1400, dándose las unidades de transmisión en cc/24 horas - m² - atm, el método para determinar la transmisión siendo el ASTM 96-63T (Procedimiento b).-

EJEMPLO I

El polipropileno cristalino con un índice de hornada de 0,6 y una densidad de 0,92 se extrusiona a 225° C. a través de una matriz de 10 cms. con una abertura de 0,1 centímetros. El tubo anular de diámetro caliente así formado se expansiona 1,2 veces mediante presión de aire interior y se enfría con una corriente de aire que golpea la película desde un anillo de aire localizado alrededor y por encima de la matriz. La extrusión se lleva a cabo con un dispositivo de extrusión de una relación del diámetro respecto a su longitud de 1:24 y un tornillo o guano medidor de canal poco



profunda. El producto de la extrusión se estira hasta -
una relación de estirado de 75:1 y se pasa a través de -
una serie de rodillos que abate al tubo. La película --
producida de esta manera se encuentra que tiene las si--
5 guientes propiedades: espesor una milésima; recupera--
ción del alargamiento de 50 por ciento a 25° C., 50 --
por ciento; cristalinidad alrededor de 60 por ciento.

Una muestra de esta película se recoce den
tro de un horno con aire a una tensión ligera y a 140° -
10 C. durante alrededor de 10 minutos, se saca del horno --
y se deja enfriar. Se ha encontrado que tiene las si -
guientes propiedades: recuperación de un alargamiento -
del 50 por ciento a 25° C., 90 por ciento; cristalinidad
alrededor de 70 por ciento.

15 En seguida se sometieron muestras de la --
película elástica recocida a procedimientos de estira- -
do en frío como se ilustra en la Tabla I, el procedimien
to de estirado en caliente se llevó a cabo a 140° C.

El estirado en frío es 10 %, el estirado -
20 en caliente es 90 % y el estirado total es 100 por cien-
to, basado en la longitud original de la película elás--
tica. Posteriormente la película se termofraguó bajo --
tensión, es decir una longitud constante, a 140° C. du--
rante 10 minutos en aire. El flujo de nitrógeno a 65° C.
25 se determinó a varios intervalos, y los resultados se re
sumen en la Tabla I.

Los valores del flujo de nitrógeno al cual
se ha hecho referencia se calculan como sigue:

30 Una película que tiene un área superfi- -
cial normal de 6,5 cm² se monta en una celda normal - -

385480



de membrana con un volumen normal de 63 mcm³, y se eleva la presión dentro de la celda hasta una presión diferencial normal (la caída de presión a través de la película) de 13,6 atmósferas con nitrógeno. En seguida se cierra el suministro de nitrógeno y el tiempo que se necesita para que la presión caiga hasta una presión diferencial de 10,2 atmósferas mientras el nitrógeno se escapa a través de la película se mide con un cronómetro. En seguida se determina el flujo de nitrógeno, Q en g-mol /cm² min., a partir de la ecuación.

$$Q = \frac{6,7 \times 10^1}{\text{delta } t \times T}$$

delta t = tiempo transcurrido (en segundos)
 T = temperatura de nitrógeno (en ° K)
 que se deriva de la ley de gases, PV = ZnRT.

TABLA I

FLUJO DE NITROGENO (g moles/cm² min x 10³)
 DE PELICULAS MICROPOROSAS DE POLIPROPILENO A 65° C.

Procedimiento estirado en frío	Tanda Número			
	1	2	3	4
10 % de Estirado a la Temperatura Ambiente (20° C.)	44	19	13	49
10 % de Estirado a -26° C.	79	80	87	74



5 Como es evidente a partir de la Tabla I, -
el flujo óptimo se obtiene cuando la película se estira
en frío a una temperatura menor de 0° por ejemplo, - -
-26° C. en vez de la temperatura ambiente. Además, las
10 ventajas de la presente invención pueden ilustrarse por
la comparación de la consistencia de las porosidades re-
sultantes. De esa manera, la película producida por el
procedimiento de la presente invención no solo es más po-
roso sino sorprendentemente más uniforme con poco de - -
15 la fluctuación de porosidad que mostraba la película es-
tirada en frío a la temperatura ambiente.

EJEMPLO II

15 Se repitió el ejemplo I con la salvedad --
de que el índice de hornada del polipropileno es de 3,6
y la temperatura de extrusión es de 190° C. El grosor -
de la película producida es de 1,5 milésimas. El efec--
20 to en el regimen del flujo de nitrógeno se muestra en -
la Tabla II.

25 Como es evidente a partir de la Tabla II,
se obtienen valores de flujo más elevados empleando las
etapas de estirado en frío a temperaturas menores de 0°
C., es decir de -26°C.

30

385480



TABLA II

5

FLUJO DE NITROGENO (g moles/cm² min x
10³) DE PELICULAS MICROPOROSAS DE POLI
PROPILENO A 65° C.

	<u>Tanda Número</u>			
<u>Procedimiento de estirado en frío</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
10 % de Estirado a la temperatura ambiente (20° C.)	29	22	50	35
10 % de estirado a -26° C.	60	58	62	56

10

15

EJEMPLO III

20

Se repitió el Ejemplo II con la salvedad de --
que se empleó un polipropileno con un índice de horna--
da de 1,0. El grosor de la película también es de 1,5 --
milésimas.

25

La Tabla III muestra un efecto similar --
respecto al régimen del flujo del nitrógeno y sobre las
fluctuaciones de porosidad.

30

TABLA III

FLUJO DE NITROGENO (g moles/cm² min x
10³) DE PELICULAS MICROPOROSAS DE POLI
PROPILENO A 65° C.



		<u>Tanda Número</u>			
<u>Procedimiento de estirado en frío</u>		1	2	3	4
5	10 % de estirado a la temperatura ambiente	10	15	nada	
	10 % de estirado a -26° C.	17	13	21	

EJEMPLO IV

10

Un polipropileno similar a aquel empleado en el Ejemplo III se extrusionó de una manera similar a aquella del Ejemplo I. Las muestras se sometieron a un procedimiento de estirado "convencional", por ejemplo, 10 % de estirado en frío a la temperatura ambiente, 90 % de estirado en caliente a 140° C. y también al procedimiento de estirado que describe esta invención, por ejemplo, 10 % de estirado en "frío" a -40° C., 90 % de estirado en "caliente" a 140° C. La porosidad de la película producida después de su termofraguado se midió; la película de 1 milésima que resulta del procedimiento de estirado "acostumbrado" no era tan porosa (según quedó indicado por el flujo de nitrógeno) como la película que resulta del presente procedimiento de estirado.

15

20

25

EJEMPLO V

30

Se empleó un copolímero de trioxano y al--

385480

19



5 rededor de 2 por ciento por peso, basado en el peso --
del polímero, de óxido de etileno del tipo descrito en --
la patente estadounidense número 3.027.352 que poste- --
riormente se trata para separar los grupos no estables --
como se describe en la patente estadounidense número --
3.219.623 y que tiene un índice de hornada de 2,5.

10 El polímero descrito con anterioridad se --
extrusiona a 198° C. a través de una ranura de 20 cms. --
del tipo de colgadera empleado un dispositivo de extru- --
sión de 2,5 cms. con un gusano medidor de canal poco --
profundo. La relación de la longitud respecto al diá- --
metro del barril del dispositivo de extrusión fué de --
24:1. El producto de la extrusión se estira hasta una --
relación de estirado de alrededor de 150:1, se pone en --
15 contacto con un rodillo moldeador giratorio mantenido --
a alrededor de 145° C., y alejado alrededor de 6 cms. --
del borde de la matriz. La película producida de este --
material se enrolla y se encuentra que tiene las si- --
guientes propiedades: espesor 5 milésimas, recuperación
20 de la deformación al 50 por ciento de alrededor de 45 --
por ciento. En seguida se recoce el polímero en un hor-
no en el estado sin tensión a 145° C. durante 16 horas.
Al final del período de recocimiento se saca del horno, --
se deja enfriar y se encuentra que tiene las siguientes
25 propiedades: grosor 5 milésimas, recuperación del --
alargamiento del 50 por ciento de alrededor de 90 por --
ciento.

30 La película se estira en frío a 10° C. --
hasta 10 por ciento de su longitud original y posterior-
mente se estira 130° C. hasta una extensión total de --



100 por ciento de su longitud original, y posteriormen--
te se fragua térmicamente a una longitud constante den--
tro de un horno a 140° C. durante 2 minutos. Al final --
de este período se saca del horno, se deja enfriar y se
5 encuentra que tiene la porosidad mejorada indicada por --
la presente invención.

EJEMPLO VI

10 Un polietileno cristalino con una densi- --
dad de 0,96 y un índice de hornada de 0,7 se extrusiona
por fusión a 195° C. a través de una matriz anular de --
10 cms. de diámetro con una abertura de 0,1 cms. El tu-
bo caliente así formado se expansiona 1,5 veces su ta- --
15 maño por presión de aire interior y se enfria con una --
corriente de aire que golpea en la película desde un --
anillo de aire localizado alrededor de por encima de --
la matriz. Se lleva a cabo la extrusión con un dispositi-
20 tivo de extrusión de una relación de la longitud respec-
to al diámetro de 24:1 y un gusano medidor de canal po-
co profundo. El producto de la extrusión se estira has-
ta una relación de estirado de 100:1 y se pasa a través
de una serie de rodillos que abaten al tubo. Después --
25 de enrollarse la película se recoce dentro de un horno --
en un estado exento de tensión a 155° C. durante 16 ho-
ras.

Después de sacarse del horno, se deja en--
friar la película y se estira hasta una relación de ex-
30 tensión de 0,80 hasta 50 por ciento de su longitud ori--

385480

19



5 ginal llevándose a cabo el estirado en frío a -40° C. --
y el estirado en caliente llevándose a cabo a 115° C., --
se fragua térmicamente en el horno a una longitud cons--
tante durante 5 minutos a 120° C., después de lo cual --
se encuentra que tiene la estructura porosa de la presen-
te invención.

10 Los principios así como las modalidades --
y métodos de operación preferentes de la presente in- --
vención han sido descritos en la especificación ante- --
rior. Sin embargo, la invención que se pretende prote- --
ger mediante ésta no deberá considerarse limitada a las
15 formas particulares descritas, puesto que éstas deberán
considerarse como ilustrativas en vez de limitativas. --
Aquellos entrenados en la técnica pueden hacerle varia--
ciones y modificaciones sin salirse del espíritu de la --
presente invención.

20 Esta solicitud que corresponde a la pre- --
sentada en los Estados Unidos de América, el 13 de no- --
viembre de 1.969, bajo el número 876.425, se acoge a los
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre --
Propiedad Industrial.

25

30

385480



5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para producir una película polimérica microporosa de celdas abiertas con una porosidad mejorada, una estabilidad térmica mejorada, una densidad volumétrica reducida en comparación con la densidad volumétrica de la película polimérica correspondiente que no tiene estructura de celdas abiertas y un tamaño de poro menor de 5000 angstroms, que comprende estirar en frío una película elástica, cristalina no porosa a una temperatura menor de 0º C. hasta que se formen regiones porosas de superficie perpendiculares a la dirección del estirado, teniendo la película elástica no

28-5-73

- 33 -

385480



porosa una cristalinidad de más de 20 por ciento y una recuperación elástica de deformaciones de 50 por ciento de cuando menos 40 por ciento a 25° C., estirar en caliente la película estirada en frío resultante hasta
5 que se formen espacios de poro alargados paralelos a la dirección de la estirada, y posteriormente calentando la película microporosa resultante bajo tensión.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual el estiramiento en frío y el estiramiento en caliente se llevan a cabo a una relación de extensión entre alrededor de 0,10 a 0,99:1 y en el cual el polímero se selecciona del grupo que consiste de poliolefinas, poliacetales, poliamidas, poliésteres,
15 sulfuros de polialquileno y óxido de polarileno.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el cual la película es una película de polipropileno que es estirada en frío a una temperatura entre -10° C. y -40° C.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el cual la película es una película de un polímero de oximetileno que se estira en frío a una temperatura entre -10° C. y -40°C.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el cual la película es una película de



polietileno que se estira en frío a una temperatura entre -10°C . y -40°C .

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la película estirada en frío no relajada es estirada en caliente a una temperatura por encima de 120°C bajo una relación de extensión comprendida entre 0,50:1 y 0,97:1 y en el que la película de polipropileno microporosa resultante es calentada bajo tensión a una temperatura comprendida entre aproximadamente 130°C y 150°C .

15 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que la película de polipropileno elástica, cristalina, no porosa es estirada en frío a una temperatura comprendida entre -10°C y -20°C y en el que la película estirada en frío no relajada resultante es estirada en caliente para producir un estiramiento total comprendido entre 10 y 300% de la longitud original de la película elástica.

20 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, que incluye las operaciones de extruir primero en estado de masa fundida un polímero de oximetileno formador de película que tiene un peso molecular de al menos 10.000 a una temperatura comprendida entre 185°C y 235°C ; recoger la película extruída con una relación de extracción comprendida entre 20:1 y 200:1; calentar

385480



la película extruida a una temperatura comprendida entre 110°C y 165°C durante aproximadamente 5 segundos a 24 horas para mejorar la estructura cristalina de la película realizándose dichas operaciones antes de dicha operación de estirado en frío, y en el que dichas operaciones de estirado en frío y de estirado en caliente dan como resultado una relación de extensión comprendida entre aproximadamente 0,5:1 y 0,97:1 y un estiramiento total comprendido entre 10 y 300% de su longitud en estado extruido; y en el que la película estirada resultante es calentada bajo tensión a una temperatura comprendida entre 140°C y 160°C.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, que incluye las operaciones siguientes, que tienen lugar antes de dicha operación de estirado en frío: extruir en estado de masa fundida un polietileno formador de película; recoger la película extruida con una relación de extracción comprendida entre 20:1 y 200:1; conducir dichas operaciones de estirado en frío y de estirado en caliente con una relación de extensión comprendida entre aproximadamente 0,5:1 y 0,97:1 hasta un estiramiento total de 10 a 300% de su longitud en estado extruido, realizándose dicha operación de estirado en caliente a una temperatura por encima de 120°C, pero por debajo de la temperatura de fusión; y calentar dicha pe-

385480 -1



lícula microporosa de polietileno resultante a una temperatura comprendida entre 100°C y 130°C.

10ª.- Un procedimiento para producir una película polimérica microporosa de celdas abiertas.

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

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

10

1 JUN. 1973

Madrid,

P.A.

15

Alberto de Lizaburu
Per Españ

20

25

SOC/RMM
28-5-73

387 111



Anti

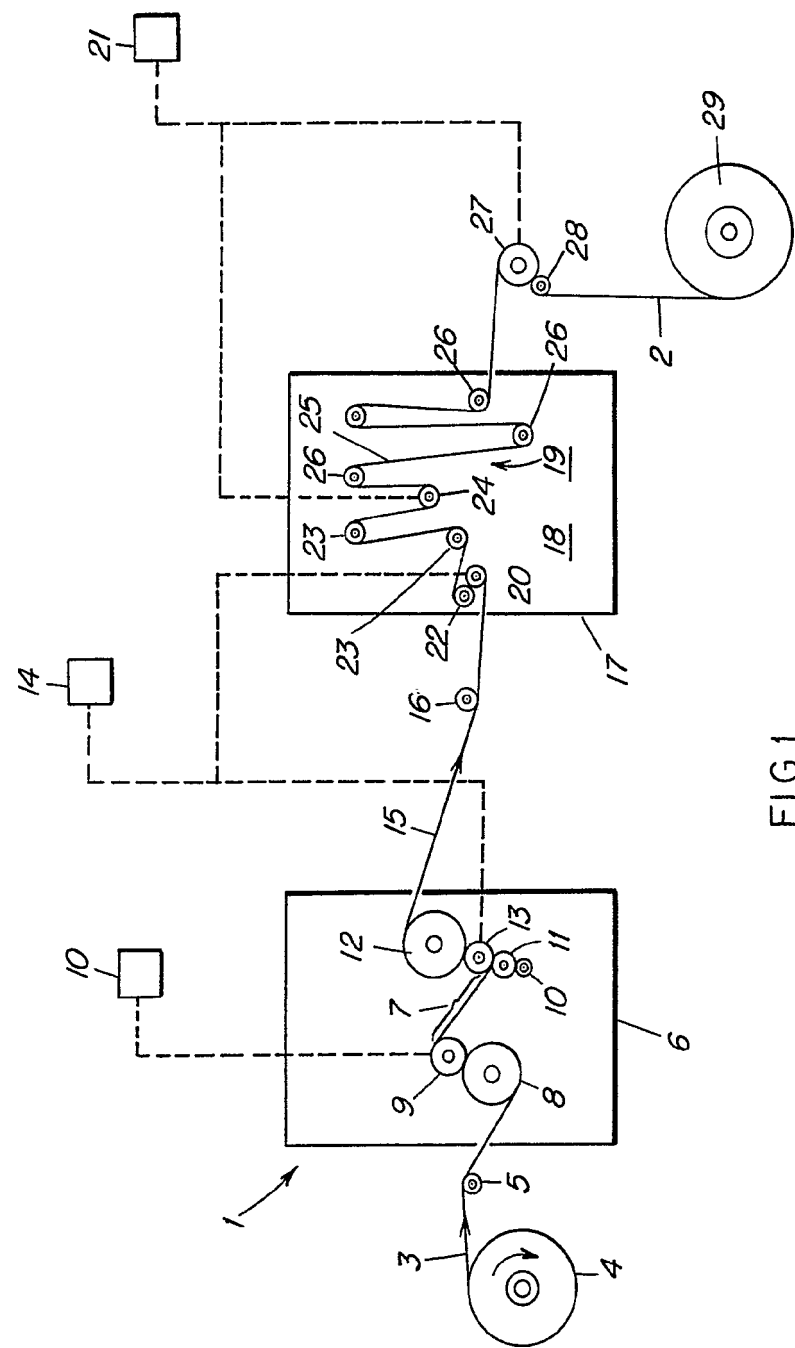


FIG 1

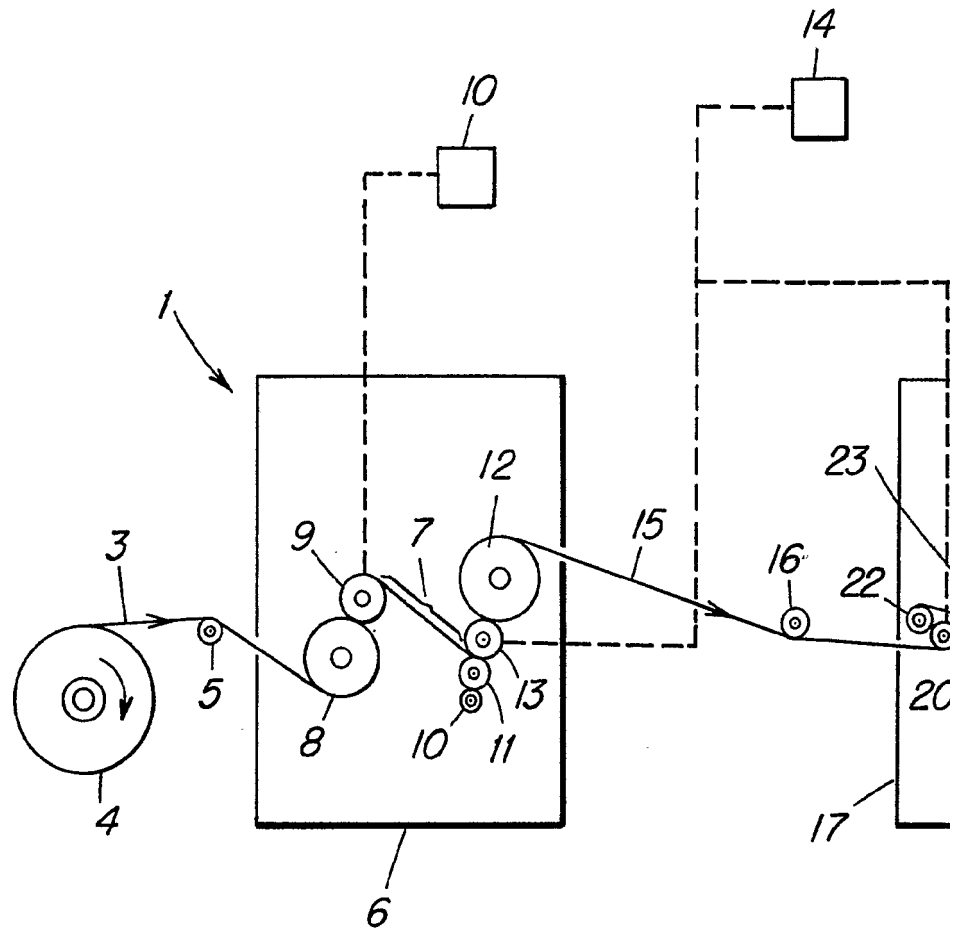
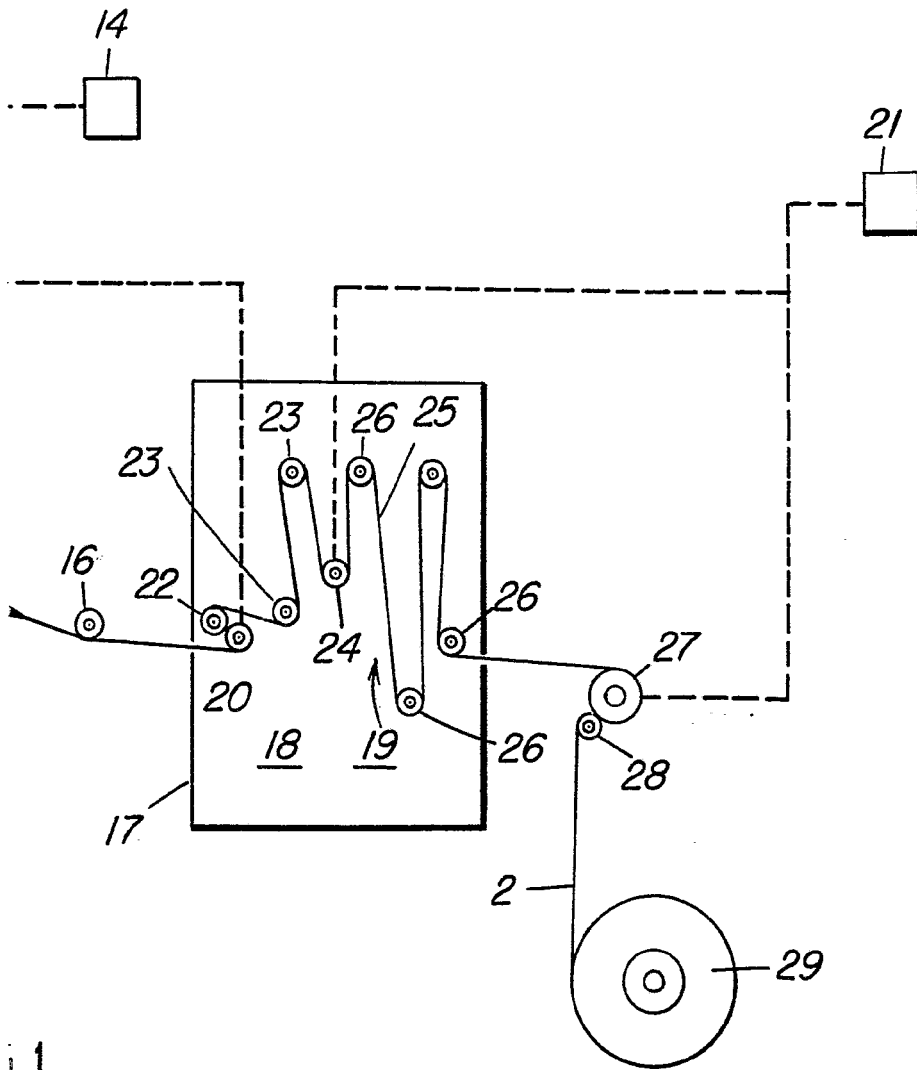


FIG 1

3874



Handwritten signature or name.