

385526

385526

Memoria descriptiva

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



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de CELANESE CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA PELICULA POLIMERICA MICROPOROSA DE CELULAS ABIERTAS" (Clase Internacional B29d, C08f)

24 NOV 1970



385526

Campo del Invento

5 La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para producir películas microporosas de células abiertas a partir de resinas sintéticas o polímeros, y también a las películas así producidas.

10 Las películas porosas o celulares pueden ser clasificadas en dos tipos generales: un tipo en el cual los poros no están interconectados, por ejemplo una película de células cerradas, y el otro tipo en el cual los poros están interconectados esencialmente por trayectorias sinusoidales que pueden extenderse desde una superficie exterior o región superficial a la otra, o sea, una película de células abiertas. Las películas porosas de la presente invención son de este último tipo.

15 Además, las películas porosas de acuerdo con la presente invención son microscópicas, es decir, los detalles de la configuración o sea el arreglo de sus poros solamente se pueden discernir por examen microscópico. De hecho, las células o poros abiertos en las películas son más pequeños que aquellos que se pueden usar con el empleo de un microscopio de luz normal, ya que la longitud de onda de luz visible, que es de unos 5.000 Angstroms (un Angstrom es una diezmillonésima parte de un metro), es largo que la más grande dimensión plana o superficial de la célula abierta o poro. Sin embargo, las películas microporosas de la presente invención pueden ser identificadas por el uso de técnicas a base de una microscopía con electrones, que sean capaces de resolver detalles de la estructura porosa inferiores a 5.000 Angstrom.

30 Las películas microporosas de la presente invención



ción también están caracterizadas por una densidad volumétrica reducida, la cual a veces, en lo sucesivo, se llama simplemente: densidad "baja". La densidad volumétrica también constituye una medida del incremento en la porosidad de las películas. Es decir, estas películas microporosas tienen una densidad volumétrica o general más baja que la densidad volumétrica de películas correspondientes compuestas por material polimérico idéntico pero que carecen de la estructura de células abiertas o ahuecada. El término "densidad volumétrica", tal y como se emplea en la presente invención significa el peso por unidad de volumen grueso o geométrico de la película, en la cual se determina este volumen grueso sumergiendo un peso conocido de la película en un recipiente parcialmente lleno de mercurio, a 25°C, y bajo presión atmosférica. El aumento volumétrico en el nivel de mercurio constituye una medida directa del volumen grueso. Este método se conoce como el método volumétrico a base de mercurio, y se describe en la Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4. página 392 (interscience 1949). Otras características importantes de las películas de la presente invención residen en su flujo de nitrógeno, su área superficial y su alargamiento hasta la rotura, factores que todos sirven para distinguir estas películas de aquellas pertenecientes al arte anterior.

#### 25 Sumario del Arte Anterior

Hasta la fecha se han estado preparando películas de resinas sintéticas o polímeros, por ejemplo el polipropileno, mediante diferentes métodos de extrusión de fundentes o fundición. Tales películas poseen muchas propie-

385526

24 11



dades convenientes como una fuerza elevada, resistencia al calor, a la luz y a varias sustancias químicas.

Sin embargo, para aplicaciones específicas como para medios filtradores y respaldos para apósitos médicos respirables o vendajes, se necesitan o, cuando menos son altamente convenientes, aquellas películas que tengan una estructura porosa además de sus propiedades.

Se han estado produciendo películas porosas que poseen una estructura microporosa, de células abiertas, y que también se caracterizan por una densidad volumétrica reducida. Las películas que poseen esta estructura microporosa se describen, por ejemplo, en la patente norteamericana N<sup>o</sup> 3.426.754. patente que está concedida al causahabiente de la presente invención. El método preferido de preparación descrito en ella y implica estirar o jalar a temperaturas ambientes, por ejemplo por "estiramiento en frío", una película de arranque elástico, cristalina, en una cantidad de 10 a 300%, aproximadamente, de su largo original, con estabilización subsiguiente por termoendurecimiento de la película estirada bajo una tensión tal que la película no tenga libertad para encoger o sólo pueda encoger hasta una medida limitada. Sin embargo, las películas de esta patente citada se distinguen fácilmente de aquellas reclamadas en la presente por las características referentes al flujo de nitrógeno y al alargamiento hasta la rotura.

En tanto que la película microporosa, o sea que contiene huecos, perteneciente al arte anterior, y descrito previamente, es útil, se han continuado las investigaciones para adquirir nuevos procedimientos capaces de pro

ducir películas microporosas de células abiertas que tengan un mayor número de poros, una concentración o distribución de los poros más uniformes, un área porosa total mayor así como una mayor estabilidad térmica de la película porosa o ahuecada. Estas propiedades son significantes en aplicaciones como en el caso de medios filtradores en los cuales se requieren o son altamente convenientes un alto número de poros distribuidos uniformemente, así como en aplicaciones como para apósitos médicos respirables sujetos a altas temperaturas, por ejemplo, temperaturas de esterilización, siendo así necesaria o altamente conveniente la estabilidad térmica.

#### SUMARIO DEL INVENTO

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es el suministro de películas microporosas novedosas y procedimiento para producir estas películas poliméricas microporosas que tengan una porosidad mejorada y también una mejor estabilidad térmica a fin de prevenir o aliviar substancialmente las limitaciones o inconvenientes inherentes de las películas poliméricas porosas o ahuecadas, conocidas, pertenecientes al arte anterior.

Otro objeto de la presente invención es suministrar películas poliméricas microporosas novedosas, de células abiertas, que tengan una porosidad y estabilidad mejoradas.

Otras ventajas y los demás objetos de la presente invención se harán aparentes a los expertos en la materia, en el transcurso de la siguiente descripción.

385526

13 MAR 1972



De conformidad con este invento, se suministran un procedimiento para preparar películas poliméricas micro porosas de células abiertas, a partir de películas de arranque poliméricas, elásticas, cristalinas y no porosas. Los  
5 pasos del procedimiento incluye (1) un estiramiento o alargamiento en frío de la película elástica hasta que se formen regiones o áreas superficiales porosas que estén alargadas en sentido normal o perpendicular a la dirección de estiramiento, (2) un alargamiento o estiramiento en caliente de la película estirada en frío, hasta que se formen  
10 fibrilas y poros o células abiertas que estén alargadas paralelas a la dirección de estiramiento, y luego (3) calentar o termoendurecer la película porosa resultante bajo tensión, es decir de acuerdo con un largo substancialmente constante, a fin de impartir estabilidad a la película.  
15

Las películas poliméricas microporosas resultantes, de células abiertas, están caracterizadas porque tienen un flujo del nitrógeno superior a 35.4 aproximadamente, y de preferencia mayor de 40, una densidad volumétrica menor de la densidad del material elástico polimérico de arranque a partir del cual se forma, usualmente del material elástico de arranque y un área superficial de por lo menos 30  
20 metros cuadrados por gramo. Los productos finales formados a partir de polipropileno también exhiben un alargamiento hasta la rotura de aproximadamente 50 a hasta 150%.  
25

La película elástica de arranque preferiblemente se fabrica a partir de polímeros cristalinos como polímeros de polipropileno u oximetileno, extruyendo el fundente del polímero para obtener una película, recibiendo el  
30 material extruido con un ritmo apto para estirar el mate-

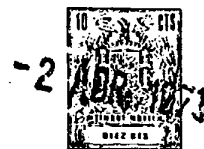
385526

rial para obtener una película orientada, y luego calentar o recocer la película orientada, si así fuese necesario, a fin de mejorar o incrementar la cristalinidad inicial.

5 La esencia de la presente invención reside en el descubrimiento de que los pasos secuenciales de estiramiento en frío y estiramiento en caliente imparten a la película elástica una estructura única de células abiertas, con el resultado de que se obtienen propiedades ventajosas, incluyendo una mejor o más alta porosidad gracias a la reducción de la densidad volumétrica, una estabilidad térmica mejorada y una mejoría en la porosidad cuando se trata el material con ciertos líquidos orgánicos tal como el percloretileno.

15 Según se ha determinado por diferentes técnicas o pruebas morfológicas, como una microscopía electrónica, las películas microporosas de la presente invención se caracterizan por una pluralidad de regiones o áreas superficiales interconectadas, no porosas y alargadas, que tienen sus ejes de alargamiento substancialmente paralelos, substancialmente alternada con, y definidas por estas regiones superficiales no porosas, se encuentran una pluralidad de regiones superficiales porosas y alargadas, las cuales contienen una pluralidad de fibrilas paralelas o hilos fibrosos. Estas fibrilas se conectan a cada uno de sus extremos a las regiones no porosas y son substancialmente paralelas entre sí y substancialmente perpendiculares a los ejes de alargamiento mencionados. Entre las fibrilas se encuentran los poros o células abiertas de las películas de la presente invención. Estos poros superficiales o células abiertas

385526



se interconectan substancialmente por medio de trayectorias tortuosas o sinuosas o pasajes que se extienden desde una región superficial hasta un área o región superficial opuesta.

5                   Con tal estructura morfológica definida u organizada, las películas de acuerdo con la presente invención poseen una mayor proporción de área superficial, una mayor cantidad de poros, y una distribución más uniforme de los poros, en comparación con las películas microporosas anteriores. Además, las fibrilas presentes en las películas de la presente invención están más estiradas u orientadas con respecto al resto del material polimérico, dentro de la película, contribuyendo así a la mayor estabilidad térmica de la película.

10  
15                   Otros aspectos y ventajas de la presente invención se harán aparentes al experto en la materia a la cual pertenece este invento, cuando estudie la siguiente descripción, más detallada, que se refiere a unas cuantas formas de realización preferidas, y que se sirva leer en combinación con el estudio de los dibujos anexos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20  
25                   La figura 1 ilustra esquemáticamente el aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.

30                   La figura 2 es una reproducción gráfica obtenida a partir de una fotografía tomada con el empleo de técnicas de microscopía electrónica, representando una película de arranque, elástica, recocida, de polipropileno, con un aumento de 45.000.



Las figuras 3, 4 y 5 son reproducciones gráficas  
obtenidas a partir de fotografías tomadas con el uso de téc-  
nicas de microscopía electrónica, de una película micropo-  
rosa de polipropileno de acuerdo con la presente invención  
5 con un aumento de 13.800, 16.800 y 54.000 respectivamente.

Las figuras 6 y 7 son reproducciones gráficas obtenidas  
a partir de fotografías tomadas con el empleo de técnicas de  
microscopía electrónica, de una película microporosa de poli-  
propileno producida por el procedimiento según el arte ante-  
rior, con un aumento de 13.800 y 51.000, respectivamente.  
10

La figura 8 es un diagrama que ilustra el efecto  
bajo ciertas condiciones de termoendurecimiento de diferen-  
tes operaciones de estiramiento en frío y estiramiento en  
caliente, sobre el ritmo del flujo de nitrógeno a través de  
15 las películas microporosas de polipropileno.

#### DESCRIPCION DE LAS FORMAS DE REALIZACION PREFERIDAS

Las películas microporosas de la presente inven-  
ción se forman a partir de una película elástica de arran-  
que de polímeros cristalinos, formadores de películas. Es-  
tas películas elásticas poseen una recuperación elástica  
con un tiempo de recuperación igual a cero (se define a  
continuación), cuando se someten a un estiramiento (exten-  
sión) de tipo normalizado de 50% a 25°C y 65% de una hume-  
dad relativa, de por lo menos 40%, preferiblemente alrede-  
dor de 50%, y lo más preferible a un 80%, aproximadamente.  
20 25

El término de recuperación elástica tal como se  
emplea en la presente es una medida de la capacidad de es-  
ta estructura o artículo configurado como una película, pa-  
30

385526

24 N



ra retornar a su tamaño original una vez estirado, y se pue  
de calcular de la siguiente manera:

$$\begin{array}{l} 5 \\ \text{\% de Recupe} \\ \text{ración elás} \\ \text{tica} \\ \text{(RE)} \end{array} = \frac{\begin{array}{l} \text{Largo} \\ \text{(estirado)} - \text{(largo después de estirar)} \end{array}}{\text{Largo agregado después de estirar}} \times 100$$

10 Aunque un esfuerzo estándar de 50% es usado pa-  
ra identificar las propiedades elásticas de las películas  
de arranque, este esfuerzo sólo se presenta en carácter de  
ejemplo. Por lo general, estas películas de arranque ten-  
drán recuperaciones elásticas mayores a esfuerzos menores  
de 50% y algo menor a esfuerzos substancialmente mayores  
de 50%, en comparación con su recuperación elástica con un  
esfuerzo de 50%.

15 Estas películas elásticas de arranque también ten  
drán un porcentaje de cristalinidad de por lo menos 20%,  
preferiblemente 30% y lo más preferible cuando menos 50%,  
es decir de 50 a 90% o más. El porcentaje de cristalinidad  
se determina por el método a base de Rayos X que se descri-  
20 be en R.G. Quynn et Al, Journal of Applied Polymer Science,  
Tomo 2, No. 5, páginas 166-173 (1959). Para una discusión  
detallada de cristalinidad y su importancia en los políme-  
ros, véase Plymer and Resine, Golding (D. Van Nostrand,  
1959).

25 Películas elásticas de arranque, adecuadas y pre  
feridas, al igual que su preparación, se definen ulterior-  
mente en la solicitud pendiente norteamericana, No. de se-  
rie 572.601, presentada el 15 de agosto de 1966, cuyos in-  
ventores son los Señores Wissbrum y Bierenbaum, y cuya so-  
licitud está a nombre al mismo causahabiente que la presen  
30



te invención.

Otras películas elásticas consideradas útiles para la práctica de la presente invención, se describen en la patente británica No. 1.052.550, publicada el 21 de diciembre de 1966.

5

La película elástica de arranque, utilizada en la preparación de las películas microporosas de la presente invención, deben diferenciarse de las películas formadas de elastómeros clásicos como los hules naturales y sintéticos. Con tales elastómeros clásicos, el comportamiento entre fatiga y esfuerzo, y particularmente la relación entre fatiga y temperatura, es gobernada por un mecanismo de entropía referente a la deformación (elasticidad inherente del hule). El coeficiente positivo de temperatura de esta fuerza reactiva, es decir, la fatiga que disminuye cuando baja la temperatura y la pérdida completa de las propiedades elásticas a las temperaturas de transición a vidrio, son en especial consecuencias de una elasticidad con entropía. La elasticidad de las películas elásticas de arranque utilizadas en la presente, por otra parte, tiene un carácter distinto. En experimentos termodinámicos cualitativos con estas películas elásticas de arranque la fatiga creciente cuando baja la temperatura (coeficiente negativo de la temperatura) puede interpretarse en el sentido de que significa de que la elasticidad de estos materiales no es gobernada por efectos de entropía sino que dependen de un término de energía. Más significativamente, se ha encontrado que las películas elásticas de arranque retienen sus propiedades de estiramiento a temperaturas a las cuales la elasticidad entropía normal ya no podría ser más operativa.

15

20

25

30



Así, pues el mecanismo de estiramiento de las películas elásticas de arranque, según se cree actualmente, se basa en las relaciones entre energía y elasticidad, y así podemos hacer referencia a estas películas elásticas con el término de

5 elastómeros "no elásticos".

Tal y como hemos mencionado, las películas elásticas de arranque, empleadas en la presente invención se preparan a partir de un polímero de un tipo capaz de desarrollar un grado significativo de cristalinidad, en contraste con los materiales elásticos más convencionales o "clásicos", como los hules naturales y sintéticos, que son substancialmente amorfos en su estado sin estirar o sea caren-

10 te de tensión.

Un grupo significativo de polímeros, es decir, los materiales resinosos sintéticos, a los cuales se puede aplicar esta invención, son los polímeros olefínicos, por ejemplo el polietileno, polipropileno, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metil-penteno-1, al igual que los copolímeros de propileno, 3-metil-buteno-1, 4-metil-penteno-1 o etileno, entre sí, o con cantidades menores de otras olefinas, v.gr. copolímeros de propileno y etileno, copolímeros de una cantidad mayor de 3-metil-buteno-1 y una cantidad menor de n-alceno de cadena recta como el n-octeno-1, n-hexadeceno-1, n-octadeceno-1, u otros alquenos de cadena relativamente larga, al igual que copolímeros de 3-metil-penteno-1 y cualesquiera de los mismos n-alcenos mencionados previamente en relación con el 3-metil-buteno-1. Estos polímeros en la forma de películas, por lo general deben tener un porcentaje de cristalinidad equivalente a 20% como mínimo, preferiblemente 30% y lo más preferible entre 50% y 90%, o aún más.

15

20

25

30



Por ejemplo se puede utilizar un homopolímero formador de película, del polipropileno, Cuando se contemplan los homopolímeros de propileno, es preferible emplear un polipropileno isotáctico que tenga un porcentaje de cristalinidad según se ha indicado en lo anterior, un peso molecular en promedio que varía de 100.000 a 750.000 y preferiblemente entre 200.000 y 500.000 y un índice de fusión (ASTM-1959D-1238-57E, parte 9, página 33), de 0.1 a 75, preferiblemente de 0.5 a 30, para dar así un producto de película final que tenga las propiedades físicas requeridas.

En tanto que la presente enunciación y los ejemplos están principalmente dirigidos a los polímeros olefínicos arriba mencionados, el invento también contempla el acetal de peso molecular mayor, por ejemplo, los polímeros de oximetileno. Mientras se contemplan tanto los homopolímeros y los copolímeros de acetales, el polímero de acetal preferido es un copolímero de oximetileno "aleatorio", es decir aquel que contiene el oximetileno recurrente, es decir unidades -CH<sub>2</sub>-O-, "intersalpicadas" con grupos -OR- en la cadena principal del polímero, en donde R es un radical pivalente que contiene por lo menos dos átomos de carbono interconectados directamente y colocados en la cadena entre las dos valencias, con cualquier substituyentes presente en el radical R estando inerte, es decir, no hay grupos funcionales ni interferentes y no se inducirán aquí reacciones inconvenientes, y dentro de la misma una cantidad mayor de las unidades OR-existen como unidades sencillas conectadas a grupos oximetileno en cada lado. Ejemplos de polímeros preferidos incluyen los copolímeros de trioxano y éteres cíclicos, que contienen por lo menos dos

385526



átomos de carbono adyacentes como los copolímeros enuncia-  
dos en la patente norteamericana No. 3.027.352, concedida  
a Walling et al. Estos polímeros en forma de película tam-  
bién pueden tener una cristalinidad de 20%, como mínimo,  
5 preferiblemente 30%, y lo más preferible un mínimo de 50%,  
es decir de 50 a 60%, o más. Además, estos polímeros tienen  
un punto de fusión de 150°C, como mínimo y un peso molecu-  
lar en promedio de 10.000, cuando menos. Para un mayor tra-  
tamiento detallado de polímeros de acetales y de oximetil-  
10 ceno véase, Formaldehído Walker, página 175-191, (Reinhold,  
1964).

Otros polímeros, relativamente cristalinos, a los  
cuales puede aplicarse el invento, con los sulfuros de po-  
lialquileno como el sulfuro de polimetileno y el sulfuro  
15 de polietileno, los óxidos de poliarileno como el óxido de  
polifenileno, las poliamidas como la adipamida de polihexa  
metileno (nylon 66) y la policaprolactama (nylon 6), al  
igual que poliésteres, como el tereftalato de polietileno,  
las sales se conocen todos muy bien en la materia y no se  
20 necesitan describir adicionalmente, para lograr así una ma-  
yor brevedad.

Los tipos de aparatos adecuados para formar las  
películas elásticas de arranque de esta invención son bien  
conocidos en el arte.

25 Por ejemplo, un extrusor convencional de pelícu-  
la, equipado con un tornillo medidor con canal poco profun-  
do y con una matriz de tipo "percha", resulta trabajar con  
resultados satisfactorios. Generalmente se introduce la re-  
sina en un vertedero del extrusor que contiene un torni-  
30 llo y una camisa ajustada con elementos calentadores. Se



funde la resina y esta resina es transferida por el torni-  
llo a la matriz de la cual el material es extruido a través  
de una ranura en la forma de una película, desde donde se  
estira mediante un rodillo de recepción o fundición. Es po-  
5 sible emplear más de un solo rodillo de toma en varias com-  
binaciones o etapas. La abertura o el ancho de la ranura  
en la matriz puede estar en el margen, por ejemplo, de 100  
a 200 milés.

Usando este tipo de aparato, es posible extruir  
10 una película con una relación de estiramiento de 20:1 a  
200:1, aproximadamente, y de preferencia entre 50:1 y 150:1.

Los términos de "relación de estiramiento", tal  
como se emplea en la presente, es la relación de la veloci-  
dad de enrollamiento o recepción de la película, con respec-  
15 to a la velocidad de la película que sale de la matriz ex-  
trusora.

La temperatura del fundente para la extrusión de  
la película por lo general no es mayor de unos 100°C arri-  
ba del punto de fusión del polímero y no menor de 100°C  
20 arriba del punto de fusión del polímero.

Por ejemplo, es posible extruir el polipropileno  
con una temperatura del fundente de unos 180°C a 270°C, y  
preferiblemente entre 200°C y 240°C. El polietileno se pue-  
de extruir a una temperatura del fundente de 175 a 225°C,  
25 mientras los polímeros de acetal, por ejemplo, aquellos del  
tipo enunciado en la patente norteamericana No. 3.027.352,  
pueden extruirse a una temperatura del fundente de unos  
185°C a 235°C, y preferiblemente entre 195 y 215°C.

La operación extrusora preferiblemente se lleva  
30 a cabo con un enfriamiento rápido y un estiramiento también

385526

24 NOV 1970



veloz a fin de obtener una elasticidad máxima. Esto puede lograrse teniendo el rodillo de toma relativamente cerca de la ranura de extrusión, es decir con una distancia menor de 5 cms, y preferiblemente dentro de una distancia de 2.54 cms. Es posible emplear una operación de tipo "cuchillo de aire", a temperaturas entre 0°C y 40°C, por ejemplo, dentro de 2,54 cms. de distancia entre la ranura y el rodillo, a fin de enfriar súbitamente y solidificar la película. Es posible girar el rodillo de toma, por ejemplo, a una velocidad de 3 a 300 metros por minutos, y preferiblemente de 15 a 150 metros por minuto.

Mientras la descripción anterior ha estado dirigida a métodos de extrusión por matrices que tienen hendiduras, un método alternativo para formar las películas elásticas de arranque, según se contemplan en esta invención, reside en el método de extrusión de película por soplado, en el cual se emplean un vertedero y un extrusor, que son substancialmente iguales a aquellos empleados en el ejemplo anterior. Desde el extrusor, el fundente entra en una matriz a partir de la cual es extruida a través de una ranura circular para formar una película tubular que tiene un diámetro inicial  $D_1$ . Aire entra en el sistema a través de una entrada para llegar al interior de la película tubular mencionada y este aire tiene el efecto de soplar o aumentar el diámetro de la película tubular hasta el diámetro  $D_2$ . Medios como anillos de aire también pueden proveerse para dirigir el aire alrededor del exterior de la película tubular extruida para suministrar así un enfriamiento rápido y eficaz. Es posible usar dispositivos como un mandril enfriador para enfriar el interior de la peli-



cula tubular. Después de una corta distancia durante la cual se deja enfriar la película por completo y endurecer, ésta se enrolla en un rodillo de recepción o toma.

5 Usando el método para la preparación de la película con soplado, la relación de estiramiento preferiblemente es de 20:1 hasta 200:1, la abertura de la ranura es de 10 a 200 milésimas, la relación  $D_2/D_1$  es, por ejemplo, de 0.5 a 6.0 y preferiblemente de 1.0 a 2.5, aproximadamente, mientras la velocidad de toma o recepción asciende por ejemplo  
10 a 10 hasta 210 metros por minuto. La temperatura del fundente puede estar dentro de los márgenes dados anteriormente para la extrusión en una ranura recta.

Luego es posible tratar la película extruida inicialmente con calor o se puede recocer con el objeto de mejorar la estructura cristalina, es decir, por incrementar el tamaño los cristalitas y quitar los sitios imperfectos en este material. Generalmente, el recocido se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 5°C y 100°C debajo del punto de fusión del polímero por un período de unos  
15 cuantos segundos a varias horas, por ejemplo de 5 segundos a 24 horas, y preferiblemente de unos 30 segundos a 2 horas. Para el polipropileno, la temperatura preferida del recocido es de 100 a 155°C, aproximadamente, mientras que para los copolímeros de oximetileno (acetal) la temperatura preferida de recocido es de 110 a 165°C, aproximadamente.  
20  
25

Un ejemplo de un método para llevar a cabo el recocido es colocar la película extruida en estado bajo tensión o sin tensión en un horno a la temperatura deseada, en cuyo caso el tiempo de residencia preferiblemente se encuentra entre 30 segundos y una hora.  
30

385526

24



La película resultante, parcialmente cristalina, se somete después al procedimiento de este invento para formar las películas microporosas novedosas. Tal como se ha mencionado en lo anterior, este procedimiento comprende generalmente los pasos consecutivos de: estiramiento en frío, estiramiento en caliente y termoendurecer la película elástica, cristalina no porosa, de arranque. El procedimiento se describirá con mayores detalles, en párrafos sucesivos.

La figura 1 muestra un diagrama esquemático de un aparato continuo 1, mostrado a título de ejemplo y apropiado para la producción según el presente invento de una película microporosa 2 de una película elástica de arranque 3. La película elástica 3 procedente de un rollo de suministro o alimentación 4 se surte a través de un rodillo loco 5 hasta dentro de una zona de estiramiento en frío 6. El aparato de estiramiento en frío comprende un rodillo de pasada 7 que coopera con un primer rodillo de estiramiento en frío 8, el cual es impulsado a una velocidad periférica  $S_1$  mediante un dispositivo impulsor adecuado 9, y 2 rodillos de pasada 10 y 11 los cuales cooperan con un segundo rodillo de estiramiento en frío 12, el cual es impulsado a una velocidad periférica  $S_2$ , la cual es mayor que  $S_1$ , a través de un dispositivo impulsor adecuado 13.

La película elástica 3 se estira así en frío, con una relación del estiramiento en frío de  $S_2/S_1$ . La película estirada en frío 14, se alimenta después por encima de un rodillo loco 5 para que entre en un horno 16 que da calor tanto para la zona de estiramiento en caliente 17 como para la zona de termoendurecimiento. El aparato para el estiramiento en caliente comprende un rodillo para el estira

miento en caliente 19, impulsado por un dispositivo adecuado 13, con una velocidad periférica  $S_3$ , la cual es algo mayor  $S_2$ , en la misma medida o por algo menos del 10%, a fin de impedir el relajamiento de la película de estiramiento

5 en frío 14. El rodillo para el estiramiento en caliente 19 coopera con el rodillo de pasada 21 para suministrar así un contacto friccional suficiente. Es posible suministrar rodillos locos 21 para lograr un tiempo de permanencia deseado en el horno y reducir a pesar de esto la capacidad

10 necesaria del horno, a un mínimo. Un segundo rodillo de estiramiento en caliente 23 es impulsado por el dispositivo impulsor 20 a la velocidad periférica  $S_4$ , la cual es mayor de  $S_3$ . La película estirada en frío 15 se estira así en caliente con una relación de estiramiento en caliente

15 de  $S_4/S_3$ . La película estirada en frío y luego estirada en caliente 24 se hace pasar alrededor de los rodillos locos 25 para lograr un tiempo de residencia suficiente para el termoendurecimiento, y luego se pasa alrededor de un rodillo de toma o recepción 26 y un rodillo de pasada 27 y

20 se recoge en un rodillo de recepción convencional 28. El rodillo de recepción 25 es impulsado por el dispositivo impulsor 20 aproximadamente a la misma velocidad que el rodillo de estiramiento en caliente 23 con el propósito de mantener la película en tensión durante el termoendure

25 cedor.

El término "estiramiento en frío", tal como se emplea en lo presente, se define como el estiramiento o el alargamiento de una película hasta una longitud mayor de su largo original y a una temperatura de estiramiento,

30 es decir, la temperatura a la cual se estira la película,

385526

24 NOV



la cual es menor que aquella a la cual se inicia la fusión cuando se calienta la película uniformemente desde una temperatura de 25°C, y a un ritmo de 20° por minuto. El término de "estiramiento en caliente", según se usa en la presente, se define como el estiramiento arriba de la temperatura a la cual comienza la fusión cuando se calienta la película uniformemente desde una temperatura de 25°C, y con un régimen de 20°C por minuto, pero debajo del punto de fusión normal del polímero, es decir, debajo de la temperatura a la cual ocurre la fusión. Tal como es sabido por los expertos en la materia, la temperatura a la cual comienza la fusión y la temperatura de fusión, se pueden determinar por un analizador térmico diferencial estándar (DTA), o por cualquier otro aparato conocido que pueda detectar las transiciones térmicas de un polímero.

La temperatura a la cual comienza la fusión, varía con el tipo de polímero, la distribución del peso molecular del polímero y la morfología cristalina de la película. Por ejemplo, es posible estirar en frío una película elástica de polipropileno a una temperatura inferior a unos 120°C, y preferiblemente entre unos 10°C y 70°C, y convencionalmente a la temperatura ambiente, por ejemplo de 25°C. Luego se puede estirar en caliente la película de polipropileno, estirada en frío, a una temperatura superior a unos 120°C y debajo de la temperatura de fusión, y preferiblemente entre unas 130°C y 150°C. Nuevamente, la temperatura de la película misma que se somete a estiramiento, se denomina en la presente; temperatura de estiramiento. El estiramiento en estos dos pasos o de etapas debe ser consecutivo, en la misma dirección, y en ese orden, es decir, primero frío



y luego caliente, pero también se puede efectuar en un procedimiento continuo, semi-continuo o intermitente, siempre y cuando no se deje encoger la película estirada en frío algún grado significativo, es decir, a un nivel menor de 5% de su largo correspondiente a su estado estirado en frío, antes de someter la película a un estiramiento en caliente.

La cantidad total de estiramiento en los dos pasos anteriores puede estar en el margen de 10 a 300% y preferiblemente entre 50 y 150%, con base en el largo inicial de la película elástica. Además, la relación de la cantidad de estiramiento en caliente en relación a la cantidad total de estiramiento o alargamiento puede ser donde un nivel arriba indicado de 0.10:1, aproximadamente, hasta un nivel inferior a 0.99:1, aproximadamente, y de preferencia de 0.50:1 a 0.97:1, y el resto en el caso más preferido entre 0.60:1 y 0.95:1. A esta relación entre el estiramiento en frío y el estiramiento en caliente nos referimos con el término de "relación de extensión" (porcentaje de extensión en "caliente" respecto al porcentaje de extensión "total").

En todas las operaciones de estiramiento en las cuales se debe suministrar calor, es posible calentarla película por calor suministrado por los rodillos en movimiento que a su vez pueden ser calentados por un método de resistencia eléctrica, basando el material sobre una placa calentada, a través de un líquido calentado, un gas calentado, o similar.

Después de haberse realizado el estiramiento arriba descrito en dos etapas o dos pesos, se endurece la película estirada térmicamente. Este tratamiento al calor

385526



puede ser llevado a cabo a una temperatura en el margen de unos 125°C hasta menos de la temperatura de fusión, y preferiblemente entre 130°C y 160°C para el polipropileno; desde 80°C hasta menos de la temperatura de fusión, y preferiblemente de 140°C a 160°C, aproximadamente, para polímeros de acetal; desde unos 75°C hasta menos de la temperatura de fusión, y preferiblemente de 115°C a 130°C, aproximadamente, para el polietileno, y márgenes de temperatura similares para los demás polímeros mencionados en lo anterior.

Este tratamiento térmico debe llevarse a cabo mientras se mantiene la película bajo tensión, es decir de tal manera que la película no tenga la libertad para encoger o que solamente pueda encoger por un grado controlado no mayor de aproximadamente 15% de su largo estirado, pero no con una tensión tan grande que se estirara la película por más de un 15% adicional. Preferiblemente la tensión es tal que substancialmente no ocurra ningún encogimiento ni estiramiento, es decir que no haya más de un 5% de cambio en el largo estirado.

El período del tratamiento térmico que preferiblemente se lleva a cabo secuencialmente con y después de la operación de estiramiento, no debe ser mayor de 0.1 segundo a las temperatura de recocido mayores y, en general, este tiempo puede estar dentro del margen de 5 segundos a una hora, aproximadamente, y de preferencia desde un minuto a 30 minutos.

A los pasos endurecedores, arriba descritos, pueden tener lugar en aire o en otras atmósferas como nitrógeno, helio o argón.

La figura 2 es una reproducción gráfica obtenida



a partir de una fotografía tomada con el uso de técnicas de una microscopía electrónica, es decir una micrografía o fotomicrografía, de una película de arranque elástica de polipropileno, recogida y no porosa, con un aumento de 45.000.

5 Esta película es una porción de una película de arranque producida de la manera descrita en los ejemplos comparativos I-IX, presentados en esta descripción. Tal como se puede ver en la figura 2, esta película no muestra características estructurales de distinción, es decir, la superficie de la película es relativamente lisa y homogénea.

10 Por otra parte, características estructurales de distinción se muestran claramente en las películas microporosas que se muestran en las representaciones de las figuras 3 a 7.

15 Además, las características estructurales distintivas de una película microporosa de la presente invención, según se muestra en las figuras 3 a 5, con aumentos de 13.800, 16.800 y 54.000, respectivamente, son claramente diferentes a aquellas de una película microporosa, tal como se muestra en las figuras 6 y 7, con aumentos de 13.800 y 51.000 respectivamente, la cual fue producida por un procedimiento tal como se describe en la patente norteamericana mencionada arriba, Nº 3.426.754.

25 Haciendo referencia a las figuras 3 a 5, la película microporosa mostrada en ellas constituye una porción de una película microporosa de la presente invención, producida de la manera descrita en el ejemplo VII, de esta descripción, según se puede ver en las figuras 3 a 5, las películas microporosas de la presente invención tienen una pluralidad de regiones o áreas superficiales, interco-

385526

24



nectadas, no porosas y alargadas, A, que tienen sus ejes de  
alargamiento substancialmente paralelos, y substancialmente  
normales o perpendiculares a la dirección en la cual se es-  
tire o se alargó la película de acuerdo con el procedimien-  
5 to de este invento. Substancialmente alternada con, y defi-  
nida por las regiones superficiales no porosas A, se encuen-  
tra una pluralidad de regiones superficiales porosas y alar-  
gadas B, que contienen una pluralidad de fibrilas paralelas  
C. La fibrilas C están conectadas en cada uno de sus extre-  
10 mos a las regiones no porosas A, y son substancialmente per-  
pendiculares a ellas. Entre las fibrilas C se encuentran los  
poros D que resultan ser blancos o blancuzcos, y que perte-  
necen a la película citada.

Haciendo ahora referencia a las figuras 6 y 7,  
15 la película microporosa, que se muestra en estas figuras,  
constituye una porción de una película microporosa produ-  
cida por un procedimiento perteneciente al arte anterior,  
y que se describe en el ejemplo comparativo 1, según se  
puede ver en las figuras 6 y 7, los poros o huecos E, que  
20 resultan ser blancos o blancuzcos, no están tan concentra-  
dos, es decir, hay menos de ellos y ellos se presentan en  
una forma al azar o sea aleatoria. Además, la distribución  
del largo de los poros es muy ancha, y el área total de  
los poros es menor que la mitad de aquella de la película  
25 microporosa de la presente invención, mostrada en las fi-  
guras 3 a 5.

Las micrografías señaladas anteriormente fueron  
tomadas con el uso de la técnica de microscopía electró-  
nica descrita en: Polymer Single Crystals, de Geil, pági-  
30 na 69 (Interscience 1963), y se consideran como reproduc-

ciones auténticas.

5 Les películas microporosas de la presente invención, en una condición carente de tensión, tienen una densidad volumétrica menor en comparación con la densidad de  
10 materiales elásticos poliméricos correspondientes que tienen una estructura de células no abiertas, por ejemplo aquellos a partir de los cuales se forma. Así, las películas tienen una densidad volumétrica no mayor de 95% y preferiblemente desde 50% a 75% del material elástico de arranque, señalado en otras palabras, se ha reducido la densidad volumétrica en por lo menos un 5% y preferiblemente de 15% a 50%. Para el polipropileno, la reducción es de 15% a 42%, preferiblemente de 38%, y para el polietileno es de 34 a 41%. La densidad volumétrica también es una medida de la porosidad,  
15 es decir, cuando la densidad volumétrica asciende a 50% a 75% del material de partida, se aumentó la porosidad en un 50% hasta 25%, debido a los poros o agujeros.

20 Las cristalinidad final de la película microporosa preferiblemente es de 30% como mínimo, más preferiblemente un 40% como mínimo y de una manera más eficaz entre 50% y 100%, tal como se determinó por el método arriba mencionado a base de Rayos X.

25 Les películas microporosas de la presente invención también pueden tener un tamaño medio de sus poros de 100 a 5.000 Angstrom, y más usualmente entre 150 y 3.000 Angstrom, determinándose estos valores a través de una porosimetría con mercurio, según se describe en un artículo escrito por R.G. Quynn, en las páginas 21-34 de Textile Research Journal, enero de 1963.

30 En general, la película microporosa de este in

385526

24



vento tiene, a 25°C y con un 65% de humedad relativa, una recuperación elástica desde una extensión de 50%, equivalente a 60 hasta 85%, una fuerza yensil o resistencia a la tracción de 1.400 a 2.100 kgs. por cm<sup>2</sup>, y un módulo de 7.000 a 21.000 kgs, por cm<sup>2</sup> (todo lo anterior en la dirección de la máquina), y un matiz o "neblina" de 30% hacia opaco, en dependencia del grueso de la película. La "recuperación elástica" es una característica importante puesto que distingue esta película de aquellas pertenecientes al arte anterior y que son del mismo tipo, en las cuales se han colocado aberturas por procedimientos distintos a aquel de este invento. Las películas formadas de polipropileno también tienen un alargamiento hasta la rotura de 50% hasta 150%.

Los valores de "recuperación" o "recuperación" elástica, según señalan en la presente, son valores elásticos que se determinan de la siguiente manera a 25°C y con una humedad relativa de 65%:

Una muestra con un ancho de 15 milímetros se colocó en una máquina probadora de la resistencia a la tracción, de tipo "Instron", en la cual la mandíbula tenía una reparación de 5,08cms. se extendió la muestra con un ritmo de 5,04cms. por minuto hasta llegar a una extensión de 50%, se mantuvo la mezcla a esta extensión durante un minuto y luego se dejó relajar con el mismo régimen de lo que se extendía. Se registro la lectura tan pronto como una condición carente de carga fuese indicada por la máquina probadora. Luego se calcula la recuperación elástica de la siguiente manera:

30



$$\text{Recuperación} = \frac{\left( \begin{array}{l} \text{Largo total} \\ \text{cuando se} \\ \text{extendió} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Distancia final} \\ \text{entre las man-} \\ \text{dibulas} \end{array} \right)}{\text{Largo Añadido después de Extender}} \times 100\%$$

Largo Añadido después de Extender

5 Las demás propiedades mencionadas se determinaron con un método estándar de ASTM, de la siguiente manera:

resistencia a la tracción ASTM # D882 - Método A (ancho de la muestra  $\angle 15$  mm)

Alargamiento hasta la rotura ASTM # D882 - Método A (ancho de la muestra  $\angle 15$  mm.)

10 Módulo ASTM # D882 - Método A (ancho de la muestra  $\angle 2.54$  cm)

Deblina del color ASTM # D1003 Procedimiento A según la figura 2.

Además, la película microporosa de polipropileno de acuerdo con el presente invento exhibe una capacidad 15 transmisora de vapor de agua hasta de 1.300, generalmente entre 500 y 1.400, y las unidades de transferencia se facilitan en cc/24 horas - m<sup>2</sup> - atmósfera, siendo el método de determinar esta transferencia, la norma americana ASTM 96-63T (Procedimiento B).

20 Otra característica distintiva e importante de las películas microporosas de la presente invención en relación con aquellas pertenecientes al arte anterior, reside en la determinación del flujo de nitrógeno.

Los valores del flujo de nitrógeno, a los cuales 25 nos referimos, se calculan de la siguiente manera:

Una película que tiene un área superficial estándar de 6.5 cm<sup>2</sup> se monta en una célula de membrana estándar que tiene un volumen estándar de 63 cm<sup>3</sup>, y se comprime la célula hasta una presión diferencial estándar (la baja de presión a través de la película) de 14 kgs, por cm<sup>2</sup> 30

385526



con nitrógeno. Luego se descontinúa la alimentación de nitrógeno y se mide con un cronómetro de tiempo necesario para que la presión caiga hasta una presión diferencial final de 10.5 kgs. por  $\text{cm}^2$ , cuando el nitrógeno pasa por permeación a través de la película. El flujo del nitrógeno,  $Q$ , (en  $\text{g-mol/cm}^2\text{-min} \times 10^3$ ), se determina después, a partir de la ecuación:

$$Q = \frac{27.74 \times 10^3}{\Delta t \times T}$$

$\Delta t$  = tiempo transcurrido (en segundos)

$T$  = temperatura de nitrógeno (en  $^{\circ}\text{K}$ )

que se deriva de la ley sobre los gases,  $PV = ZnRT$ .

Las películas microporosas novedosas de la presente invención exhiben ventajosamente un flujo de nitrógeno o valor "Q" cuando menos equivalente a 35.4 y con mayor preferencia un valor de por lo menos 40, y lo más preferido es un valor entre 50 y 300. Con respecto a las películas microporosas específicas, el flujo de nitrógeno para películas formadas de polipropileno o polietileno varía desde 50 a 200 y muy en particular alrededor de 100, en los productos de carácter óptimo.

Tal como se puede ver en la Tabla I, que sigue, un flujo óptimo del nitrógeno y la mejor estabilidad térmica para el polipropileno se obtienen cuando la relación de extensión es mayor de 0.60:1 y menor de 1.0:1. Además, es posible ilustrar las ventajas de la presente invención, comparando la película elástica idéntica estirada en un 100% en "caliente" (relación de extensión de 1.0:1) o 100% en "frío" (relación de extensión de 0.1), con una película



en la cual una cantidad tan baja como de 5% de estiramiento en frío (relación de extensión de 0.95:1) antes del estiramiento en caliente de una porosidad y estabilidad excelentes.

5                    Cuando se preparan las películas microporosas no vedosas de la presente invención, con exhibición del flujo de nitrógeno requerido y con los valores necesarios en cuanto a porosidad, es decir un flujo del nitrógeno de cuando menos 35.4 y preferiblemente entre 50 y 300, y una densidad  
10                    volumétrica de 50 a 75% de aquella de la película polimérica correspondiente, carente de estructura de células abiertas, se encontrará que las películas resultantes también tendrán un área superficial dentro de ciertos límites pre-  
visibles. Este valor o característica del área superficial  
15                    es inherente en las películas cuando también tienen los valores del flujo de nitrógeno y de la densidad volumétrica reducida, dados arriba. Así pues, en las películas de la presente invención, cuando los valores del flujo de nitró-  
geno y de la densidad volumétrica son como se han indicado,  
20                    se encontrará que su área de superficie será por lo menos igual a 30 metros cuadrados por gramo y preferiblemente esta región estará en el margen de 40 a 200 m<sup>2</sup> por gramo. Pa-  
ra películas formadas a partir de polipropileno, el área superficial varía generalmente desde 30 a 110 m<sup>2</sup> por gramo  
25                    y preferiblemente alrededor de 60 m<sup>2</sup> por gramo. Para películas microporosas de polietileno, preparadas de conformidad con la presente invención, el área superficial varía  
entre 30 y 35 metros cuadrados por gramo.

                    El área superficial puede determinarse a partir  
30                    de las líneas isotermas de absorción de gas nitrógeno o

385526



cripton usando un método y aparato, según se describe en la patente norteamericana nº 3.262.319. El área superficial obtenida por este método usualmente se expresa como metros cuadrados por gramo.

5 A fin de facilitar una comparación de diferentes materiales, es posible multiplicar este valor por la densidad volumétrica del material en gramos por cc, lo cual da como resultado la cantidad del área superficial expresada como m<sup>2</sup> por cc.

10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar ciertas formas de realización preferidas del invento, pero no se deben considerar como limitados a ellas.

15 EJEMPLOS I-IX

15

Polipropileno cristalino con un índice de fusión de 0.7 y una densidad de 0.92, se extruyó en fundente a 230°C, a través de una matriz con una hendidura de 20.32 cms, del tipo "percha" con el empleo de un extrusor de 2.54 cms, que tiene un tornillo poco profundo de dosificación. La relación de largo a diámetro del cilindro del extrusor fue de 24/1. El material extruido se estiró hacia abajo de una manera muy rápida con una relación de estiramiento del fundente de 150, y se puso en contacto con un rodillo de fundición rotatorio mantenido a 50°C, y a una distancia de 19.05 mm del labio de la matriz. La película producida de este manera tenía las siguientes propiedades, según se pudo comprobar, grueso 0.0025 cm., recuperación de un alargamiento de 50% a 25°C; 50.3%; cristalinidad: 59.6.

20

25

30



Una muestra de esa película se recogió en el horno, con aire, con una ligera tensión a 140°C durante unos 30 minutos, luego se sacó del horno y se dejó enfriar. Luego se encontró que tenía las siguientes propiedades, recuperación desde un alargamiento de 50% a 25°C; 90.5%; cristalinidad: 68.8%. Una micrografía electrónica de una porción de esta película intermedia o elástica de arranque se muestra en la figura 1.

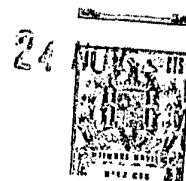
Luego se sometieron muestras de la película elástica recogida a diferentes regímenes de extensión, según se muestra en la Tabla I, y luego se termoendurecieron bajo tensión, es decir, con un largo constante, a 145°C, durante 10 minutos, al aire. La porción de estiramiento en frío se condujo a 25°C y la porción del estiramiento en caliente se llevó a cabo a 145°C, siendo el estiramiento en total de 100%, con base en el largo original de la película elástica. Se determinó la estabilidad térmica midiendo el flujo del nitrógeno después de varios intervalos de residencia a 65°C. Los resultados se ha resumido en la Tabla I.

TABLA I

FLUJO DE NITROGENO ( $\text{g mol/cm}^2 \text{ min} \times 10^3$ ) DE PELÍCULA MICROPOROSA DE POLIPROPILENO DESPUÉS DE ALARGAMIENTO A 65°C.

EJEMPLO	Régimen, de extensión.	Flujo inicial.	Flujo después de 1.0 h.	Flujo después 3.0 horas.
I a)	0.0	35.4	0	
II	0.10	45.5	0	

# 385526



	III	0.20	46.7	0	
	IV	0.40	61.7	1.33	0
	V	0.60	76.1	34.8	21.5
	VI	0.80	100	79.9	71.0
5	VII	0.90	127.5	106	100
	VIII	0.95	113	100	87
	IX b)	1.0	19.7	13.7	11.9

TABLA I (Continuación)

10	EJEM.	Flujo des- pues de 48 h.	Flujo des- pues de 37 h	Flujo d/ de 159 h	Flujo d/ 281 h.	Flujo d/ 252 hrs.
	I a)					
	II					
	III					
15	IV					
	V	1.54	0			
	VI	42.5	36.8	33.0	27.7	24.5
	VII	71.0	66.0	61.7	55.3	se dividió
	VIII	71.0	61.7	59.8	54.7	56.3
20	IX b)	7.8	5.5	se dividió		

a) 100% de estiramiento en frío

b) 100% de estiramiento en caliente.

25

EJEMPLOS X a XVIII

30

Se repitieron los Ejemplos I-IX excepto de que se variaron las condiciones de temperatura y tiempo de termoendurecimiento, usando 130°C y un tiempo de 5 minutos, y 150°C para 10 minutos. Su efecto sobre el régimen



del flujo de nitrógeno se muestra gráficamente en la figura 8, junto con los resultados de los ejemplos I-IX.

Según se puede ver de la figura 8, se obtuvieron valores de flujo mayores con el uso de pasos consecutivos de estiramiento en frío y en caliente con cada una de las condiciones termoendurecedoras que con cualquier tipo de estiramiento usado solo.

#### EJEMPLO XIX

10

Para caracterizar el aspecto único de la película microporosa obtenida por la presente invención, se produjeron muestras de 10.2 y 12.07 cms, de películas microporosas estiradas en frío con un grueso calibrado de un mil, mediante un estiramiento en frío (a 25°C) de una porción de la película elástica descrita en el Ejemplo I, hasta un 100% de su largo original, y luego por endurecimiento de la película estirada en frío bajo tensión, es decir, a su largo estirado, por 10 minutos a unos 140°C.

20

Se obtuvieron muestras de tamaño similar mediante el estiramiento en caliente (135°C) de una porción de la película elástica a 100% de su largo original y por endurecimiento bajo tensión de dicha porción durante 10 minutos a unos 140°C.

25

Se usaron otras muestras de tamaño similar, de película estirada en frío y estirada en caliente (con un régimen de extensión de 0.90:1), según se describe en el ejemplo VII, para fines comparativos.

30

Estas muestras fueron impregnadas, es decir su-

# 385526



mergidas por completo, en el percloroetileno, un solvente limpiador seco, común, a 25°C, por un lapso de 10 minutos. Los efectos del solvente sobre flujo de nitrógeno a 25°C, se han resumido en la Tabla II.

5

TABLA II

EFFECTO DEL SOLVENTE SOBRE FLUJO DE NITROGENO  
# EN PELICULAS MICROPOROSAS DE POLIPROPILENO

	Solvente	Proceso de estiramiento en frío, 100%	Procedimiento de 100% de estiramiento en cal	
10		Flujo antes del tratamiento x10 <sup>3</sup> (F <sub>1</sub> )	Flujo después de tratamiento x10 <sup>3</sup> (F <sub>2</sub> )	Flujo antes del tratamiento x 10 <sup>3</sup> Valor P.R.##
15	Percloro-etileno	46.65	45.54	-2.38% 39.65

TABLA II (Continuación)

	Solvente	Después del tratamiento x10 <sup>3</sup> .	Valor R.P. ##	Procedimiento de estiramiento en frío/en caliente	Flujo después de tratamiento x10 <sup>3</sup> (F <sub>2</sub> )	Valor R.P. ##
20				Flujo antes del tratamiento x10 <sup>3</sup> (F <sub>1</sub> )		
25	Percloro-etileno	12.40	-68.9%	174	319	+45.5%

# g-mols/cm<sup>2</sup>/min

## Valor R.P. (valor de reacción con percloroetileno) =

30 
$$\frac{F_2 - F_1}{F_1} \times 100\%$$



Tal y como se puede ver de la Tabla II, el tratamiento de una película microporosa de polipropileno, preparada por el procedimiento de estiramiento en frío y estiramiento en caliente con percloroetileno causó un incremento muy marcado, es decir de más de 45%, en la porosidad de la película tal como se midió por el aumento en el flujo de nitrógeno (denominado a continuación: valor R.P.). Sin embargo, se produjo una pérdida en el flujo de nitrógeno cuando se trataron la película obtenida por el procedimiento de estiramiento en frío y la película obtenida por el procedimiento de estiramiento en caliente, con el mismo solvente, tal como se evidenció por los valores negativos de R.P. -2.33% y -68.9%, respectivamente.

Por lo general, las películas microporosas de la presente invención tienen valores cero o positivos, es decir mayores de cero, de R.P., y estos valores R.P. pueden variar por ejemplo desde 0% a 100%, y con más frecuencia entre 20% y 50%.

20

#### EJEMPLO IX

El polímero formador de película de acuerdo con este ejemplo es un copolímero de trioxano y un 2% en peso, con base en el peso del polímero, de óxido de etileno, del tipo que se ha descrito en la patente norteamericana No. 3.027.352, que se trata posteriormente con el objeto de quitar grupos inestables según se describe en la patente norteamericana 3.219.623, y que tiene un índice de fusión de 2.5.

30

385526



El polímero descrito anteriormente se extruye en fundente a 195°C, a través de una ranura que tiene un tamaño de 20.32 cms, del tipo "percha", con el empleo de un extrusor de 2.54 cms, y con un tornillo dosificador de canal poco profundo. La relación de largo a diámetro del cilindro del extrusor fue de 24:1. El material extruido se ag tira según una relación de estiramiento de 150:1, se pone en contacto con un rodillo de fundición rotatorio mantenido a unos 145°C, y a una distancia de aproximadamente 6.35 mm del labio de la matriz. La película producida de esta manera se enrolla y se encontró que tiene las siguientes propiedades: espesor 0.0012.7 cm., recuperación de un esfuerzo de 50%; 45%. Luego se recuece el polímero en el horno, en su estado carente de tensión, a 145°C durante 16 h., al cabo del período recocedor se quita del horno, se deja enfriar y se encontró que tiene las siguientes pro propiedades: grueso 0.00127 cm; recuperación de un alargamiento de 50%: 92%.

La película se estira en frío a 25°C hasta un 10% de su largo original y después se estira a 130°C hasta una extensión total de 100% de su largo original, y a con tinuación se termoendurece hasta un largo constante en un horno a 140°C, durante 2 minutos. Al cabo de este período, se quita del horno, se deja enfriar, y se encontró que tie ne la estructura microporosa de células abiertas, de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO XXI

30 Polietileno cristalino que tiene una densidad



de 0.96 y un índice de fusión de 0.7, se extruye en fundente a 195°C a través de una matriz anular con un diámetro de 10.16 cms, y con una abertura de 0.1016 cm. El tubo caliente así formado se expande 1.5 veces mediante una presión de aire interna y se enfrían mediante una corriente de aire que tropieza contra la película a partir de un anillo de aire situado alrededor y encima de la matriz. La extrusión se lleva a cabo con un extrusor que tiene una relación de largo a diámetro de 24:1 y con un tornillo dosificador de canal poco profundo. Se estira el material extruido hasta una relación de estiramiento de 100:1 y se dejapasar este material a través de una serie de rodillos que aplastan el tubo. Después de su enrollamiento, se recuece la película en el horno en un estado carente de tensión, a 115°C durante 16 horas.

Después de sacar del horno, se deja enfriar la película y se estira con una relación de extensión de 0.30, por 50% de su largo original, conduciéndose el estiramiento en frío a 25°C y el estiramiento en caliente a 115°C, y luego se termoendurece en el horno con un largo constante durante 5 minutos a 120°C, después de lo cual se encuentra que posee la estructura microporosa de células abiertas de acuerdo con la presente invención.

Los principios fundamentales, las formas de realización preferidas y los modos de operación de la presente invención, se han especificado en la descripción anterior, sin embargo, el invento que se trata de proteger mediante la presente, no debe ser interpretado como estando limitado a las formas particulares anunciadas, toda vez que estas deben ser consideradas más bien como ilustrativas y

385526



no como restrictivas. Los expertos en la materia pueden introducir variaciones y cambios en esta invención, sin que salgan de su espíritu.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 13 de Noviembre de 1969, bajo el Nº 876.511 y el 28 de Octubre de 1970, bajo el Nº 84.712, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

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

1.- Un procedimiento para producir una película polimérica microporosa de células abiertas caracterizada por tener una densidad volumétrica reducida en comparación con  
20 la densidad volumétrica de las películas poliméricas correspondientes que carecen de estructura de células abiertas, una cristalinidad más de 30%, aproximadamente, un tamaño de los poros menor de 5.000 Angstrom, un flujo de nitrógeno superior a 35.4, aproximadamente, un área de superficie  
25 cuando menos igual a 30 m<sup>2</sup> por gramo y un alargamiento hasta la rotura de 50 a 150%, procedimiento que comprende: estirar en frío una película elástica, cristalina no porosa, hasta que se formen regiones superficiales porosas perpendiculares a la dirección de estiramiento, cuya película elástica no porosa tiene una cristalinidad arriba de 20%, aproxima-

30

29.3.73

*ME*



damente, y una recuperación elástica desde un esfuerzo de 50%, de cuando menos un 40%, a una temperatura de 25°C, estirar en caliente la película resultante, estirada en frío, hasta formarse espacios de poros que se alargan paralelamente a la dirección de estiramiento, y después calentar la película microporosa resultante bajo tensión.

2.- Un procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación 1, en el cual la película polimérica tiene una densidad volumétrica de 50 a 75% de la densidad volumétrica de películas de polímero correspondiente que carecen de una estructura de células abiertas, un flujo de nitrógeno de 40 a 300, aproximadamente, y un área superficial de 40 a 200 m<sup>2</sup> por gramo.

3.- Un procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación 2, en el cual el estiramiento en frío y el estiramiento en caliente se conducen con una relación de extensión entre 0.10:1 y 0.99:1, aproximadamente, y en el cual se selecciona el polímero del grupo que consta de poliolefinas poliacetales, poliamidas, poliésteres, sulfuros de polialquileno y óxidos de poliarileno.

4.- Un procedimiento para producir una película polimérica microporosa de células abiertas, en particular una película de polipropileno, caracterizada por tener una densidad volumétrica reducida en comparación con la densidad volumétrica de las películas de polímeros correspondientes que carecen de estructura de células abiertas, con una cristalinidad superior a un 30%, un tamaño de sus poros menor de 5.000 Angstrom, un flujo de nitrógeno mayor de 35.4 y un alargamiento hasta la rotura de 50 a 150%<sub>m</sub>, que comprende: estirar en frío a una temperatura entre 10°C y 70°C, una pe-

385526

-2



lícula de polipropileno, elástica, cristalina y no porosa, a fin de desarrollar regiones superficiales porosas perpendiculares a la dirección de estiramiento, cuya película de polipropileno elástica tiene una cristalinidad inicial de cuando menos 30% y una recuperación elástica inicial desde un esfuerzo de 50%, equivalente a un 50% como mínimo, a 25°C, estirar en caliente la película estirada en frío, sin relajar resultante, a una temperatura comprendida entre 130°C y 150°C, hasta un estiramiento total de 10 a 300% del largo original de la película elástica y con una relación de extensión entre 0.50:1 y 0.97:1, para desarrollar espacios de poros alargados y paralelos a la dirección de estiramiento, conduciéndose el estiramiento en frío y en caliente en la misma dirección de estiramiento, y luego calentar la película microporosa resultante, con un largo substancialmente constante y a una temperatura comprendida entre unos 130 y 160°C.

5.- Un procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación 4, en el cual el polipropileno tiene un peso molecular de 200.000 a 500.000, y un índice del fundente de 0.5 a 30, aproximadamente, y en el cual se somete la película a un estiramiento total de 50 a 150% de su largo original y bajo una relación de extensión entre 0.60:1 y 0.95:1.

6.- Un procedimiento de conformidad con lo definido en la reivindicación 5, en el cual la película de polipropileno resultante tiene una densidad volumétrica de 58 a 70%<sub>m</sub>, aproximadamente, que la película de polipropileno correspondiente, carente de una estructura a base de células abiertas, un flujo de nitrógeno entre 50 y 200 y



un área superficial comprendida entre 30 y 110 m<sup>2</sup> por gramo.

7.- Un procedimiento para producir una película polimérica microporosa de células 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 cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

2 ABR. 1973

Madrid,

P.A.

385526

HOJA DE LEYENDAS

-2 A



Figura 2 -

P Dirección de extrusión (dirección de estiramiento  
sunsiguiente)

Figura 3 -

Q Dirección de estiramiento

Figura 4 -

R Dirección de estiramiento

Figura 5 -

S Dirección de estiramiento

Figura 6 -

T Dirección de estiramiento

Figura 7 -

U Dirección de estiramiento

Figura 8 -

V Relación de extensión (% de estirado en caliente / % de  
estirado total)

W Flujo de nitrógeno x 10<sup>3</sup> (moles-gramo/cm<sup>2</sup> min)

Y Condiciones de termoendurecimiento

Z Efecto de la relación de extensión y de las condiciones de  
termoendurecimiento sobre la velocidad del flujo de ni-  
trógeno a través de películas microporosas de polipropi-  
leno

Fig: 1

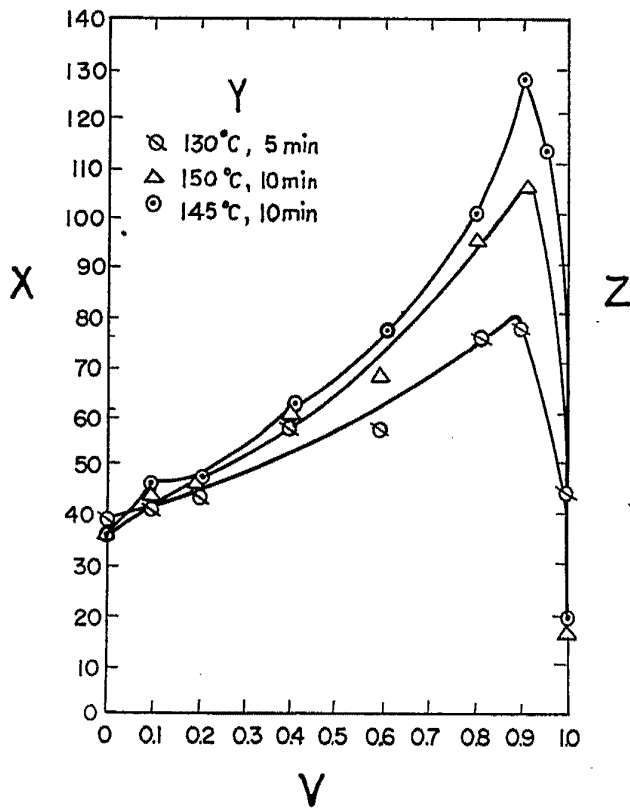
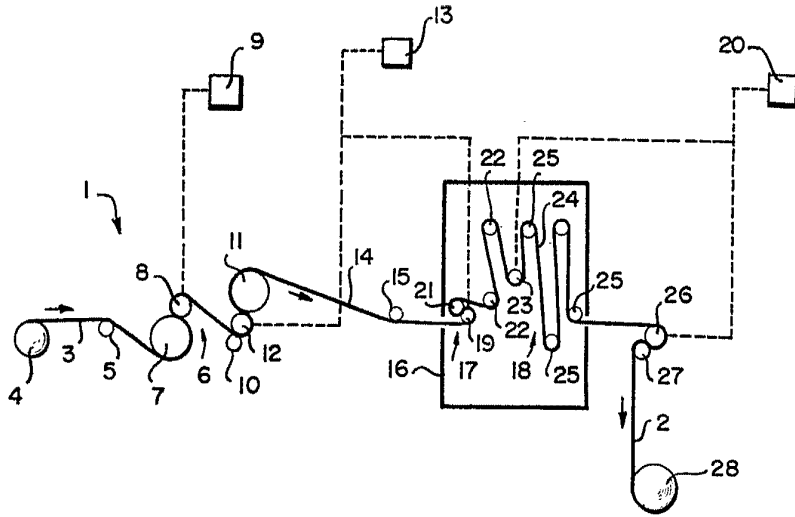


Fig: 8

*Albert...*  
For Patent

*W.D.*

Fig. 3

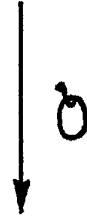
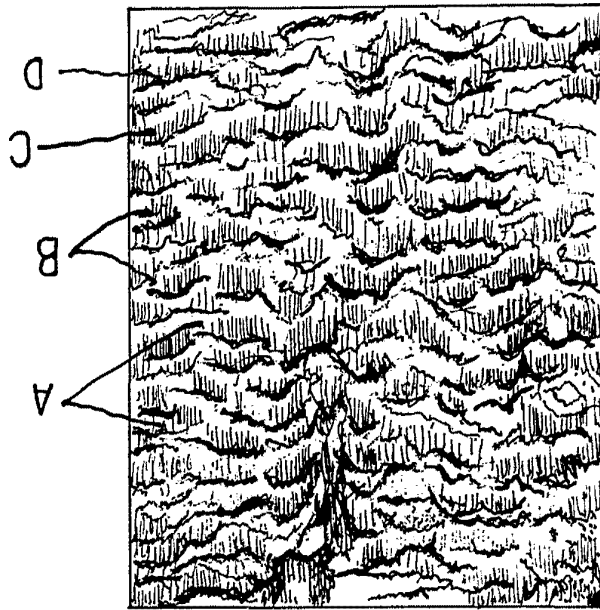
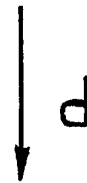


Fig. 2



R  
↑



A  
B  
C  
D

Fig: 4

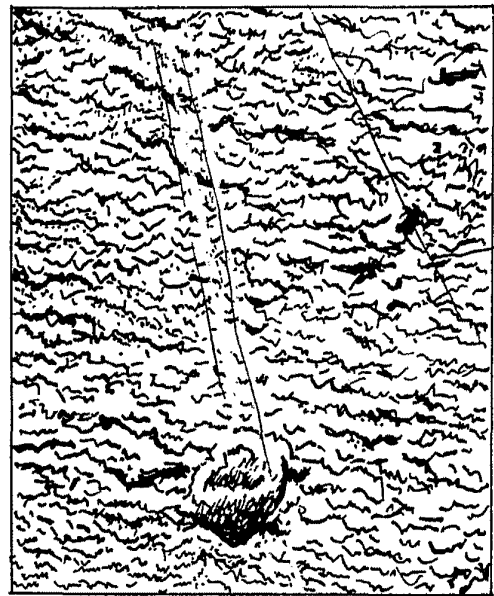
S  
↑



A  
B  
C  
D

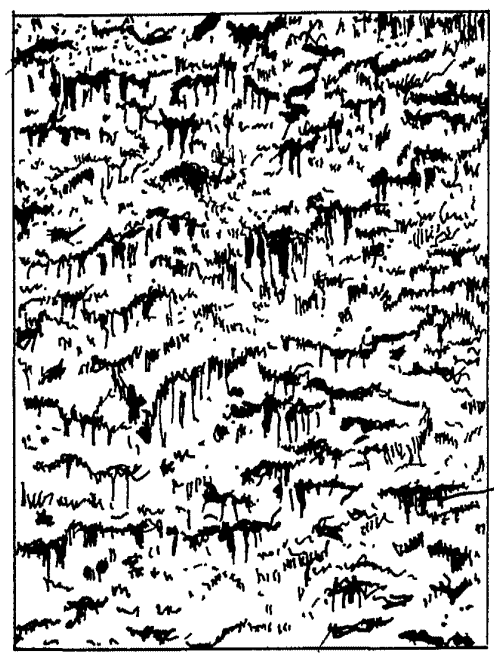
Fig: 5

Alberto de Elcano  
Inventor



T ↑

Fig: 6



U ↑

Fig: 7

*Handwritten signature*