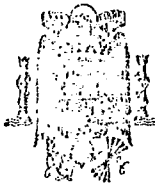


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

11	NUMERO	453.124
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	22-4-1977

16 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D01D, D01F, A61M	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA FIBRA HUECA MICROPOROSA		
71 SOLICITANTE (S)		
CORDIS DOW CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
999 Brickell Avenue - Miami - Florida - ESTADOS UNIDOS		
72 INVENTOR (ES)		
Robert Dennis Mahoney y Stephen Edward Schneider, de nacionalidad estadounidense, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
El mismo solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

UNE A. 4 MOD. 3108

UTILISESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

1 Esta invención se refiere a fibras huecas microporo-
sas, normalmente hidrófobas, con elevados valores de la per-
meabilidad a los gases y que pueden ser preparadas a partir
5 de un polímero resistente, inerte, barato y fácilmente pro-
cesable, es decir, a partir de polietileno. Esta invención
también se refiere a un procedimiento flexible y práctico
para la fabricación de dichas fibras. Las fibras huecas son
especialmente útiles como membranas separadoras en los lla-
mados pulmones artificiales u oxigenadores.

10 Las ventajas de las fibras huecas permeables como
membranas separadoras son ahora muy conocidas. Por ejemplo,
las grandes áreas de membrana por unidad de volumen de dis-
positivo conseguidas con esta configuración membranosa son
de especial importancia para reducir al mínimo los requisi-
15 tos de sangre de cebado para dispositivos como los llamados
riñón artificial o pulmón artificial. Además, se consigue
una simplificación con respecto a los dispositivos de membra-
na plana ya que las fibras huecas, debido a su forma trans-
versal, son esencialmente autoportantes y no se aplastan ba-
20 jo las presiones transmembranosas requeridas para procesos
como la ósmosis inversa del agua de mar.

 El polietileno es un material especialmente atracti-
vo para la manufactura de fibras huecas debido a que es bara-
to, relativamente inerte, no tóxico, fácilmente procesado y
25 resistente. Cabe esperar que las fibras huecas de polietile-
no carezcan de la hidrofiliidad característica de los tipos
de membranas que han sido más ampliamente usados; es decir,
en procesos como la recuperación del agua de la salmueras
por ósmosis inversa. Sin embargo, la hidrofiliidad no es esen-
30 cial para las separaciones por permeabilidad, tales como la

1 separación de gases disueltos de soluciones acuosas o no
 acuosas o la ultrafiltración de soluciones orgánicas que
 contienen moléculas de soluto relativamente grandes.

5 El único procedimiento que conocen los solicitantes
 de fabricación de fibras huecas de poliolefina es el descri-
 to en la patente estadounidense 3.423.491, que describe la
 preparación de fibras huecas permosselectivas mediante hila-
 tura por fusión de una mezcla de un polímero termoplástico
 y un plastificante, enfriamiento y lixiviación del plasti-
10 ficante. Los siguientes plastificantes, descritos como li-
 xiviables con alcoholes o aromáticos, se citan como adecua-
 dos para la fabricación de fibras huecas semipermeables a
 partir de poliolefinas: ftalato de dioctilo, cera de polieti-
 leno, tetrahidronaftaleno y bifenilos clorados.

15 Se deduce de los datos incluidos en la patente esta-
 dounidense 3.423.491 (para las fibras de triacetato de ce-
 lulosa) que las estructuras membranosas obtenidas por el
 procedimiento descrito son mucho más "rígidas" de lo nece-
 sario para los tipos de separaciones para las que parecen
20 más adecuadas las fibras huecas poliolefínicas. Parece pre-
 ferible una estructura microporosa, donde la selectividad
 es fundamentalmente el resultado del tamaño de los poros
 más que de la naturaleza química del material de la membrana.

25 La patente estadounidense 3.745.202 se refiere a la
 preparación de fibras huecas porosas con una capa externa
 semipermeable o "piel". Una mezcla de un éster o éter celu-
 lósico con un plastificante se hila por fusión y la fibra
 hueca fundida resultante se estira, se gelifica por enfria-
 miento y se somete a lixiviación para eliminar el plastifi-
30 cante. En esta fase, se afirma que la estructura de la fibra

1 presenta una porosidad gradual pero carece de la piel exter-
na necesaria para que sea selectiva. Después de un trata-
miento posterior con agua caliente, se afirma que las fi-
bras son más cristalinas y más permeables pero requieren un
5 nuevo tratamiento para ser selectivas.

La patente estadounidense 3.093.612 (corregida a
3.092.612) se refiere a composiciones de poliolefinas/ésteres
alcoxialquílicos que son adecuadas para la preparación
de filamentos poliolefinicos sólidos que contienen "pequeños
10 poros" que no son contiguos. Una mezcla de poliolefina/éster
se calienta para formar una solución, se fuerza a través de
una hilera, se solidifica por enfriamiento y se sumerge en
un baño de lavado, tal como isopropanol. La fibra resultan-
te se seca al aire y después se estira para conseguir un gra-
15 do máximo de orientación. Se afirma que la mayor parte del
disolvente (éster) es eliminada durante la coagulación de
la fibra y el resto (excepto una cantidad residual) por la -
vado.

Las fibras huecas de esta invención presentan permea-
20 bilidades a los gases de hasta un orden de magnitud mayores
que las fibras huecas del mismo tamaño y composición que se
fabrican siguiendo las enseñanzas de la técnica anterior.
Además, las fibras huecas microporosas oleófilas, cuando sus
poros están mojados, son útiles como membranas separadoras
25 en ultrafiltros y dializadores. La permeabilidad de las fi-
bras puede ser controlada simplemente mediante la elección
adecuada del medio lixiviador y del tiempo de contacto.

Ahora se ha descubierto que pueden prepararse fibras
huecas microporosas, normalmente hidrófobas, por hilatura de
30 una solución homogénea de polietileno y un éster alcoxialquí-

1 lico en forma de fibra hueca, gelificación de las fibras
que se forman, estirado de las fibras en un estado de gel
solidificado y después contacto de las fibras estiradas con
5 un medio eliminador del éster líquido y separación de por
lo menos una proporción mayoritaria del éster. Los poros de
las fibras resultantes son contiguos entre las superficies
interna y externa de la fibra, son de un tamaño adecuado pa-
ra aplicaciones tales como oxigenación de la sangre, ultra-
filtración, diálisis, etc. Las fibras presentan unas permea-
10 bilidades al O_2 de 2×10^{-5} a 1×10^{-2} cc/cm².seg.cm. Hg de caída de
presión a través de la membrana, aproximadamente.

También se ha descubierto que pueden emplearse otros
tipos de ésteres que forman fundidos homogéneos con el poli-
etileno, en lugar de los ésteres alcoxiálqulicos antes ci-
15 tados.

Más exactamente, la fibra y el procedimiento de esta
invención pueden ser definidos como sigue:

Una fibra hueca microporosa en la que la microporosi-
dad es contigua, la permeabilidad al oxígeno gaseoso es como
20 mínimo de 2×10^{-5} cc (CN)/cm².seg.cm Hg de caída de presión
a través de la membrana y la fibra está constituida esencial-
mente por polietileno.

Un procedimiento para la preparación de una fibra hue-
ca de acuerdo con la realización 1 consiste en:

- 25 (a) calentar una mezcla de polietileno/éster a una temperatu-
ra a la cual sea un líquido homogéneo pero por debajo de
su temperatura de ebullición o de descomposición y ex-
truir la a través de una hilera en forma de fibra hueca,
30 (b) enfriar el extruido a medida que sale para solidificarlo
mientras se mantiene sobre la fibra en formación una ten

1

si3n suficiente para conseguir una relaci3n de estiraje de 1,0/1 a 40/1,

5

(c) a una temperatura superior al punto de fusi3n del 3ster pero por lo menos 10° por debajo del punto de turbidez de dicho l3quido homog3neo, someter la fibra solidificada a una operaci3n de estirado posterior a la hilatura, bajo una tensi3n suficiente para conseguir una relaci3n de estiraje global de 1,5/1 a 800/1,

10

(d) poner en contacto la fibra estirada despu3s de la hilatura con un medio l3quido eliminador del 3ster, a una temperatura intermedia entre el punto de congelaci3n del medio y el punto de fluidez del polietileno, hasta que se separa de la fibra por lo menos una proporci3n mayoritaria del 3ster o de la mezcla de 3steres.

15

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

20

Los polietilenos adecuados para la puesta en pr3ctica de esta invenci3n son los constitu3dos esencialmente por unidades formadas por polimerizaci3n de etileno. Es preferible no incluir unidades polim3ricas derivadas de otros mon3meros pero pueden estar presentes en cantidades minoritarias de manera que no se pierda el car3cter esencial del polietileno. Estas cantidades generalmente no pasar3n de alrededor del 15 % en peso y convenientemente son inferiores a alrededor del 10 % del peso del polietileno. En general, esta fibra contiene como m3nimo alrededor de 85 % en peso de polietileno. Preferiblemente, las fibras contienen como m3nimo alrededor del 90 % en peso de polietileno.

25

30

De preferencia, cualquier unidad no etil3nica presente deriva de mon3meros olef3nicos. Tambi3n se prefiere que cualquier unidad no etil3nica sea incorporada en forma de uno o

1 más componentes de un copolímero con etileno. Sin embargo,
pueden incorporarse, por técnicas conocidas como mezcla en
estado fundido o mezcla en solución, homopolímeros o copo-
limeros discretos que sean compatibles con el polietileno.
5 Naturalmente, esto es con la condición de que el material
incorporado sea retenido en la fibra microporosa acabada co-
mo parte de una microestructura esencialmente homogénea,
es decir, que no se produzca una separación de fases o una
pérdida de dicho material durante la transformación poste-
rior a la hilatura.
10

Debe observarse que las fibras huecas de esta inven-
ción pueden contener unas cantidades residuales de ésteres
que no sean tan elevadas que produzcan una pérdida de su ca-
rácter polietilénico esencial. Preferiblemente, el procedi-
miento de esta invención se lleva a cabo de tal manera que
15 las fibras resultantes contengan 5 % en peso o menos del
éster.

Los polietilenos adecuados son los más ramificados
y menos regulares, es decir, los llamados polietilenos "de
20 baja densidad", así como los polietilenos más lineales y
más cristalinos de los tipos Ziegler y Phillips comúnmente
denominados polietilenos "de alta densidad".

Los parámetros como linealidad, cristalinidad, peso
molecular promedio y distribución de pesos moleculares son
25 significativos en gran parte hasta el punto en que son de-
terminantes de propiedades como resistencia a la tracción,
flexibilidad, solubilidad y puntos de fusión (o fluidez).
Los conocimientos que ya se tenían sobre estos tipos de de-
pendencias constituyen una buena guía en la selección o dise-
ño de una composición de polietileno a partir de la cual pre-
30

1 parar fibras huecas con propiedades (distintas de la porosi-
dad) adecuadas para una aplicación particular. Además, las
aplicaciones para las que son más adecuadas las fibras de
un polietileno dado pueden ser comprobadas fácilmente me-
5 diante una combinación de ensayos de evaluación de fibras
habituales (resistencia a la tracción por denier, por ejem-
plo) y los procesos de determinación de la permeabilidad
descritos en los ejemplos de esta invención.

10 Los monómeros adecuados copolimerizables con el eti-
leno son ilustrados por las olefinas, estireno, vinilpiridi-
nas, butadieno, acetileno, ciclopentadieno, acrilonitrilo,
cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, alcohol alílico,
éter dialílico, anhídrido maleico, tetrafluoretileno, monóxido
15 de divinilbenceno, N-vinilpirrolidona, éter vinilisobutí-
lico, acetato de vinilo, vinil-dimetil-boro, ciclohexeno,
fenilpenteniltioéter, N-metil-N-butenil-anilina, ácido esti-
rensulfónico y α μ '-dicloro-p-xileno.

20 Son ilustrativas de los olefinas copolimerizables con
etileno adecuadas el propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-pen-
teno, 4-metilpenteno-1, 2-buteno, 2-penteno, 2-metilbuteno-1,
2-metilbuteno-2, 3-etilbuteno-1, 1-hexeno, 2-hexeno, 1-hepte-
no, 1-octeno, 1-trideceno, 1-hexadeceno y 3-etiloctadeceno.
Los polímeros de olefinas que contienen hasta 20 átomos de
25 carbono y los métodos para su preparación están descritos
en numerosas publicaciones, incluida una extensa bibliografía
de patentes. También podemos hacer referencia a compendios,
como la Encyclopedia of Polymer Science and Technology; In-
terscience, 1968, volumen 9.

30 Los tipos adecuados de polímeros no olefínicos que
pueden ser incorporados en cantidades minoritarias están

1 ilustrados por los homopolímeros y copolímeros de los monó-
 meros no olefínicos antes citados y por los nylones, poliés-
 teres, poliuretanos, óxidos de polialquileno, polialquilen-
5 iminas, poliimidadas, resinas de urea/formaldehído, fenólicos,
 etc. Preferiblemente, estos polímeros son termoplásticos o
 ligeramente reticulados. En cualquier caso, se emplean sola-
 mente en cantidades que sean miscibles con los fundidos de
 los polietilenos con los que han de ser mezclados, indepen-
10 dientemente de la presencia de cualquier éster. Cuanto más
 polar sea un polímero del tipo anterior, menor tiende a ser
 su solubilidad en un polietileno fundido. Esta última tenden-
 cia puede ser superada hasta un grado limitado por copolime-
 rización de cantidades minoritarias de monómeros insaturados
 que contienen grupos polares con el etileno empleado. Es de-
15 cir, los copolímeros resultantes serán algo más compatibles
 con los polímeros polares. En general, los polímeros más po-
 lares no son incorporados en cantidades superiores aproxima-
 damente al 10 % en peso y preferiblemente constituyen del
 0 al 5 % en peso del material en las fibras producidas por
20 el procedimiento de esta invención.

 Los ésteres adecuados para la práctica de esta inven-
 ción son cualesquiera monoésteres o diésteres, como los defi-
 nidos anteriormente, capaces de formar fundidos homogéneos
 por lo menos con un polietileno como el definido anterior-
25 mente.

 En la patente estadounidense 3.092.612 se describen
 varios ésteres alcoialquílicos de ácidos monocarboxílicos
 alifáticos que forman fundidos homogéneos con el polietile-
 no (y con otras poliolefinas). Estos ésteres están represen-
30 tados en la patente por la fórmula $R-COO-R'-O-R'$, donde R es

1 una cadena hidrocarbonada alifática que contiene de 1 a 32
átomos de carbono y R' es una cadena hidrocarbonada alifáti-
ca saturada, de 1 a 8 átomos de carbono. Sin embargo, la
fórmula definitoria aquí utilizada, $R^1-(COO-R^2)_n$, abarca no
5 solamente los grupos alcoxialquilos sino también los grupos
 R^2 alcoxialquenoilo, alquenoiloxialquilo y alquenoiloxialque-
nilo. Además, también están incluidos los análogos de los
grupos anteriores donde el oxígeno se ha suprimido o se ha
sustituído por un átomo de azufre.

10 También son adecuados los diésteres de ácidos dicar-
boxílicos alifáticos o heteroalifáticos, $R^1(COOR^2)_2$, donde
 R^1 y R^2 son los definidos anteriormente. Se prefieren los
ésteres donde R^1 es un radical hidrocarbilo de 5 átomos
de carbono como mínimo. También se prefiere que cada uno de
15 los grupos R^2 contenga como mínimo 4 átomos de carbono, es-
pecialmente cuando R^1 contiene menos de 5 átomos de carbono.

Análogamente, son adecuados los monoésteres y diésteres
definidos anteriormente donde R^1 es un radical hidrocarbilo
monovalente o divalente constituido por anillos carbocíclic-
cos o conteniendo dichos anillos. Necesariamente R^1 en estos
20 ésteres que comprenden un anillo aromático debe contener co-
mo mínimo 6 átomos de carbono (por lo menos un anillo bencé-
nico). Sin embargo, además R^1 en estos últimos ésteres puede
contener uno o más radicales alifáticos, todos ellos opcio-
25 nalmente interrumpidos por un enlace -O- o -S- y con un núme-
ro total de 1 a 26 átomos de carbono. El grupo o grupos éster
(-COO-O-R²) puede estar unido a átomos de carbono alifáticos
o carbocíclicos en R^1 .

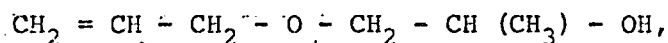
30 Los grupos R^1 específicos ilustrativos están inclu-
dos en los radicales acil (R-CO-) de los ésteres monocarboxí-

1 licos citados en la patente estadounidense 3.092.612, entre
los que se encuentran los derivados de los ácidos insatura-
dos, como acrílico, crótónico, isocrotónico, oleico, erúci-
co y elaídico. Otros grupos específicos R^1 ilustrativos,
5 que pueden ser introducidos en los ésteres de la fórmula
anterior por esterificación de varios alcoholes, constituyen
el grupo R^1 en los siguientes ácidos monocarboxílicos y di-
carboxílicos de fórmula $R^1(COOH)_n$, donde n es 1 o 2: ácido
propiónico, ácido benzoico, los ácidos cinámicos isoméricos,
10 ácido 2-decalincarboxílico, ácido fenilacético, ácido hexaco-
sanoico, los ácidos toluicos, ácido 4-t-butilbenzoico, los
ácidos bifenilcarboxílicos, los ácidos naftoicos, ácido ci-
clobutanocarboxílico, los ácidos octadecatrienoicos, ácido
abiético, ácido 9- o 10-feniloctadecanoico, ácido 3,7,11-tri-
15 metildodeca-2,4,11-trienoico, ácido crisantémico, ácido pros-
tanoico, ácidos naftalenpropiónicos, ácido pimárico y ácido
difenilacético; ácidos ftálico, isoftálico y tereftálico,
los ácidos ciclopropanodicarboxílicos, ácido 2,4-ciclohexa-
dien-1,2-dicarboxílico, ácido malónico, ácido decanodioico,
20 ácido epitruxílico, ácido isocanfórico, ácido fumárico, áci-
do cinamilidenmalónico, ácido cetilmalónico, ácido mucónico,
los ácidos naftalendicarboxílicos, ácido norcanfanodicarbo-
xílico, ácido 2-fenilpentanodioico, ácido rocélico, ácido
1-fenil-1,4-tetralindicarboxílico, ácido acetilendicarboxí-
25 lico y ácido 1,2-difenoxietano-p,p'-dicarboxílico.

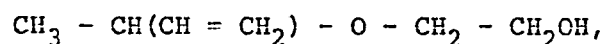
Los ésteres alcanólicos ilustrativos específicos ade-
cuados para la práctica de esta invención son los correspon-
dientes monoésteres o diésteres de los ácidos anteriores con
cualquiera de los siguientes monohidroxialcanos: etanol, iso-
30 propanol, t-butanol, neopentanol, 2,3-dimetilbutanol-1, pen-

1 tametiletanol, n-heptanol, 2-etilhexanol-1, alcohol caprílico, alcohol laurílico, pentadecanol-1 y alcohol cerílico.

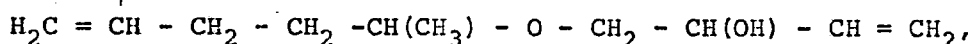
Los grupos $-OR^2$ ilustrativos específicos, donde R^2 es un radical alquenoxialquilo, alcoxialquenoilo o alquenoxialquenoilo, pueden derivar de los siguientes alcoholes, que pueden prepararse como se indica y hacerse reaccionar con un anhídrido, $R^1CO-O-CO-R^1$ o cloruro de acetilo, R^1CO-Cl , para producir los correspondientes ésteres ilustrativos $R^1-CO-O-R^2$:



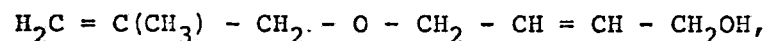
10 por reacción de cloruro de alilo con la sal monosódica de propilenglicol;



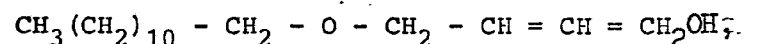
por aducción de metilvinilcarbinol con óxido de etileno;



15 por aducción de 5-hexen-2-ol con monóxido de butadieno;



por reacción de cloruro de metalilo con la sal monopotásica de 2-buten-1,4-diol y

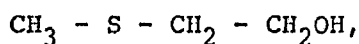


20 por reacción de yoduro de laurilo con la sal monosódica de 2-buten-1,4-diol.

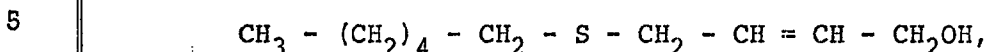
Se conoce una gran variedad de alcoholes acíclicos insaturados. Son ilustrativos de los grupos $-OR^2$, donde R^2 es un radical alquenoilo o alcadienoilo de 3 a 20 átomos de carbono, los grupos derivables de los siguientes alcoholes por procesos de esterificación habituales: alcohol alílico, alcohol crofílico, 4-penten-1-ol, metilvinilcarbinol, 5-hexen-2-ol, geraniol y alcohol oleílico.

30 Son ilustrativos de los grupos $-OR^2$ donde la cadena principal en el radical $-R^2$ está interrumpida por un radical

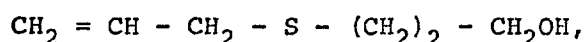
1 -S-, los derivables de los siguientes alcoholes, que pueden ser preparados en la forma que se indica:



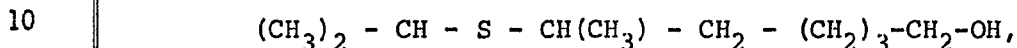
por aducción de metilmercaptano con óxido de etileno;



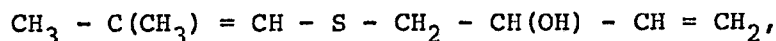
por reacción de hexilmercapturo sódico con $\text{Br-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$;



por reacción de cloruro de alilo con la sal sódica de α -hidroxipropilmercaptano;



por adición de isopropilmercaptano a 6-hepten-1-ol en presencia de azufre y ausencia de peróxidos;



15 por aducción de isobutenilmercaptano y monóxido de butadieno y



por reacción de isobutenilmercapturo sódico con $\text{Br-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$.

20 Los ésteres preferidos (o mezclas de ésteres) para la práctica de esta invención son los definidos anteriormente que:

- 25 a. forman fundidos homogéneos con un polietileno a una temperatura inferior a 250°C, cuando se mezclan con el polímero por lo menos en una relación ponderal comprendida dentro de los límites establecidos de 20/80 a 80/20 y/o
- 30 b. son líquidos a las temperaturas ambiente habituales y/o
- c. son fácilmente solubles en un líquido de punto de ebullición relativamente bajo o miscible con agua, que sea mal disolvente o no disolvente del polietileno y/o
- d. se preparan fácilmente o son productos comerciales.

1 Los ésteres alcoxialquílicos como por ejemplo los des-
critos en la patente estadounidense 3.092.612 presentan to-
das las ventajas a-d descritas y, por consiguiente, consti-
tuyen un grupo preferido de ésteres. Dentro de este grupo,
5 se prefieren el laurato de butoxietilo y el oleato de buto-
xietilo, especialmente este último.

 Análogamente, los ésteres dialquílicos de los ácidos
dicarboxílicos aromáticos constituyen otro grupo preferido
de ésteres. Son ésteres especialmente preferidos de este
10 tipo los ftalatos de dialquilo como, por ejemplo, ftalato
de dicaprilo, ftalato de di(2-etilhexilo) ("ftalato de
dioctilo"), ftalato de di(2-etilbutilo) ("ftalato de dihe-
xilo"), ftalato de diisobutilo, ftalato de diisodécilo y
ftalato de di(n-octilo, n-decilo), todos los cuales presen-
15 tan las ventajas a-d antes citadas.

Las relaciones ponderales de polietileno/éster adecua-
das están comprendidas entre 20:80 y 80:20. En general, la
permeabilidad de la membrana disminuirá y la selectividad
aumentará a medida que aumenta la proporción de polímero
20 en la solución de hilatura. El primer efecto es especialmen-
te evidente para los procesos que requieren la separación
de gases de líquidos como en el caso si los gases se intro-
ducen en los líquidos o se separan de ellos. En general,
25 la viscosidad de la solución de hilatura y la resistencia
de las fibras producidas aumentarán a medida que aumenta
la proporción de polímero.

 La combinación ideal de propiedades de una fibra de-
pende naturalmente del uso a que se destinan. Sin embargo,
30 desde los puntos de vista de facilidad de preparación de la
fibra y de obtención de un buen compromiso de propiedades

1 se prefieren unas proporciones de 30 a 70 % en peso de polí-
mero en la mezcla de polímero/éster.

Método de mezcla del polímero y los ésteres.

5 El polímero y el o los ésteres pueden ser mezclados
por métodos convencionales. Las partículas o hebras de polí-
mero pueden ser mezcladas en seco con los ésteres líquidos
o en partículas, calentando para formar una solución o una
suspensión fluída y después agitando o co-extruyendo a tra-
vés de una extruidora de pistón o husillo caliente. Un mé-
todo especialmente eficaz para mezclar, distinto de la mez-
10 cla in situ, consiste en preparar una premezcla en forma
fundida, resolidificar, triturar y después fundir de nuevo
y extruir a través de una hilera para fibras huecas.

15 Las temperaturas de hilatura adecuadas varían entre
la temperatura más baja a la cual la mezcla de polímero/és-
ter es un líquido homogéneo y la temperatura más baja a la
cual la mezcla hierve o se descompone. En general, se pre-
fieren unas temperaturas como mínimo 10° por encima del pun-
to de turbidez de la solución y como mínimo 10° por debajo
de la temperatura a la cual puede producirse una velocidad
20 sustancial de evaporación o de descomposición. Las conside-
raciones tales como la dependencia entre la viscosidad y la
temperatura y la dependencia entre la viscosidad y el compor-
tamiento de la solución durante la hilatura y después de sa-
lir de la hilera son familiares para los expertos en el cam-
25 po de la hilatura de fibras y no serán tratadas aquí. La
temperatura óptima de hilatura para cualquier mezcla parti-
cular puede ser determinada empíricamente y esto se consigue
fácilmente llevando a cabo un número relativamente pequeño
de extrusiones experimentales con una hilera de laboratorio
30 de un sólo orificio.

1 En algún caso, la temperatura de hilatura mínima uti-
lizable puede estar determinada por la presión de trabajo
segura del equipo utilizado para forzar la solución de polí-
mero a través de la hilera a la velocidad deseada. Es decir,
5 la viscosidad de la mezcla debe ser suficientemente baja
para conseguir una velocidad adecuada de hilatura bajo una
carga de presión igual o inferior a la presión máxima de se-
guridad de trabajo del pistón, bomba o husillo empleados.
Para aumentar o disminuir la viscosidad también pueden rea-
10 lizarse ajustes en la proporción o en la composición del po-
límero en la mezcla.

 Las temperaturas de hilatura comprendidas entre 100
y 250°C resultan habitualmente adecuadas para las mezclas
(soluciones) de polietileno/éster empleadas en este proce-
15 dimiento. Sin embargo, se prefieren unas temperaturas de
180 a 220°.

Enfriamiento y estirado inicial

 El estirado inicial se realiza hasta una relación
de 1,0:1 a 40:1 mientras el extruido está siendo enfriado
20 y gelificado. La estructura de la fibra debe ser "fijada",
es decir, solidificada o gelificada como una interdispersión
de dos fases discretas (polímero y éster o ésteres) antes de
realizar el estirado post-hilatura. Por lo tanto, es conve-
niente arrollar en un carrete o bobina la madeja de fibra a
25 medida que es retirada de la hilera, o manejada de alguna
otra forma, de manera que la tensión ejercida durante el es-
tirado subsiguiente no sea transmitida a las porciones de
fibra todavía no gelificadas, adyacentes al orificio u ori-
ficios de la hilera. Como normalmente se ejerce cierta ten-
30 sión durante el arrollamiento en un carrete, habitualmente

1 es difícil evitar cierto estirado, del orden de 1,01 a 1,1:1
por ejemplo, durante el enfriamiento y recogida de las fi-
bras recién formadas. También es difícil construir hileras
con las pequeñas dimensiones requeridas para la producción
5 de fibras de paredes delgadas a relaciones de estiraje más
bajas y, por lo tanto, frecuentemente son necesarias unas
relaciones globales relativamente altas. La consecución de
relaciones globales más altas es una operación mucho más
práctica que puede ser efectuada en dos fases. Afortunada-
mente, el estirado inicial puede llegar a ser alrededor de
10 40/1 sin reducir notablemente los efectos beneficiosos al-
canzados durante el estiraje subsiguiente sobre la micropo-
rosidad. Se ha encontrado que se obtiene una estructura sus-
tancialmente más permeable si las dimensiones finales de la
15 fibra no son alcanzadas mientras la fibra está siendo enfria-
da y solidificada.

El enfriamiento puede realizarse poniendo en contacto
las fibras recién formadas con un fluido frío, por ejemplo
un gas o un líquido enfriador. Si se desea, puede conseguir-
se un control estrecho del perfil de temperaturas en la zo-
na de enfriamiento haciendo pasar un gas refrigerante a tra-
vés de un conducto que circunda a la madeja de fibra. Alter-
nativamente, la fibra puede ser arrollada o pasada a través
de una masa de líquido enfriador; opcionalmente en contracor-
riente. Cuando se emplea un baño refrigerante, puede ir o
25 no precedido por una corriente de gas, para enfriar o para
producir cualquier otro efecto deseado.

La longitud de la zona de enfriamiento y la tempera-
tura mínima dentro de ella dependerán de la temperatura de
30 solidificación de la solución polimérica y de la rapidez con

1 en el grado deseado (habitualmente a través de toda la estructura de la pared). El contacto con los medios refrigerantes gaseosos puede ser prolongado indefinidamente y solamente está limitado por consideraciones de eficacia.

5 Condiciones de estirado post-hilatura (EPH)

Las fibras sólidas enfriadas se estiran para llegar a una relación de estiraje global de 1,5:1 a 800:1 aproximadamente.

10 Generalmente se prefieren unas relaciones de estiraje globales de 10:1 a 500:1 aproximadamente en lugar de las relaciones más altas, ya que la etapa de EPH tiende a "cerrar" la estructura interna de la fibra a dichas relaciones de estiraje más altas. Sin embargo, algunas soluciones poliméricas, especialmente a bajo contenido de polímero, tienen
15 tendencia inicialmente a ser muy abiertas y puede ser esencial conseguir cierto efecto de "cierre" para alcanzar una resistencia adecuada y limitar el tamaño de los poros. Cuando han de emplearse relaciones globales más altas, es decir, alrededor de 500 a 800, habitualmente es conveniente utilizar un estirado inicial relativamente alto (hasta 40:1),
20 mientras en la mezcla de polímero y éster se está produciendo la separación de fases y la gelificación. La porosidad de la fibra final no depende mucho de la relación de estiraje inicial, lo que es importante fundamentalmente para conseguir una reducción adecuada del tamaño sin la reducción del grado de porosidad que resultaría si prácticamente todo el estirado se realizara en la etapa EPH, es decir, después de que el polímero y el éster (o los ésteres) están presentes como regiones de fases discretas. En general, la relación global para ambos estirajes no debe pasar de la reque-

25
30

1 rida para obtener un espesor final de la pared de solamen-
te unas 10 micras. Las fibras se mantienen o se calientan
a una temperatura superior al punto de fusión del éster o
de la mezcla de ésteres pero por lo menos 10° por debajo
5 del punto de turbidez de la solución de polímero/éster a
partir de la que se hilan las fibras.

Para el estirado post-hilatura se prefieren unas tem-
peraturas de 50 a 110°C en general, especialmente cuando la
mezcla de hilatura contiene sustancialmente menos de alre-
10 dedor del 40 % en peso del éster o ésteres. Por otra parte,
frecuentemente son satisfactorias las temperaturas ambien-
te (alrededor de 25-30°C) cuando se emplean ésteres o mez-
clas de ésteres normalmente líquidos, especialmente a nive-
les de ésteres superiores al 60 % en peso aproximadamente.
15 Las fibras EPH son arrolladas en carretes o bobinas bajo
una tensión suficiente (es decir, recogidas a una velocidad
suficiente) para llegar a la relación de estiraje global de-
seada. El calor que pueda ser necesario puede ser suminis-
trado mediante irradiación o por contacto con un medio de
20 calefacción, tal como un rodillo metálico caliente o un
fluido gaseoso o líquido caliente.

Si se emplea un medio de calefacción líquido, tam-
bién puede funcionar, en un método alternativo de operación,
como medio eliminador del éster. En este caso, el contacto
25 con el líquido se prolonga después del estirado, habitualmen-
te en ausencia sustancial de tensión. Esto puede hacerse,
por ejemplo, haciendo pasar las fibras a través del líqui-
do caliente bajo la tensión de estirado y después recogiendo-
las en un carrete, bobina o bastidor sumergido en el líquido.
30 La inmersión se prosigue hasta que se ha separado cualquier

1 proporción deseada del éster presente en las fibras, por
ejemplo por disolución y/o por escurrido. El éster o los
ésteres separados, como tales o en solución, se separan por
lavado o por la acción de la gravedad.

5 En la operación EPH, es esencial que las fibras se lle-
ven a la temperatura adecuada y se estiren antes de que la
proporción de éster que contienen descienda por debajo del
nivel requerido. Puede incluirse en la mezcla de hilatura
10 original un exceso del éster suficiente para compensar las
pérdidas producidas durante la fase inicial de la operación
EPH, es decir, antes de estirar. En este caso, puede ser ne-
cesaria una temperatura de hilatura algo más baja para alcan-
zar la viscosidad requerida en la hilatura. En general, se
prefiere que no se produzca ninguna pérdida sustancial de
15 éster antes de la etapa de lixiviación (separación del éster).

El calentamiento puede realizarse de la forma indica-
da o, preferiblemente, por otros medios. Por ejemplo, las fi-
bras sólidas enfriadas pueden calentarse por irradiación o
por contacto con un gas o líquido calientes a la temperatu-
20 ra de estirado seleccionada mientras están siendo sometidas
a la tensión de estiraje requerida, recogidas en un tambor
que no está sumergido en el medio de calefacción y después
colocadas o pasadas por un baño independiente para separar
el éster. Opcionalmente, las fibras sólidas pueden ser pre-
25 calentadas, por ejemplo por breve inmersión en un baño de
calefacción, antes de ser sometidas a la tensión de estiraje.

El medio de calefacción debe de ser un mal disolvente
y preferiblemente un no disolvente del polímero. Un medio
especialmente preferido de este último tipo para temperatu-
30 ras de estiraje de hasta 100°C es el agua.

1 Cualquier fluido no peligroso que no sea perjudicial-
mente reactivo o inestable y que no sea un buen disolvente
del polímero puede utilizarse como medio de calefacción,
5 como medio de estiraje o como ambas cosas a la vez. Este ti-
po de líquidos cuando son miscibles con el éster que se ha
de separar son los que se prefieren para la separación del
éster pero son menos convenientes como medios de calefac-
ción o estirado. La adecuación de un líquido dado como me-
10 dio puede ser determinada fácilmente mediante una prueba.
Asimismo, la bibliografía contiene una cantidad considerable
de información sobre las solubilidades de los polímeros eti-
lénicos en los disolventes comunes.

15 Las fibras no tienen que estar necesariamente en con-
tacto con ningún medio durante la calefacción y/o el estira-
do. Si se desea, la fibra puede ser calentada por
irradiación y estirada mientras pasa a través de una zona
evacuada o es recogida en dicha zona.

Separación del éster

20 El éster o los ésteres presentes en las fibras estira-
das se separan por disolución en el medio de separación del
éster o por separación como fase sólida o líquida que no es
miscible con el medio. Es preferible que el medio sea capaz
de disolver al éster pero debe ser un no disolvente del compo-
25 nente polimérico de las fibras, ya que la separación del és-
ter generalmente requiere un tiempo de contacto bastante pro-
longado.

30 Son ejemplos adecuados de medios de separación del
éster el agua, los alcoholes, las cetonas, la dimetilaceta-
mida, el tetracloruro de carbono, el cloruro de metileno y
el acetonitrilo. Para este fin se prefieren el cloruro de me-

1 tileno y el etanol. En general, puede emplearse para efectuar la separación del éster cualquier líquido no peligroso que no sea disolvente del polietileno ni inestable o perjudicialmente reactivo. La adecuación de cualquiera de estos líquidos para la separación de un éster particular puede determinarse fácilmente mediante una prueba.

5
10 Las temperaturas adecuadas para la operación de separación del éster oscilan entre inmediatamente por encima del punto de congelación del medio y unos 10° por debajo del punto de fluidez del polietileno. Se prefieren unas temperaturas de 20 a 50°C. En general no se emplearán temperaturas superiores a 50°C si las fibras han de ser sometidas a cualquier grado sustancial de tensión mientras está siendo separado el éster. Como cuestión práctica, habitualmente no se emplean temperaturas superiores al punto de ebullición normal del medio empleado (lo que requeriría presiones superiores a la atmosférica).

15
20 El contacto entre las fibras y el medio separador del éster debe ser continuado hasta que se ha separado por lo menos una proporción mayoritaria (superior al 50 %) del éster o de la mezcla de ésteres. Como la consecución de permeabilidades más elevadas en las fibras producidas depende de la reducción del contenido de éster a un nivel bajo, generalmente será conveniente separar la mayor cantidad de éster posible en un periodo de tiempo que resulte económico. Sin embargo, la velocidad de separación generalmente disminuye a medida que disminuye la concentración del éster en la fibra y, por lo tanto, frecuentemente es poco práctico llegar a una separación completa.

30 En general, la velocidad de separación del éster será

1 mayor a temperaturas más elevadas y este hecho puede ser
aprovechado cuando se utilizan medios separadores de punto
de ebullición más alto, como los alcoholes.

5 Opcionalmente, las fibras lixiviadas pueden dejarse
en contacto con el medio separador del éster hasta que los
microporos se han mojado o incluso se han llenado con el
medio. Cuando se hace esto con un medio miscible con agua,
como etanol, por ejemplo, el medio puede ser después despla-
zado con agua. Esto constituye un método conveniente median-
10 te el cual la membrana (fibra) normalmente hidrófoba puede
ser mojada en los poros y convertirse en adecuada para rea-
lizar procesos de separación por permeabilidad con solucio-
nes o suspensiones acuosas.

15 Habitualmente el éster será separado inmediatamente
después del estirado post-hilatura. Sin embargo, la separa-
ción del éster puede ser retrasada indefinidamente. Si el
contenido en éster de las fibras no lixiviadas no interfiere
con las operaciones de construcción, la separación del
éster puede ser incluso diferida hasta que se pone en ser-
20 vicio el dispositivo final que incorpora las fibras. Sin em-
bargo, frecuentemente es preferible completar la fabricación
del dispositivo, es decir, separar el éster, antes de sumi-
nistrar el dispositivo o de ponerlo en servicio.

EJEMPLOS

25 Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones especí-
ficas de la puesta en práctica de esta invención.

Procedimiento típico

Etapa 1

30 En una vasija agitada y calentada se forma una solu-
ción de polietileno y éster, se solidifica por enfriamiento

1 y se corta en trozos. La mezcla en partículas se coloca en
un tubo caliente, se funde y se extruye a pistón a través
de una hilera para fibras huecas, bombeando aire a través
5 del centro de la hilera para mantener la fibra en formación
continuamente hueca. La fibra naciente pasa por una zona
de refrigeración por aire de 8" (20 cm) y después, a la tem-
peratura ambiente, a través de un baño refrigerante consti-
tuido por dos vasijas de isopropanol en serie, siendo la
10 longitud de la trayectoria en cada vasija de 40 cm. Al sa-
lir del baño refrigerante, la fibra se recoge a una veloci-
dad previamente seleccionada (que depende de la velocidad
de purga en la hilera y de la relación de estiraje inicial
deseada) en un carrete giratorio.

Etapa 2

15 Se desenrolla la fibra hueca y se estira a una tem-
peratura previamente seleccionada hasta una relación de es-
tiraje global preseleccionada. El estirado se realiza manual-
mente, por ejemplo sumergiendo la fibra que ha de ser esti-
rada en agua caliente, esperando unos 10 segundos, estiran-
do durante otro intervalo de 10 segundos hasta la longitud
20 deseada, esperando unos 10 segundos y después sacando la fi-
bra estirada del agua. Puede realizarse la misma secuencia
de operaciones en un método mecánico continuo, por procedi-
mientos fácilmente evidentes a los expertos en el campo de
25 la manufactura de fibras.

Etapa 3

La fibra hueca es lixiviada en un disolvente previamen-
te seleccionado, durante un periodo de 1/4 horas a 24 horas.

Omisión de una etapa o alteración de la secuencia de etapas

30 En dos de los siguientes experimentos, una fibra (o

1 un trozo de una fibra) es lixiviada y después estirada, in-
virtuéndose la secuencia de las Etapas 2 y 3 con fines com-
parativos. La lixiviación se realiza en la mayoría de los
5 ensayos después de que un trozo de la fibra ha sido montado
en un sistema de determinación de la permeabilidad.

Medidas de permeabilidad

La permeabilidad de un trozo de fibra es determinada
después de cualquier fase cortando una longitud de 10 cm,
montándola con otros componentes tal como el llamado ultra-
10 filtro de vaso de precipitados y midiendo la velocidad de
permeación de un fluido de ensayo gaseoso o líquido. Los
trozos de fibra se disponen en paralelo, el haz resultante
se dobla en forma de U invertida y los extremos del haz se
montan en unos manguitos cortos que se extienden uno junto
15 a otro desde el fondo de un vaso de plástico y que están co-
nectados a unos tubos que permiten que un fluido de ensayo
pase o atraviese el canal central de las fibras. El fondo del vaso
de precipitados también está provisto de conexiones de entra-
da y/o salida del dializado. Se invierte el vaso y se une a
20 una cápsula de poco fondo mediante unos hilos a juego que se
encuentran en su extremo abierto. El área efectiva de membrana
del haz de fibras se calcula a partir del diámetro medio de
la fibra, de la longitud de las fibras no incrustada y de
su número (alrededor de 10-50, según la cantidad de fibra
25 disponible). Se determinan las velocidades de permeación del
gas presurizando los exteriores de los trozos de fibra con el
gas de ensayo y midiendo el volumen de un líquido desplazado
por el gas permeado que sale del canal central de la fibra en un pe-
riodo de tiempo dado. Para los líquidos, la velocidad de per-
30 meación se determina midiendo el volumen de permeado líquido

1 directamente. El contenido de solutos en la alimentación y
en el permeado son determinados por métodos analíticos con-
vencionales.

5 En las tablas de datos dadas en los ejemplos que si-
guen, los símbolos utilizados tienen los siguientes signi-
ficados: VUF - velocidad de ultrafiltración, en ml de ultra-
filtrado por minuto por m^2 de superficie de membrana, ajus-
tado para una diferencia de presión normalizada a través de
10 la membrana de 300 mm Hg; VPG - velocidad de permeación del
gas, en cc por cm^2 de superficie de membrana por segundo por
cm Hg de diferencia de presión a través de la membrana; %
Rej. = porcentaje en peso del soluto indicado que no ha atra-
vesado la membrana.

EJEMPLO 1

15 Se prepararon siete series de fibras huecas micropo-
rosas a partir de polietileno (resina de polietileno de alta
densidad Dow 70065, índice de fluidez 0,70, densidad, 0,965)
con un límite de elasticidad de 4550 libras.pie/pulgada²
(9555 kg.cm/cm²), una dureza Shore D de 65, un impacto Izod
20 de 2,0 y un punto de ablandamiento Vicat de 127°C) y oleato
de 2-butoxietilo, estearato de butilo o ftalato de dioctilo
para poner de manifiesto la importancia del estirado post-
hilatura antes de lixiviar.

25 Estas preparaciones y las propiedades de las fibras
resultantes se encuentran en la Tabla I. En la columna titu-
lada "Secuencia de las etapas", se utilizan los números de
etapa y comas para indicar a qué etapas (en el procedimiento bá-
sico antes descrito) se han sometido las fibras y en qué
orden. Así, una entrada de 1, 2, 3, significa que se han em-
30 pleado las Etapas 1-3 en su orden habitual. La entrada 1,3

1 significa que se ha omitido la Etapa 2 y la entrada 1,3,2
significa que la secuencia de las Etapas 2 y 3 se ha inver-
tido.

5 Todas las fibras lixiviadas en este ejemplo lo fueron
durante media hora en etanol.

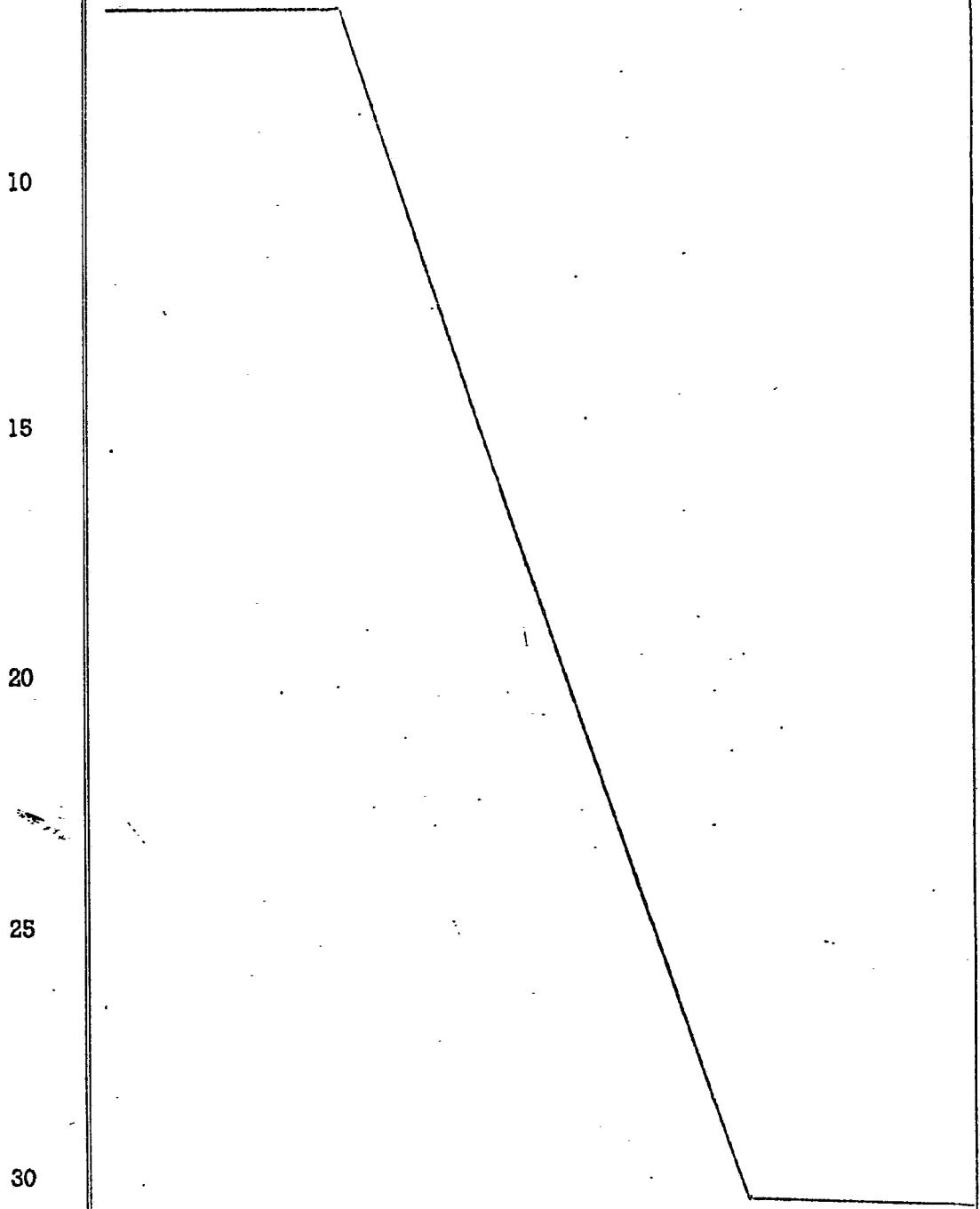


TABLA I

Dependencia de la permeabilidad del estirado en caliente seguido de lixiviación

Fibra	Composición & en peso P.El Ester	Condiciones de hilatura y estirado		Relación		Dimensiones de las fibras (micras)		Permeabilidades ⁵		
		Secuencia de las etapas hilatura	Temp. de estirado E.P.H.	Relación de estira je global	Temp. E.P.H.	Relación de estira je global	Final ⁵ D.I. D.E.		Final ⁵ D.I. D.E.	Permeabilidades ⁵
PE-1	26,2 O.B.E. ³	1,3	280	2,16	-	2,16	317 537	110 331 531	100 0 ₂ cero	
1-A		1,2		2,16	100	13		197 279	41 0 ₂ /N ₂ 1,24 x 10 ⁻⁴	
1-B		1,2,3		2,16	100	13		197 279	41 0 ₂ /N ₂ 7,22 x 10 ⁻⁴	H ₂ O ⁶ 1,82
PE-2-1	50,0 O.B.E.	1,3	270	6		6	390 556	83 360 510	75 O ₂ cero	
-1A		1,3,2		6	100	33		166 227	30 0 ₂ /N ₂ 1,7 x 10 ⁻⁵	H ₂ O ⁶ 0,78 H ₂ O ⁷ 0,67
-1B		1,2,3		6	100	33		179 229	25 0 ₂ /N ₂ 1,0 x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ 3,59 H ₂ O ⁷ 2,47
PE-5A-1	50,0 O.B.E.	1	200	7		7	401 577	88 401 577	88 aire 1,9 x 10 ⁻⁷	
-2		1,3		7		7				1,3 x 10 ⁻⁶
-3		1,2,3		7	100	35		248 304	28 O ₂ x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ 83,4 H ₂ O ⁷ 36,0 95,1
-4		1,2,3		7	100	105		172 204	16 O ₂ x 10 ⁻⁴	H ₂ O ⁶ 0,6 H ₂ O ⁷ 0,2
-5		1,2,3		7	83	35		248 304	28 O ₂ x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ 50,7 H ₂ O ⁷ 20,3 ~100
PE-5G-1	50,0 O.B.E.	1	200	1,4		1,4	755 1079	162	aire 1,4 x 10 ⁻⁷	
-2		1,3		1,4		1,4				5,0 x 10 ⁻⁶
-3		1,2		1,4	83	7,0		317 469	76	7,2 x 10 ⁻⁷
-4		1,2,3		1,4	83	7,0				7,6 x 10 ⁻³ H ₂ O ⁶ 147

1

5

10

15

20

25

50

1

TABLA I

Dependencia de la permeabilidad del estirado en ca

5	Fibra	Composición		Secuencia de las etapas	Condiciones de hilatura y estirado			Dimensiones		
		% en peso P.E ¹	Ester		Temp. ² de hilatura	Relación de estiraje inicial	Temp. EPH	Relación de estiraje global	Inicial ⁴	D.I. D.E.
	PE-1	26,2	O.B.E ³	1,3	280	2,16	-	2,16	317	537
	1-A			1,2		2,16	100	13		
	1-B			1,2,3		2,16	100	13		
10	PE-2-1	50,0	O.B.E.	1,3	270	6		6	390	556
	-1A			1,3,2		6	100	33		
	-1B			1,2,3		6	100	33		
15	PE-5A-1	50,0	O.B.E.	1	200	7	-	7	401	577
	-2			1,3		7		7		
	-3			1,2,3		7	100	35		
20	-4			1,2,3		7	100	105		
	-5			1,2,3		7	83	35		
	PE-5G-1	50,0	O.B.E.	1	200	1,4	-	1,4	755	1079
25	-2			1,3		1,4	-	1,4		
	-3			1,2		1,4	83	7,0		
	-4			1,2,3		1,4	83	7,0		

30

TABLA I

Permeabilidad del estirado en caliente seguido de lixiviación

Temp. EPH	Relación de estirado global	Dimensiones de las fibras (micras)						Permeabilidades ⁵				
		Inicial ⁴		Pared	Final ⁵		Pared Gas	VPG	Líquido	VUF	% Rej.	
		D.I.	D.E.		D.I.	D.E.						
-	2,16	317	537	110	331	531	100	O ₂	cero			
100	13				197	279	41	O ₂ /N ₂	1,24 x 10 ⁻⁴			
100	13				197	279	41	O ₂ /N ₂	7,22 x 10 ⁻⁴	H ₂ O ⁶	1,82	
	6	390	556	83	360	510	75	O ₂	cero			
100	33				166	227	30	O ₂ /N ₂	1,7 x 10 ⁻⁵	H ₂ O ⁶ H ₂ O ⁷	0,78 0,67	
100	33				179	229	25	O ₂ /N ₂	1,0 x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ H ₂ O ⁷	3,59 2,47	
-	7	401	577	88	401	577	88	aire	1,9 x 10 ⁻⁷			
	7								1,3 x 10 ⁻⁶			
100	35				248	304	28	O ₂	7,0 x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ H ₂ O ⁷	83,4 36,0	95,1
100	105				172	204	16	O ₂	5,2 x 10 ⁻⁴	H ₂ O ⁶ H ₂ O ⁷	0,6 0,2	
83	35				248	304	28	O ₂	5,0 x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶ H ₂ O ⁷	50,7 20,3	~100
-	1,4	755	1079	162				aire	1,4 x 10 ⁻⁷			
-	1,4								5,0 x 10 ⁻⁶			
83	7,0				317	469	76		7,2 x 10 ⁻⁷			
83	7,0								7,6 x 10 ⁻³	H ₂ O ⁶	147	

TABLA I (continuación)

Composición % en peso Fibra P.E. ¹ Ester	Condiciones de hilatura y estirado			Dimensiones de las fibras (micras)			Permeabilidades ⁵			
	Secuencia de las etapas	Relación de estirado Temp. de hilatura	Relación de estira Temp. de global	Inicial ⁴ D.I. D.E.	Final ⁵ D.I. D.E.	Pared	Gas	VFG Líquido	VUF	
PE-5C-1 50,0 O.B.E.	1	200	1,4	1,4	765	1091	163	aire	7,6 x 10 ⁻⁸	
Véa-2	1,3		1,4	1,4					4,8 x 10 ⁻⁸	
Se. nota -3	1,2		1,4	83	7,0		328	486	79	5,1 x 10 ⁻⁷
B -4	1,2,3		1,4	83	7,0					2,7 x 10 ⁻³
PE-7-1 50,0 E.B. ⁹	1,3	200	6,0	83	6,0	331	507	88	O ₂	9,2 x 10 ⁻⁷
-2	1,3,2			83	18		259	357	49	5,3 x 10 ⁻⁶
-3	1,2,3			83	18		238	334	48	9,0 x 10 ⁻³
PE-17- A-1	50,0 FDO ¹⁰	1	200	10	-	297	479	91	O ₂	cero
-A-2		1,3	200	10	-	297	479	91	O ₂	1,3 x H ₂ O ⁶ 10 ⁻⁵
-B-1		1,2,3	200	7	83	376	552	88	O ₂	4,4 x H ₂ O ⁶ 10 ⁻⁴

Notas de la Tabla I:

1. Polietileno; 2. Temperatura del bloque de hilatura, °C; 3. Oleato de butoxietilo; 4. Después del estirado inicial y antes de lixiviar, D.I. = diámetro interno, D.E. = diámetro externo, pared = espesor de la pared;
5. Después de la última etapa citada, estirado en caliente (2) o lixiviación (3); 6. Agua destilada; 7. Solución acuosa de albúmina al 2 %; 8. No se empleó baño refrigerante. Solamente enfriamiento al aire; 9. Estearato de butilo; 10. Ftalato de "dioctilo" (ftalato de di-(2-etilhexilo)).

TABLA I (continuación)

1

5

10

15

20

25

30

Fibra	Composición		Condiciones de hilatura y estirado				Dimensiones de la			
	P.E. ¹	Ester	Secuencia de las etapas	Temp. ² de hilatura	Relación de estiraje inicial	Temp. EPH	Relación de estiraje global	Inicial ⁴ D.I. D.E. Pared		
PE-5C-1	50,0	O.B.É.	1	200	1,4	-	1,4	765	1091	163
Véase nota B	-2		1,3		1,4	-	1,4			
	-3		1,2		1,4	83	7,0			
	-4		1,2,3		1,4	83	7,0			
PE-7-1	50,0	E.B. ⁹	1,3	200	6,0	83	6,0	331	507	88
	-2		1,3,2			83	18			
	-3		1,2,3			83	18			
PE-17-A-1	50,0	FDO ¹⁰	1	200	10	-	10	297	479	91
	-A-2		1,3	200	10	-	10	297	479	91
	-B-1		1,2,3	200	7	83	32	376	552	88

Notas de la Tabla I :

1. Polietileno; 2. Temperatura del bloque de hilatura, °C; 3. Oleato inicial y antes de lixiviar, D.I. = diámetro interno, D.E. = diámetro externo; 4. Después de la última etapa citada, estirado en caliente (2) o lixiviación acuosa de albúmina al 2 %; 5. No se empleó baño refrigerante. Se usó to de butilo; 6. No se empleó baño refrigerante. Se usó to de butilo; 7. No se empleó baño refrigerante. Se usó to de butilo; 8. No se empleó baño refrigerante. Se usó to de butilo; 9. No se empleó baño refrigerante. Se usó to de butilo; 10. Ftalato de "dioctilo" (ftalato de di-(2-etilhexilo))

TABLA I (continuación)

Temp. EPH	Relación de estira je global	Dimensiones de las fibras (micras)						Permeabilidades ⁵				
		Inicial ⁴			Final ⁵			Gas	VPG	Líquido	VUF	% Rej.
		D.I.	D.E.	Pared	D.I.	D.E.	Pared					
-	1,4	765	1091	163				aire	7,6 x 10 ⁻⁸			
-	1,4								4,8 x 10 ⁻⁸			
83	7,0				328	486	79		5,1 x 10 ⁻⁷			
83	7,0								2,7 x 10 ⁻³			
83	6,0	331	507	88	331	507	88	O ₂	9,2 x 10 ⁻⁷	H ₂ O	0,332	
83	18				259	357	49		5,3 x 10 ⁻⁶		1,75	
83	18				238	334	48		9,0 x 10 ⁻³		148,0	
-	10	297	479	91				O ₂	cero			
-	10	297	479	91	297	479	91	O ₂	1,3 x 10 ⁻⁵	H ₂ O ⁶	1,6	
83	32	376	552	88	376	552	88	O ₂	4,4 x 10 ⁻⁴	H ₂ O ⁶	52,0	

que de hilatura, °C; 3. Oleato de butoxietilo; 4. Después del estirado
 ámetro interno, D.E. = diámetro externo, pared = espesor de la pared;
 estirado en caliente (2) o lixiviación (3); 6. Agua destilada; 7. Solu-
 se empleó baño refrigerante. Solamente enfriamiento al aire; 9. Esteara-
 " (ftalato de di-(2-etilhexilo)).

1 Los efectos relativos, sobre la permeabilidad de la
fibra, de la lixiviación sola, del estirado post-hilatura
sólo y del estirado post-hilatura y después lixiviación, re-
sultan evidentes en los datos de la Tabla I para las fibras
5 PE-1, PE-2, PE-5A, -5B y -5C. El efecto de la lixiviación
antes del estirado, más bien que después, es evidente en los
resultados obtenidos para la fibra PE-7. Se observará que el
estirado post-hilatura seguido de lixiviación es esencial pa-
ra conseguir permeabilidades superiores a unos $1,7 \times 10^{-5}$
10 $\text{cc/cm}^2 \cdot \text{seg} \cdot \text{cm Hg}$ de caída de presión a través de la membrana.

También se observa en los resultados dados en la Ta-
bla I para las fibras PE-17 A-1, 2 y B-1, que se obtiene una
notable mejora de la permeabilidad cuando las fibras huecas
preparadas a partir de polietileno y ftalato de dioctilo,
15 de acuerdo con la patente estadounidense 3.423.491, son es-
tiradas después de la hilatura y antes de ser lixiviadas pa-
ra separar el "plastificante".

EJEMPLO 2

20 Se hilaron a 200°C unas fibras huecas a partir de
una mezcla de OBE (47 % en peso) y resina de polietileno de
alta densidad Dow 85965 (53 % en peso; índice de fluidez 0,85,
densidad 0,965, resistencia a la tracción 4200 psi (295 kg/
 cm^2), módulo de flexión 24500 psi (1720 kg/cm^2)). Las veloci-
25 dades relativas de recogida y extrusión fueron tales que se
obtuvo una relación de estiraje de 14,3/1. Las fibras nacien-
tes se enfriaron con aire solamente. Las dimensiones y las
propiedades mecánicas (promediadas para tres muestras repe-
tidas cada una de ellas) de las fibras enfriadas fueron las
siguientes: D.I. 380 micras, D.E. 480 micras, espesor de la
30 pared 50 micras; resistencia a la tracción 63 gmf (1171 psi),

1 carga iniciadora de la fluencia a la tracción 34 gmf (648 psi),
alargamiento a la ruptura 886 %, límite elástico 7,5 % y
módulo elástico 645 gmf (8600 psi).

5 Algunas de estas fibras se sumergieron en agua ca-
liente (83°C) durante 10 segundos, se estiraron durante un
periodo de unos 2 segundos hasta un espesor de pared de 23
micras (relación de estiraje post-hilatura 3,4/1), se deja-
ron en remojo en agua caliente durante unos 10 segundos más
y después se colocaron sobre papel para enfriarlas y secarlas.

10 Las velocidades de lixiviación del OBE (a 25°C) para
las fibras estiradas y no estiradas con cloruro de metileno,
1,1,1-tricloroetano y etanol se encuentran en la Tabla II.
La dependencia observada entre la velocidad de lixiviación
15 y las dimensiones de la fibra incluye cualquier efecto de es-
tiraje per se.

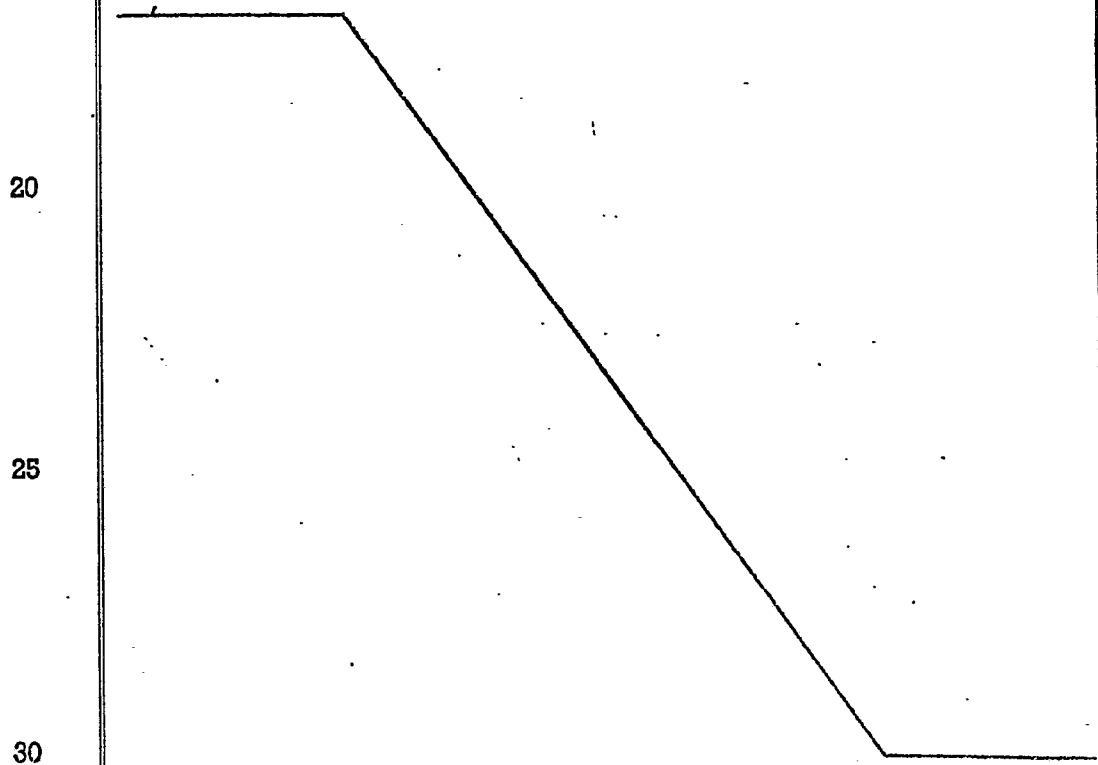


TABLA II

Dependencia entre las velocidades de lixiviación y las dimensiones de la fibra y medio de lixiviación

Tiempo de lixiviación	Fibras no estiradas (E.P. ¹ 50 micras)			Fibras estiradas (E.P. 23 micras)		
	1/4 h	1 h	16 h	1/4 h	1 h	16 h
CH ₂ Cl ₂	10,0 %	6,5 %	5,5 %	5,5 %	5,4 %	5,4 %
CH ₃ -CCl ₃	24,0	17,0	12,1 ²	10,0	8,6	7,3 ²
CH ₃ -CH ₂ OH	-	22,0	-	-	13,5	-

Notas: 1. E.P. = espesor de la pared.

2. Cuando las fibras que han sido lixiviadas con tricloroetano durante 16 horas son lixiviadas de nuevo con cloruro de metileno durante 15 minutos, los niveles de OBE residuales se reducen al 5,6 % en todos los casos.

1

TABLA II

Dependencia entre las velocidades de lixiviación y las dimensiones de

5

Tiempo de lixiviación	Fibras no estiradas (E.P. ¹ 50 micras)			Fibr
	1/4 h	1 h	16 h	1/4
CH ₂ Cl ₂	10,0 %	6,5 %	5,5 %	5,
CH ₃ -CCl ₃	24,0	17,0	12,1 ²	10,
CH ₃ -CH ₂ OH	-	22,0	-	-

10

Notas: 1. E.P. = espesor de la pared.

2. Cuando las fibras que han sido lixiviadas con tricloroetano d con cloruro de metileno durante 15 minutos, los niveles de OB dos los casos.

15

20

25

30

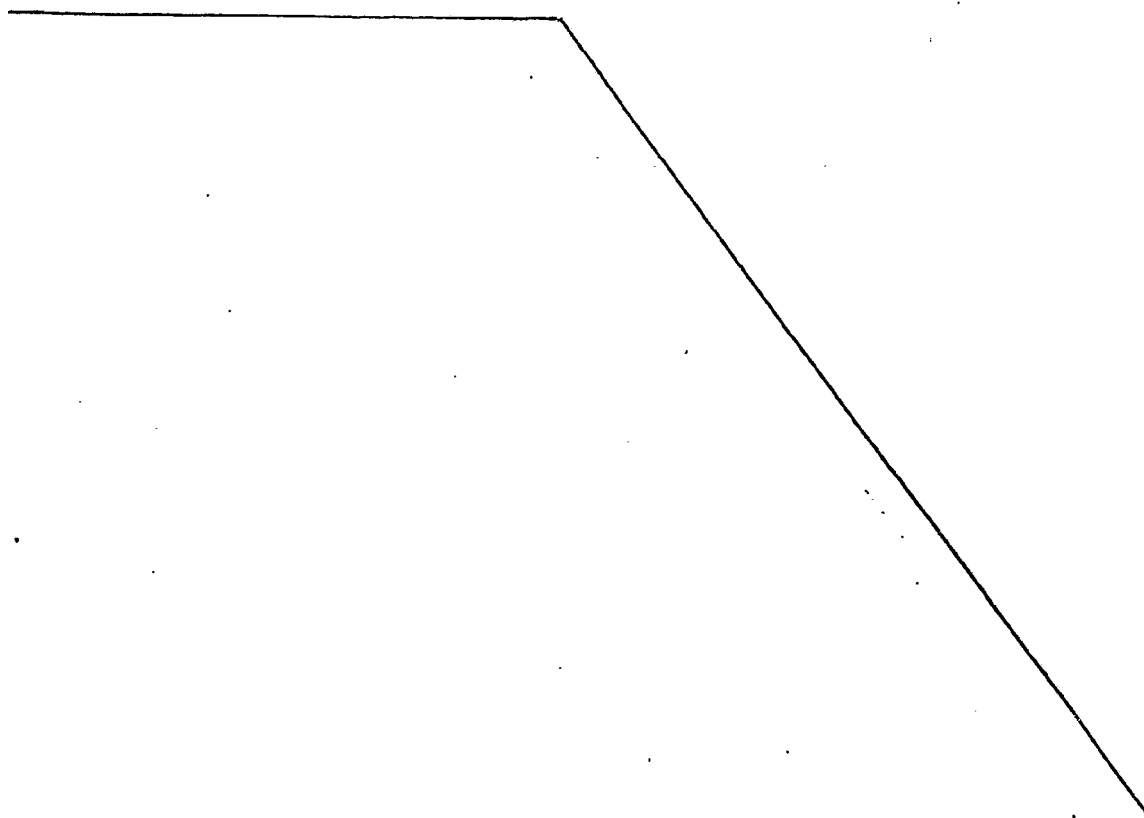
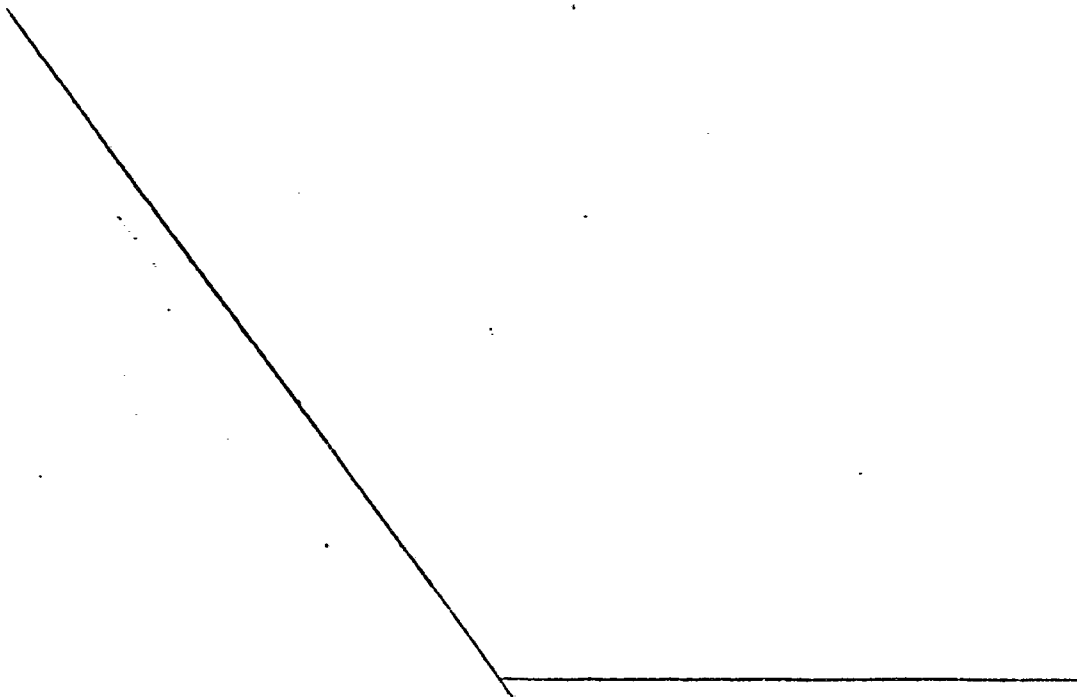


TABLA II

ón y las dimensiones de la fibra y medio de lixiviación

E.P. ¹ 50 micras)	Fibras estiradas (E.P. 23 micras)		
	16 h	1/4 h	1 h
5,5 %	5,5 %	5,4 %	5,4 %
12,1 ²	10,0	8,6	7,3 ²
-	-	13,5	-

adas con tricloroetano durante 16 horas son lixiviadas de nuevo
nutos, los niveles de OBE residuales se reducen al 5,6 % en to-



1

EJEMPLO 3

5

10

15

20

25

30

Unos trozos duplicados de fibras designadas en la Tabla I por 5A-1, 5B-1 y 5C-1 (ninguna de las cuales fué estirada después de la hilatura), 5B-3 y 5C-3 (ambas estiradas después de la hilatura a una relación de 5:1) fueron lixivados con etanol durante 24 horas o con cloruro de metileno durante 4 horas. Se determinaron los contenidos de OBE residual de las fibras lixiviadas de las series A y B, por cromatografía en fase gaseosa. Se determinaron como en el Ejemplo 1 las permeabilidades de todas las fibras lixiviadas, habiendo sido montados los trozos de fibra en unidades UF en un vaso de precipitados. En la Tabla III-A se encuentran las dimensiones de las fibras antes de la lixiviación junto con las concentraciones residuales de OBE y las permeabilidades.

Para facilitar las comparaciones, los datos de la Tabla III-A están recapitulados en la Tabla III-B. Por ejemplo, los números de lixiviación 6 y 7 (en la Tabla III-A) pueden ser comparados (Comparación A en la Tabla III-B) como diferentes tanto en el medio de lixiviación empleado como en la duración de la lixiviación y como iguales con respecto al tamaño de la fibra y por no haber sido estirados después de la hilatura.

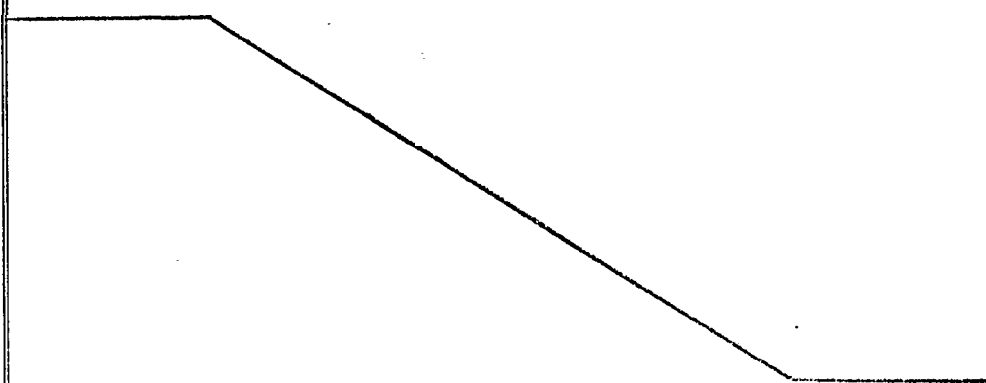


TABLA III-A

Efectos del estirado post-hilatura y del medio de lixiviación sobre el contenido residual de OBE y la permeabilidad

#	Lixiviación		Secuencia de las fases	Relación de estiraje post-hilatura	Dimensiones antes de lixiviar		Porcentaje residual del OBE Original	V.P.G.
	Medio	Tiempo			D.I.	D.E. E.P.		
1	EtOH	24 horas	1	-	401	577	88	$6,6 \times 10^{-6}$
2	CH ₂ Cl ₂	4		-	"	"	"	$1,6 \times 10^{-5}$
3	EtOH	24	1,2	5:1	317	469	76	$3,9 \times 10^{-4}$
4	CH ₂ Cl ₂	4	1,2	"	"	"	"	$1,0 \times 10^{-3}$
5	CH ₂ Cl ₂	4	1,2	"	328	486	79	$2,7 \times 10^{-3}$
6	EtOH	24	1	-	755	1079	162	$8,2 \times 10^{-6}$
7	CH ₂ Cl ₂	4	1	-	"	"	"	$1,4 \times 10^{-5}$
8	CH ₂ Cl ₂	4	1	-	765	1091	163	$4,5 \times 10^{-6}$

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA III-A

Efectos del estirado post-hilatura y del medio de lixiviación sobre e

5	#	<u>Lixiviación</u>		<u>Fibra</u>	<u>Secuencia de las fases</u>	<u>Relación de estiraje post-hilatura</u>	<u>Dimensi de lix D.I.</u>
		<u>Medio</u>	<u>Tiempo</u>				
	1	EtOH	24 horas	PE-5A-1	1	-	401
	2	CH ₂ Cl ₂	4	"		-	"
	3	EtOH	24	PE-5B-3	1,2	5:1	317
	4	CH ₂ Cl ₂	4	"	1,2	"	"
10	5	CH ₂ Cl ₂	4	PE-5C-3	1,2	"	328
	6	EtOH	24	PE-5B-1	1	-	755 10
	7	CH ₂ Cl ₂	4	"	1	-	"
	8	CH ₂ Cl ₂	4	PE-5C-1	1	-	765 10

15

20

25

30

TABLA III-A

efecto de lixiviación sobre el contenido residual de OBE y la permeabilidad

Categorías	Relación de estiraje post-hilatura	Dimensiones antes de lixiviar			Porcentaje residual del OBE original	V.P.G.
		D.I.	D.E.	E.P.		
	-	401	577	88	5,1 %	$6,6 \times 10^{-6}$
	-	"	"	"	2,4	$1,6 \times 10^{-5}$
2	5:1	317	469	76	3,7	$3,9 \times 10^{-4}$
2	"	"	"	"	1,6	$1,0 \times 10^{-3}$
2	"	328	486	79	-	$2,7 \times 10^{-3}$
	-	755	1079	162	3,7	$8,2 \times 10^{-6}$
	-	"	"	"	3,8	$1,4 \times 10^{-5}$
	-	765	1091	163	-	$4,5 \times 10^{-6}$

TABLA III-B

Comparación	Se mantiene constante	Varía	Lixiviación #	Nivel de OBE residual	VPG	Relación de VPGS
A	tamaño de la fibra no estirado	medio y tiempo de lixiviación	7	3,8	$1,40 \times 10^{-5}$	1,71
B	tamaño de la fibra no estirado	medio y tiempo de lixiviación	6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	2,43
C	tamaño de la fibra no estirado	medio y tiempo de lixiviación	4	1,6	$1,0 \times 10^{-3}$	2,50
D	medio y tiempo de lixiviación	estirado	3	3,7	$0,4 \times 10^{-3}$	59,1
E	medio y tiempo de lixiviación	estirado	4	1,6	10×10^{-4}	62,5
F	medio y tiempo de lixiviación	tamaño de la fibra	6	3,7	$8,2 \times 10^{-6}$	1,24
G	no estirado	tamaño de la fibra	1	5,1	$6,6 \times 10^{-6}$	0,88
H	no estirado	estirado a 76 micras	2	2,4	$1,6 \times 10^{-5}$	47,6
I	medio y tiempo de lixiviación	estirado a 77,5 micras promedio	3	3,7	$39,0 \times 10^{-5}$	200,0
		no estirado a 162 micras	6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	
		no estirado a 162,5 micras promedio	7,8	3,8 est.	$0,925 \times 10^{-5}$ promedio	

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III-B

<u>Lixiviación #</u>	<u>Nivel de OBE residual</u>	<u>VPG</u>	<u>Relación de VPGs</u>
7	3,8	$1,40 \times 10^{-5}$	1,71
6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	
2	2,4	$1,60 \times 10^{-5}$	2,43
1	5,1	$0,66 \times 10^{-5}$	
4	1,6	$1,0 \times 10^{-3}$	2,50
3	3,7	$0,4 \times 10^{-3}$	
3	3,7	$39,00 \times 10^{-5}$	59,1
1	5,1	$0,66 \times 10^{-5}$	
4	1,6	10×10^{-4}	62,5
2	2,4	$0,16 \times 10^{-4}$	
a 6	3,7	$8,2 \times 10^{-6}$	1,24
1	5,1	$6,6 \times 10^{-6}$	
a 7	3,8	$1,4 \times 10^{-5}$	0,88
2	2,4	$1,6 \times 10^{-5}$	
ras 3	3,7	$39,0 \times 10^{-5}$	47,6
6	3,7	$0,82 \times 10^{-5}$	
4,5	1,6 est.	185×10^{-5} promedio	200,0
edio 7,8	3,8 est.	$0,925 \times 10^{-5}$ promedio	

1 Tomando las comparaciones A, B, C, F y G como un grupo
y las contrastaciones D, E, H e I como otro grupo, es eviden-
te que el estirado post-hilatura antes de la lixiviación
ejerce un efecto mucho más beneficioso sobre la permeabili-
5 dad que el que puede ser atribuído simplemente a facilitar
una separación más completa del disolvente (OBE) (por la re-
ducción del espesor de la pared de la fibra). Debe observar-
se que, de hecho, el efecto de la reducción del espesor de
la pared puede ser incluso contrarrestado hasta cierto pun-
10 to por la reducción simultánea del diámetro interno de la
fibra (lo que dificulta el mojado interior por el medio de
lixiviación).

EJEMPLO 4

15 Se prepararon fibras huecas a partir de una mezcla fun-
dida constituída por resina de polietileno 70065 (80 % en
peso) y oleato de 2-butoxietilo (20 % en peso), en la forma
en que se prepararon las fibras PE-5A-6 (Ejemplo 1 de esta
memoria) que son de dimensiones comparables y se encontró
que presentaban unas permeabilidades al oxígeno gaseoso, co-
20 mo las definidas anteriormente, de 2×10^{-5} como mínimo.

Las micrografías electrónicas de membranas de esta in-
vención revelan una estructura interna de dominios porosos
conectados. El tamaño de estos dominios porosos varía desde
un máximo de 1 micra aproximadamente hasta el mínimo resolvi-
25 ble por el microscopio de 0,1 micras aproximadamente. La inca-
pacidad de algunos solutos disueltos de atravesar la membrana
indica que el tamaño mínimo de poro es muchas veces más pe-
queño que el que puede ser observado con el microscopio elec-
trónico exploratorio. Los dominios de porosidad están distri-
30 buídos bastante uniformemente por toda la membrana. Las fo-

1 tografías revelaron que muy pocas, si es que algunas, de
estas regiones porosas están completamente encapsuladas por
el polietileno. En lugar de ello, las regiones porosas tie-
nen tendencia a estar conectadas a las regiones porosas li-
5 mítrofes. Este efecto de poros contiguos conectados entre
sí es el que presta a la membrana su utilidad. Al estar co-
nectadas, las regiones porosas adyacentes forman una trayec-
toria continua, aunque algo tortuosa, desde una cara de la
membrana a la otra.

10 Basándose en las siguientes consideraciones, se ha estima-
do que los radios máximos de los poros de las fibras produci-
das mediante este método llegan hasta unos 50 Å.

El método más rápido y práctico de estimar el tamaño efec-
tivo de poro de una membrana es la ultrafiltración. Una so-
lución de un soluto de tamaño molecular conocido se presiona
15 contra una cara de la membrana. El permeado que atraviesa
consiguientemente los poros de la membrana se recoge y ana-
liza. El coeficiente de rechazo (R) de la membrana es:

$$20 \quad R = 100 \left(1 - \frac{C_p}{C_B}\right) \%,$$

donde C_p es la concentración de soluto en el permeado y C_B
es la concentración de soluto en la solución inicial. En es-
te proceso, los poros de la membrana se comportan como un ta-
miz molecular. Las moléculas de soluto mayores que el diáme-
tro de poro son excluidas del interior del poro. Entonces,
25 los poros transportan preferentemente las moléculas de di-
solvente muy pequeñas. La membrana de fibras huecas PE-5A-5
(Tabla I) rechaza más del 99,9 % de las moléculas de albúmina,
permitiendo solamente el paso del agua a través de ella. La
30 molécula de albúmina en solución acuosa presenta un radio de

1 aproximadamente 30 Å. Como los poros del polietileno micro-
poroso no permiten el paso de la albúmina disuelta, el radio
de estos poros, en algún punto, deber ser menor que el radio
efectivo de la albúmina disuelta (30 Å). Otras fibras, como
5 la PE-5A-3, presentan rechazos de la albúmina de solamente
el 95 % aproximadamente y, por consiguiente, deben contener
algunos poros con radios considerablemente mayores de 30 Å.
Suponiendo una distribución de Gauss normal de los tamaños
de poro, un radio de unos 50 Å parece ser un máximo razona-
ble par el último tipo de fibras.

10 Los ejemplos anteriores son solamente ilustrativos
y no deben considerarse como restrictivos del alcance de
esta invención, que está limitada solamente por las reivin-
dicaciones del apéndice.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un procedimiento para la preparación de una fibra
hueca microporosa en la que la porosidad es contigua, y di-
cha fibra está constituida esencialmente por polietileno,
cuyo procedimiento comprende:

(a) calentar una combinación de polietileno/éster a una
temperatura a la cual sea un líquido homogéneo pero in-
ferior a la temperatura de ebullición o descomposición
25 de dicha combinación y extruirla desde una hilera en for-
ma de fibra hueca;

(b) enfriar el extruido que sale de la hilera para solidifi-
carlo mientras se mantiene sobre la fibra en formación
una tensión suficiente para alcanzar una relación de es-
30 tirado de 1,0/1 a 40/1;

1 (c) a una temperatura superior al punto de fusión del éster
pero por lo menos 10° por debajo del punto de turbidez
de dicho líquido homogéneo, estirar la fibra solidifica-
da después de hilada, bajo una tensión suficiente pa-
5 ra llegar a una relación de estiraje global de 1.5/1 a
800/1 y

(d) poner en contacto la fibra estirada después de hilada
con un medio líquido separador del éster, a una tempe-
ratura intermedia entre el punto de congelación del me-
10 dio y el punto de fluidez del polietileno, hasta que se
ha separado de la fibra por lo menos una proporción ma-
yoritaria del éster.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la combinación de la etapa (a) es una combinación de po-
15 lietileno/éster en la que del 20 al 80 % en peso está cons-
tituido esencialmente por polietileno y el resto está cons-
tituido esencialmente por un éster o una mezcla de ésteres
de fórmula $R^1(COOR^2)_n$, donde n es 1 ó 2, R^1 es un radical
hidrocarbilo monovalente o divalente que puede contener uno
20 o más radicales alifáticos de 1 a 26 átomos de carbono todos
ellos opcionalmente interrumpidos por un enlace -O- ó -S-,
cada grupo R^2 es independientemente un radical hidrocarbona-
do alifático de 2 a 26 átomos de carbono o está constituido
por dos radicales hidrocarbonados unidos por un enlace -O-
25 o -S- y conteniendo un total de 3 a 20 átomos de carbono.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de dicho éster responde a la fórmula R^1-COOR^2 , donde R^1 es
un radical monovalente como el definido en la Reivindicación
2 y R^2 está constituido por dos radicales hidrocarbonados
30

1 unidos por un enlace -O- y conteniendo un total de 3 a 20
átomos de carbono.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de R^1 es un radical alifático que contiene de 10 a 24 átomos
5 de carbono.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de dicho éster responde a la fórmula R^1-CCOR^2 , donde R^1 es
un radical monovalente como el definido en la Reivindica-
ción 2 y R^2 es un radical hidrocarbonado alifático de 2 a
10 20 átomos de carbono.

6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1, 2
ó 3 donde dicho éster es estearato de butilo u oleato de
2-butoxiethyl.

7. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1,
15 2 ó 3 donde dicho éster es oleato de 2-butoxiethyl.

8. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 7, donde en la etapa d) dicha fibra estirada
después de hilada se pone en contacto con cloruro de meti-
leno o etanol hasta que el contenido residual de dicho és-
20 ter es inferior al 5 % en peso.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 8, donde la relación de estiraje global está
comprendida entre 20/1 y 500/1.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
25 de la fibra tiene una permeabilidad al oxígeno gaseoso de
como mínimo 1×10^{-3} cc por cm^2 de área de membrana por
segundo por cm Hg de diferencia de presiones a través de la
membrana y un radio máximo de poro de hasta unos 50 Å.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
30

1 donde la fibra tiene una permeabilidad al oxígeno gaseoso,
aquí definida, de 2×10^{-3} como mínimo.

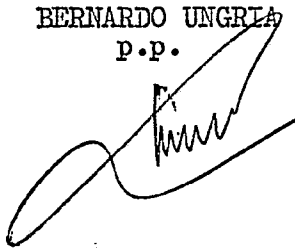
5 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones 10
y 11, donde en la fibra el 10 % en peso o menos deriva de
olefinas distintas del etileno.

13. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA FIBRA HUECA MICRO-
POROSA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y dos
páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 de Abril de 1.977

15 BERNARDO UNGRIA
p.p.



20

25

30