(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 278 973**

(51) Int. Cl.:
D01F 6/04 (2006.01)
D01F 6/06 (2006.01)
D01F 6/46 (2006.01)
D01F 1/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **02776302 .8**
(86) Fecha de presentación : **25.10.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1456438**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

(54) Título: **Artículos microfibrilados que comprenden un componente hidrófilo.**

(30) Prioridad: **19.12.2001 US 27713**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

(73) Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

(72) Inventor/es: **Kody, Robert, S.;**
Perez, Mario, A.;
Klun, Thomas, P.;
Graham, Paul, D.;
Haas, Christopher, K.;
Sura, Ravi, K.;
Wolk, Diane, R.;
Prudich, Julie, S.;
Krepski, Larry, R.;
Hobbs, Terry, R.;
Sebastian, John, M. y
Deroussel, Paul, P.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Artículos microfibrilados que comprenden un componente hidrófilo.

La invención se refiere a artículos microfibrilados hidrófilos; microfibras y microescamas hidrófilas; y a métodos para preparar cada uno de ellos. Los artículos microfibrilados presentan propiedades hidrófilas y humectabilidad, y se pueden incorporar o se pueden usar como una gran variedad de productos útiles, tales como toallitas que absorben agua, fregonas, esteras, reversos de cintas, filtros, telas, sustitutos de telas, y casi cualquier variedad de otros productos industriales y comerciales útiles en los que se desea la hidrofilicidad.

Se han identificado materiales que se pueden elaborar para formar superficies que llevan microfibras, incluyendo el polipropileno orientado. Véase, p. ej., la patente de Estados Unidos nº 6.110.588. Los materiales microfibrilados de la patente 6.110.588 se pueden preparar a partir de determinados materiales y se pueden elaborar usando diferentes técnicas para producir películas orientadas capaces de ser microfibriladas. La microfibrilación de estas películas orientadas da como resultado, p. ej., una superficie que lleva microfibras, siendo las microfibras de un tamaño y forma específicos.

Las superficies y artículos fibrilados (p. ej., microfibrilados) presentan una variedad de usos por sí mismos o combinados con otros materiales que pueden incluir o no incluir una superficie fibrilada. Por ejemplo, algunos artículos fibrilados se pueden usar como una toallita, un envoltorio, un reverso, una tela, un filtro, etc. En algunas de estas aplicaciones, puede ser conveniente seleccionar una superficie fibrilada que presente una propiedad física o química adecuada para una aplicación particular. Por ejemplo, puede ser útil en algunas aplicaciones seleccionar una superficie fibrilada que incluya uno o más materiales hidrófilos, hidrófobos, oleófilos, oleófobos, inertes o resistentes a las manchas, electrostáticamente cargables, etc.

Algunos polímeros elaborables por fusión que se pueden usar para preparar materiales microfibrilables y microfibrilados, no son especialmente hidrófilos. Las poliolefinas tales como el polipropileno, por ejemplo, y otros materiales polímeros similares útiles para formar superficies microfibriladas, en general no son hidrófilas debido a su naturaleza no polar. Por lo tanto, sería conveniente identificar métodos o materiales que se pudieran usar para mejorar la hidrofilicidad de dichos polímeros elaborables por fusión, útiles en la formación de superficies microfibriladas. Sin embargo, puede ser impredecible si la química de los materiales elaborables por fusión y materiales hidrófilos permitirá o no incorporar el material hidrófilo y retenerlo en un polímero elaborable por fusión, mediante la elaboración del polímero elaborable por fusión en una superficie microfibrilada. Solo como un ejemplo, se puede esperar que algunos tensioactivos hidrófilos o polímeros hidrófilos solubles en agua sean arrastrados o se disuelvan durante el hidroenredado u otros procedimientos de microfibrilación, y por lo tanto no se puede esperar que permanezcan con un artículo microfibrilado para mejorar la hidrofilicidad.

Además, cuando se prepara un artículo microfibrilado, la selección de los ingredientes puede ser importante para conseguir producir una superficie fibrilada. Un método típico para preparar un artículo microfibrilado incluye: seleccionar un polímero que puede ser elaborado por fusión para formar una superficie fibrilada tal como una película; elaborar por fusión la película de modo que la película se pueda fibrilar, tal como por estiramiento, orientación, alargamiento, etc.; y microfibrilar, p. ej., hidroenredar la película para alterar la superficie de la película de una manera para formar una superficie microfibrilada. Cada una de las etapas se debe realizar y los materiales de la película se deben seleccionar, con el diseño de proporcionar una película extruida orientada que tenga una morfología y una estructura mecánica y química que permita elaborar la película en una superficie microfibrilada.

Aunque se puede pensar que diferentes aditivos son útiles en general si se añaden a un polímero elaborable por fusión o microfibrilable útil para preparar un artículo microfibrilado, es necesario un equilibrio de la morfología, p. ej. cristalinidad, y otras propiedades tales como la presencia y concentración de huecos, orientación molecular, resistencia polímera, etc., para extraer una superficie microfibrilada de un material polímero elaborable por fusión. Cualquier material aditivo incluido en un polímero o película polímera que se va a elaborar para formar un artículo microfibrilado tiene el potencial de afectar perjudicialmente a la capacidad del material de película para ser elaborado en una superficie microfibrilada. Por ejemplo, un aditivo puede frustrar la capacidad de un polímero para ser elaborado por fusión (p. ej. extruido), calandrado y/o orientado longitudinalmente o microfibrilado. El aditivo puede impedir, por ejemplo, que una mezcla útil sea formada por elaboración por fusión; debilitar la composición de un material polímero elaborado por fusión, impedir la elaboración tal como orientación, estiramiento o calandrado, etc.; o puede permitir la elaboración por fusión y orientación, pero puede tener el efecto de frustrar la microfibrilación, p. ej., no permitiendo la formación de huecos, o alterando de otra forma la morfología, cristalinidad u otras características físicas necesarias en una película para permitir la microfibrilación.

Siempre son deseables artículos microfibrilados nuevos y diferentes y métodos para su preparación. En particular, siguen siendo necesarios artículos microfibrilados que presenten mejores propiedades tales como mejor humectabilidad o hidrofilicidad.

La invención se refiere a artículos de microescamas o microfibras microfibrilados hidrófilos y a su preparación. Las microescamas o microfibras se pueden preparar incluyendo un componente hidrófilo con un polímero elaborable por fusión, en cantidades adecuadas, de modo que la mezcla elaborable por fusión del polímero elaborable por fusión y el material hidrófilo se pueda elaborar para microfibrilar para formar microescamas o microfibras.

De acuerdo con la invención, se puede incluir un componente hidrófilo en un polímero elaborable por fusión en una cantidad que mejore la hidrofilicidad del material, pero que al mismo tiempo no impida que el material sea elaborado por fusión para formar una película, seguido de otra elaboración necesaria para formar una superficie de microfibras o microescamas microfibrilada.

El polímero elaborable por fusión se selecciona de polietileno, polipropileno y sus mezclas, con o sin ingredientes adicionales, tales como un agente iniciador de huecos o agente de soplado.

La invención se puede llevar a cabo usando cualquiera de una variedad de componentes hidrófilos como se especifica a continuación, combinado con el polímero elaborable por fusión en una cantidad que todavía permita una variedad de etapas de elaboración que den como resultado una superficie microfibrilada. Los ejemplos importantes incluyen algunos polímeros hidrófilos y algunos tensioactivos hidrófilos, en particular algunos tensioactivos hidrófilos no iónicos.

Tal como se usa en esta memoria, "hidrófilo", "hidrofilicidad" y términos similares se usan para describir materiales que pueden ser mojados por el agua, por soluciones acuosas de ácidos y bases (p. ej., hidróxido potásico acuoso), por líquidos polares (p. ej., ácido sulfúrico y etilenglicol), o sus combinaciones. (Véase la patente de Estados Unidos nº 5.804.625). En algunas realizaciones preferidas de la invención, los artículos de microescamas o microfibras microfibrilados pueden ser suficientemente hidrófilos, hasta aproximadamente 5 ó 10 gramos de agua por gramo de artículo microfibrilado. Otras realizaciones de artículos microfibrilados de la invención pueden ser suficientemente hidrófilas para tener la capacidad de aumentar la cantidad de agua absorbida en al menos 30% y hasta 1000% o más, p. ej., 200%, comparado con el mismo artículo sin el componente hidrófilo.

Por lo tanto, un aspecto de la invención se refiere a un artículo microfibrilado hidrófilo que incluye un material polímero elaborado por fusión orientado, en el que el material polímero incluye un polímero elaborado por fusión que es un polipropileno, un polietileno o una de sus mezclas, y componente hidrófilo en una cantidad eficaz para mejorar la hidrofilicidad del artículo microfibrilado.

El componente hidrófilo comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en homo y copolímeros de polivinilpirrolidona, un poliéster sulfonado, un poli(óxido de etileno), un ácido (met)acrílico, copolímeros ionómeros de etileno y ácido acrílico y sus mezclas. Alternativamente, el componente hidrófilo comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en una polivinilpirrolidona, una mezcla de polivinilpirrolidona y un copolímero ionómero de etileno y ácido acrílico o (met)acrílico, un poliéster sulfonado y sus mezclas. De acuerdo con otra alternativa, el componente hidrófilo comprende un tensioactivo hidrófilo, en el que el tensioactivo hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en:

un monoglicérido de ácido graso C8 a C16;

un éster de ácido graso y sorbitol anhidro o uno de sus derivados polioxietilenado;

tensioactivo no iónico que contiene grupo fluoroalifático que tiene uno o más grupos polioxialquileno, y que tiene la fórmula

$$(R_f - Q)_n - Z$$

en la que R_f es un grupo fluoroalifático que tiene al menos 4 átomos de carbono completamente fluorados que puede ser de cadena lineal, ramificada o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, cuya cadena principal puede incluir uno o más heteroátomos catenarios unidos sólo a átomos de carbono de la cadena principal,

en la que Q es un grupo de unión multivalente que puede comprender un grupo que contiene heteroátomo, un enlace covalente, o una de sus combinaciones,

en la que Z es un grupo solubilizador en agua no iónico, que comprende un grupo polioxialquileno, $(OR)_X$ en el que R' es un grupo alquileno que tiene de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y x es un número entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20, y

en la que n es un número de 1 a 6;

tensioactivo que contiene grupo polioxietileno, no fluorado, no iónico, de acuerdo con la fórmula:

$$R_h - Z - (C_2H_4O)_x - C_2H_4 - Z - R'_h$$

en la que R_h es un grupo alquilo, arilo o alcarilo, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos unidos a los átomos de carbono de la cadena principal,

en la que R'_h es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o una de sus combinaciones, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos unidos a los átomos de carbono de la cadena principal,

en la que uno o ambos de R_h y R'_h pueden contener un grupo de polidialquilsiloxano de fórmula:

$$R - (SiR_2O)_n - SiR_2 -$$

en la que cada grupo R es de forma independiente un grupo alquilo o arilo que tiene de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, cíclica o acíclica, y puede contener uno o más heteroátomos, n=2 a 20, Z es un -O-, -S-, -CO-, -C(O)O-, -NH-, -CONH-, o -N(R)- en el que R es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, que puede contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre o nitrógeno, y puede contener uno o más grupos óxido de etileno,

x es un número seleccionado tal que el porcentaje en peso de óxido de etileno en el tensioactivo es entre aproximadamente 20 y 80 por ciento;

y sus mezclas.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método para preparar un artículo microfibrilado hidrófilo. El método incluye extruir una mezcla del polímero elaborable por fusión seleccionado de polipropileno, polietileno y sus mezclas, y el componente hidrófilo, en una cantidad eficaz para mejorar la hidrofilicidad del artículo microfibrilado, para formar una película, orientar la película para formar un material microfibrilable, y microfibrilar el material microfibrilable para formar un artículo microfibrilado hidrófilo. El componente hidrófilo es como el componente hidrófilo usado en el artículo de la invención.

La invención se refiere a la preparación de artículos microfibrilados que incluyen microescamas o microfibras microfibriladas hidrófilas. Los artículos microfibrilados en general se preparan a partir de una combinación elaborable por fusión de ingredientes que incluyen un polímero elaborable por fusión y un componente hidrófilo. El componente hidrófilo puede ser o no elaborable por fusión por sí mismo.

Los artículos microfibrilados se preparan a partir de materiales seleccionados, típicamente en forma de un polímero elaborado por fusión convertido en una película polímera que se puede microfibrilar para formar una pieza fragmentada de la película en forma de una microfibra o microescama. Dichos materiales que forman microfibras o microescamas se denominan en esta memoria “materiales microfibrilables”.

Tal como se usa en esta memoria, las expresiones “artículo de microescamas o microfibras” y “artículo microfibrilado” se refiere a materiales microfibrilados que tienen una estructura superficial que incluye una microfibra o una microescama, o una estructura superficial de tamaño y forma similar creada por microfibrilación. Se entiende que un tipo tal de estructura, una microfibra, tiene un tamaño y formas característicos que incluyen un diámetro eficaz menor que 20 micrómetros y una relación de dimensiones transversales de 1,5:1 a 20:1, una área de la sección transversal de aproximadamente 0,5 μm^2 a aproximadamente 3,0 μm^2, y puede proporcionar una superficie preferida con una superficie específica de 0,5 a 30 metros cuadrados por gramo. Se entiende que otro tipo de estructura microfibrilada, una microescama microfibrilada o “microescama”, comprende una estructura esquistosa. En esta estructura, las microescamas, que en general tienden a ser paralelas entre sí, se conforman como una lámina o una cinta de tipo lámina en la que la magnitud de la longitud de las dos dimensiones de la microescama es al menos 10 veces, preferiblemente al menos 20 veces, la magnitud de la longitud de la tercera dimensión de la microescama. Las microescamas pueden tener típicamente una longitud o grosor medio menor que 20 micrómetros, preferiblemente menor que aproximadamente 5 micrómetros, más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 3 micrómetros. Las microescamas pueden tener típicamente una anchura media menor que aproximadamente 200 micrómetros, preferiblemente menor que aproximadamente 80 micrómetros, más preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 30 micrómetros. La relación de dimensiones de la superficie de las microescamas puede estar en el intervalo, p. ej., de 1:1 a 1:20, y puede depender de cuando de equilibrada está la orientación. Un estiramiento menos equilibrado conduce a una microescama más de tipo cinta. Las escamas se pueden conectar entre sí y tienden a ser continuas en una dirección longitudinal o de la anchura. Las dimensiones se pueden medir usando un microscopio electrónico de barrido.

En las patentes de Estados Unidos números 6.469.451, 6.680.114, 6.110.588, y 6.333.433 se describen ejemplos de estructuras de microescamas y microfibras.

Los términos microescama y microfibra no incluyen materiales de fibras de electreto como se describe en la patente de EE.UU. nº Re. 30.782, que se preparan por fibrilación mecánica de todo el grosor de una película orientada para formar fibras. La caracterización de un ejemplo de fibras preparadas de acuerdo con el documento Re. 30.782 puso de manifiesto dimensiones de las fibras de 10 micrómetros de grosor por 40 micrómetros de anchura, con un diámetro efectivo de 25 micrómetros.

Los materiales microfibrilables incluyen una variedad de polímeros elaborables por fusión o películas polímeras elaboradas por fusión que se pueden elaborar más por microfibrilación para formar microfibras o microescamas. En general, los materiales microfibrilables que se pueden microfibrilar para formar microfibras o microescamas incluyen materiales capaces de ser elaborados por la acción mecánica u otra acción, en especial por microfibrilación con un fluido para producir una rotura, división u otra forma de fragmentación o alteración del material para formar una microfibra o microescama sobre o a partir de una superficie del material. Los ejemplos representativos importantes de materiales microfibrilables incluyen materiales de película polímera, orientados, extruidos que tienen la morfología adecuada para permitir la microfibrilación en una microescama o microfibra, en especial por técnicas de hidroenredado.

Los materiales microfibrilables típicamente están hechos de materiales polímeros elaborados por fusión, que tienen una estructura o morfología que incluye al menos una característica que tras el contacto mecánico producirá una microescama o microfibra que se forma de la película polímera, que típicamente incluye la orientación adecuada del material polímero. Las propiedades de una película que facilitan la formación de escamas o microfibras pueden incluir: características estructurales tales como huecos, microhuecos u otras alteraciones en el polímero, orientación de la película, p. ej., orientación biaxial o uniaxial; múltiples capas; en especial cuando una interfase en las superficies de diferentes capas debilita la estructura interna de una película de multicapas, o cuando las películas son extremadamente finas tal como "películas de microcapas"; y morfología, tal como la cristalinidad. La orientación adecuada puede estar presente solo en la película para permitir la microfibrilación. Alternativamente, pueden estar presentes de manera combinada la orientación y una o más de estas características diferentes. Cuando se encuentran combinaciones de diferentes propiedades, la cantidad o gravedad de una o ambas propiedades se puede reducir respecto a la cantidad o gravedad de la propiedad que sería necesaria para permitir la fibrilación si sólo estuviera presente esta única propiedad.

Los polímeros útiles para preparar microescamas o microfibras hidrófilas de la invención incluyen una variedad de diferentes materiales polímeros elaborables por fusión y mezclas y combinaciones de diferentes materiales polímeros. Un ejemplo importante de una clase útil de polímeros elaborables por fusión son los polietilenos y polipropilenos, que incluyen específicamente polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico, mezclas de polipropileno isotáctico, atáctico y/o sindiotáctico, y mezclas de uno cualquiera de estos con otro polímero elaborable por fusión.

Las propiedades que pueden facilitar la microfibrilación se pueden crear en una película durante la elaboración de la película. En general, las propiedades y combinaciones de las propiedades descritas se pueden producir en una película polímera seleccionado uno o más de los siguientes: composición del material polímero; condiciones de elaboración, p. ej., condiciones de elaboración durante la extrusión o coextrusión de una mezcla polímera elaborable por fusión; múltiples capas de una película, p. ej., una película de microcapas; condiciones de elaboración después de extrusión o coextrusión, incluyendo posiblemente etapas individuales o combinaciones de etapas, tales como moldeado, templado, recocido, calandrado, orientación, alargamiento en estado sólido, técnicas de RollTrusion y similares.

Las películas polímeras típicamente comprenden cadenas moleculares largas que tienen una cadena principal de átomos de carbono. La capacidad de microfibrilar una superficie de un Him polímero a menudo no se materializa debido a la orientación aleatoria y enredado de las cadenas de polímero individuales. Como un método para facilitar la microfibrilación, las cadenas de polímero se pueden orientar para que sean relativamente más paralelas entre sí y estén parcialmente desenredados. El grado de orientación molecular se puede definir en términos de relación de alargamiento, que es la relación de una longitud final a una longitud original. La orientación se puede lograr por una combinación de técnicas, incluidas las etapas de calandrado y orientación longitudinal.

La microfibrilación de películas polímeras se puede facilitar por la orientación de la película, incluida la orientación biaxial o uniaxial. La orientación biaxial significa que una película se alarga o estira sustancialmente en dos direcciones. La orientación uniaxial significa que una película se alarga o estira en una dirección relativamente más de los que se estira en otra, p. ej., la dirección perpendicular. Como métodos de ejemplo, una película se puede estirar en una dirección de la máquina mientras que su anchura no se sujeta, y la película se hace más larga en longitud, más fina y más estrecha en anchura. En otro método de ejemplo, la anchura se puede mantener constante mientras que se estira la longitud. En otras palabras, se puede lograr suficiente orientación para la microfibrilación induciendo una cantidad relativamente mayor de orientación en una dirección, p. ej., la dirección de la máquina, comparado con un grado menor de orientación en otra dirección, en especial una dirección perpendicular, tal como la dirección transversal.

La cristalinidad también puede afectar a la capacidad de una película, en particular de una película con orientación uniaxial, para ser microfibrilable. Se pueden elaborar una variedad de materiales semicristalinos, cristalinos y altamente cristalinos para ser microfibrilables y poder ser elaborados para formar microfibras o microescamas. Los ejemplos de materiales polímeros para formar películas microfibrilables pueden incluir películas semicristalinas elaboradas por fusión que tienen una cristalinidad maximizada inducida en la capa de película polímera por una combinación óptima de moldeado y posterior elaboración tal como calandrado, recocido, estiramiento y recristalización. Para el polipropileno, como ejemplo, la cristalinidad preferida puede ser por encima de 60%, preferiblemente por encima de 70%, lo más preferiblemente por encima de 75%. La cristalinidad se puede medir por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y comparación con los valores extrapolados para los polímeros 100% cristalinos. Véase, p. ej., B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, Boston, Mass., 1990.

La microescama y los materiales y películas microfibrilables que forman microfibras también pueden contener esferulitas y microhuecos para facilitar la fibrilación. Véase, p. ej., la patente de Estados Unidos número 6.110.588.

Se puede usar cualquier combinación adecuada de composición de película polímera y etapas de elaboración y condiciones para impartir suficiente orientación y estructura microscópica, p. ej., cristalinidad, huecos y microhuecos, esferulitas, múltiples capas, microcapas, etc., para producir un material microfibrilable tal como una película o capa de una película de multicapas que se puede microfibrilar para formar microescamas o microfibras. Estas condiciones pueden incluir combinaciones de moldeo, templado, recocido, calandrado, orientación, estirado en estado sólido, RollTrusion, y similares.

Algunos ejemplos específicos de materiales elaborables por fusión que se pueden usar para preparar una capa de material microfibrilable se discuten en la patente de Estados Unidos número 6.110.588. Los polímeros semicristalinos de ejemplo incluyen polietileno de alta y baja densidad, polioximetileno, polipropileno, poli(fluoruro de vinilideno), poli(metil-penteno), poli(etilen-clorotrifluoroetileno), poli(fluoruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), nailon 6, nailon 66, polibuteno, y polímeros cristales líquidos termotrópicos, mezclas de uno cualquiera o más de estos polímeros con otro de estos u otro polímero o un copolímero hecho de cualquiera de los monómeros listados y cualesquiera otros monómeros listados o un monómero diferente. Los ejemplos importantes de polímeros útiles incluyen poliolefinas tales como polipropileno y polietileno, que están fácilmente disponibles con coste bajo y pueden proporcionar propiedades muy deseables en los artículos microfibrilados tales como un módulo alto y resistencia a la tracción alta.

En el contexto de la presente invención, se usa un polímero elaborado por fusión seleccionado de polipropileno, polietileno y sus mezclas.

El peso molecular del polímero se puede elegir de modo que el polímero sea elaborable por fusión (es decir, extruible o coextruible) en las condiciones de elaboración usadas en la extrusión y coextrusión, y combinado con una cantidad útil del componente hidrófilo. Para el polipropileno y polietileno, por ejemplo, el peso molecular puede ser de aproximadamente 5.000 a 499.000, y preferiblemente es de aproximadamente 100.000 a 300.000.

Con referencia todavía a la patente '588, describe que se puede usar cualquier combinación adecuada de condiciones de elaboración para impartir cristalinidad y orientación a una película elaborada por fusión. Empezando con una película colada, elaborada por fusión, la película se puede, por ejemplo, calandrar, estirar, orientar, moldear, templar, recocer, alargar, tratar por RollTrusion, etc. Dicha elaboración en general sirve para aumentar el grado de cristalinidad de la película polímera, así como el tamaño y número de esferulitas.

La patente '588 describe detalles adicionales y cita ejemplos de realizaciones preferidas de materiales y técnicas, y etapas de elaboración opcionales, que se pueden usar para preparar materiales microfibrilables útiles. Esta descripción junto con la presente descripción y el conocimiento disponible para el experto en la técnica permitirá preparar las películas y artículos descritos en esta memoria.

Otra clase de materiales microfibrilables que se puede usar de acuerdo con la invención incluye polímeros espumados y orientados, preferiblemente polímeros termoplásticos. La espuma se puede hacer usando elaboración por extrusión, por ejemplo, añadiendo uno o más polímeros y gas o fluido supercrítico (SCF) a una extrusora por dos tornillos (TSE, por sus siglas en inglés *twin-screw extruder*) o por un solo tornillo (SSE, por sus siglas en inglés *single-screw extruder*). Una forma de añadir gas a la corriente de polímero es usar un agente químico de soplado (CBA, por sus siglas en inglés *chemical blowing agent*) tal como azodicarbonamida o una mezcla de bicarbonato sódico/ácido cítrico. El CBA se degrada a temperaturas elevadas, generando gas por descomposición o reacción. Otra forma de añadir gas a la corriente de polímero es usar un agente físico de soplado (PBA, por sus siglas en inglés *physical blowing agent*) tal como dióxido de carbono, nitrógeno o pentano. El gas o el SCF y el polímero se mezclan completamente, preferiblemente en una mezcla de una fase a presión elevada. Cuando la mezcla resultante sale de la extrusora, el polímero se está espumado, y la espuma extruida resultante típicamente tiene una densidad que es aproximadamente 28 por ciento menor que la del polímero solo sin espumar.

Después el polímero espumado se orienta de forma uniaxial o biaxial. Para orientar de forma uniaxial el polímero espumado, la espuma se alimenta en un orientador longitudinal (OL) y se orienta entre aproximadamente 2 y 12 veces la longitud original. Para orientar espumas de una forma biaxial, se puede usar un OL combinado con una rama tensora para orientar secuencialmente la espuma en las direcciones de la máquina y transversal. De la misma forma, se puede usar un equipamiento de orientación biaxial simultánea, tal como una rama tensora con mordazas aceleradoras, para generar espumas orientadas más isotrópicas. El procedimiento de orientación puede elevar o disminuir la densidad de la espuma dependiendo de las condiciones del procedimiento. Sin embargo, la espuma orientada típicamente tiene una densidad de aproximadamente 20 a 80 por ciento menor que el polímero sin espumar solo. En general, las espumas de menor densidad tienen mayor contenido de huecos, lo cual aumenta la tasa de microfibrilación.

Aunque las espumas orientadas se pueden generar con una variedad de procedimientos, preferiblemente las espumas se pueden hacer de una forma similar a la descrita en la solicitud de patente en tramitación junto con la presente del cesionario USSN 09/602,032, "Foam and Method of Making," presentada el 6/21/2001. Las espumas creadas usando el procedimiento y los materiales descritos en la misma presentan tamaños de celda mucho menores que las espumas convencionales, proporcionando así un material visualmente más atractivo, más uniforme y más microfibrilable.

Véase también la patente de Estados Unidos nº 6.468.451, que describe materiales fibrilados hechos de polipropilenos de alta resistencia en fundido espumados y orientados, que son polímeros útiles para hacer espumas útiles en

la presente invención. Se considera que los polipropilenos con alta resistencia en fundido incluyen polipropilenos que tienen resistencias en fundido en el intervalo de 25 a 60 cN a 190ºC. La resistencia en fundido se puede medir usando un reómetro elongacional extruyendo el polímero por un capilar de 2,1 mm de diámetro que tiene una longitud de 41,9 mm, a 190ºC y a una velocidad de 0,030 cm/s; después el hilo se estira a una velocidad constante mientras se mide la fuerza. Preferiblemente, la resistencia en fundido de un polipropileno de alta resistencia en fundido puede estar en el intervalo de 30 a 55 cN, como se describe en el documento WO 99/61520. Los ejemplos de polipropilenos de alta resistencia en fundido típicos incluyen los polipropilenos ramificados. Los polipropilenos pueden ser homopolímeros o copolímeros, con comonómeros incluyendo el etileno.

Los polipropilenos espumables de alta resistencia en fundido de ejemplo pueden consistir en homopolímeros de propileno o pueden comprender un copolímero que tiene 50% en peso o más de contenido de monómero de propileno. El polipropileno espumable puede comprender una mezcla o combinación de homopolímeros o copolímeros de propileno con un homo o copolímero distinto de los homo o copolímeros de propileno.

Los copolímeros de propileno de alta resistencia en fundido particularmente útiles son los de propileno y uno o más monómeros no propilénicos. Los copolímeros de propileno incluyen copolímeros aleatorios, de bloques y de injerto de propileno y monómeros olefínicos seleccionados del grupo que consiste en α-olefinas C3-C8 y dienos C4-C10. Los copolímeros de propileno también pueden incluir terpolímeros de propileno y α-olefinas seleccionadas del grupo que consiste en α-olefinas C3-C8, en los que el contenido de α-olefina de dichos terpolímeros preferiblemente es menor que 45% en peso. Las α-olefinas C3-C8 incluyen 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 3-mentil-1-buteno, 1-hexeno, 3,4-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, 3-metil-1-hexano, y similares. Los ejemplos de dienos C4-C10 incluyen 1, 3-butadieno, 1,4-pentadieno, isopreno, 1,5-hexadieno, 2,3-dimetil-hexadieno y similares.

Otros polímeros que se pueden añadir al polipropileno de alta resistencia en fundido en la composición espumable incluyen polietilenos de densidad alta, media, baja y baja lineal, fluoropolímeros, poli(1-buteno), copolímero de etileno/ácido acrílico, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/propileno, copolímero de estireno/butadieno, copolímero de etileno/estireno, copolímero de etileno/acrilato de etilo, ionómeros y elastómeros termoplásticos tales como copolímero de estireno/etileno/butilenos/estireno (SEBS) y de etileno/propileno/dieno (EPDM).

Como se ha descrito antes, se pueden usar una variedad de agentes de soplado. La cantidad de agente de soplado incorporada en una mezcla de polímero espumable se puede elegir para que de una espuma que tenga un contenido de huecos mayor que 10%, e incluso mayor que 20%, medido por reducción de la densidad; es decir, 1 - (la relación de la densidad de la espuma respecto a la del polímero solo) x 100. En general, este mayor contenido de huecos en la espuma puede potenciar la fibrilación y puede producir un rendimiento mayor de una superficie fibrilada.

Otro tipo de material microfibrilable que se puede usar en el contexto de la invención para producir microescamas o microfibras hidrófilas y artículos microfibrilados son los materiales de película polímera orientados descritos en la patente de Estados Unidos de los solicitantes 6.331.433, titulada “Films Having a Fibrillated Surface and Methods of Making.” De acuerdo con esta descripción, se preparan mezclas inmiscibles y orientadas de polímero semicristalino y componente iniciador de huecos, de modo que se puedan microfibrilar. Las películas se pueden producir proporcionando una película polímera orientada que comprende una mezcla inmiscible de un polímero cristalino y un componente iniciador de huecos, estirando la película a lo largo de al menos un eje principal para impartir una morfología de huecos, opcionalmente estirando la película a lo largo de un segundo eje principal, y microfibrilando la película con huecos, p. ej., con energía de fluidos, para producir la microfibras o microescamas.

La expresión “componente iniciador de huecos” se refiere a ingredientes que tienen el efecto de producir huecos para facilitar la microfibrilación, e incluye los agentes de espumado mencionados antes. El componente iniciador de huecos también puede ser un material polímero o un material sólido, tal como un material que es inmiscible en el polímero elaborable por fusión, como se acaba de mencionar.

Los ejemplos importantes de agentes iniciadores de huecos incluyen sólidos orgánicos e inorgánicos que tienen un tamaño medio de partículas de aproximadamente 0,1 a 10,0 micrómetros y pueden ser de cualquier forma incluyendo formas amorfas, agujas, husos, placas, diamantes, cubos y esferas. Los componentes sólidos inorgánicos iniciadores de huecos útiles incluyen vidrio sólido o hueco, partículas cerámicas o metálicas, microesferas o perlas; partículas de zeolita; compuestos inorgánicos incluyendo, pero sin limitar, óxidos metálicos tales como óxido de titanio, alúmina, y dióxido de silicio; carbonatos o sulfatos metálicos, alcalinos o alcalinotérreos; caolín, talco, negro de humo, silicatos incluidos metasilicatos de calcio (p. ej., wollastonitas), y similares. Los componentes inorgánicos iniciadores de huecos se pueden elegir para que tengan una superficie de interacción pequeña, debido a la naturaleza química o la forma física, cuando se dispersan en un componente polímero semicristalino. En general, los componentes inorgánicos iniciadores de huecos preferidos no deben ser químicamente reactivos con el componente polímero semicristalino, incluyendo interacciones de ácido/base de Lewis, y preferiblemente tienen interacciones de van der Waals mínimas.

Algunos agentes iniciadores de huecos preferidos pueden incluir polímeros termoplásticos, tales como polímeros semicristalinos y polímeros amorfos, para proporcionar una combinación inmiscible con el componente polímero semicristalino. Una combinación inmiscible muestra múltiples fases amorfas determinadas, por ejemplo, por la presencia de múltiples temperaturas de transición vítrea amorfa.

Los polímeros útiles como componentes iniciadores de huecos incluyen polímeros semicristalinos descritos en esta memoria, así como polímeros amorfos seleccionados para formar fases discretas tras el enfriamiento de un fundido. Los polímeros amorfos útiles incluyen poliestireno, poli(metacrilato de metilo), policarbonato, copolímeros de olefinas cíclicas (COC) tales como copolímeros de etileno y norborneno, y polímeros de endurecimiento tales como caucho de estireno/butadieno (SBR) y caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM). Las combinaciones específicas útiles de mezclas de polímeros inmiscibles incluyen, por ejemplo, polipropileno y poli(tereftalato de butileno), polipropileno y poli(tereftalato de etileno), polipropileno y poliestireno, polipropileno y polietileno de alta densidad, polipropileno y polietileno de baja densidad, polipropileno y policarbonato, polipropileno y polimetilpenteno; y polipropileno y nailon.

Las cantidades preferidas de dichos componentes iniciadores de huecos incluidas en un material fibrilable pueden ser de 1 a aproximadamente 49 por ciento en peso, p. ej., de 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso, de modo que el primer polímero semicristalino forma una fase continua y el componente iniciador de huecos forma una fase discreta discontinua.

Se describen otros detalles y aspectos preferidos de materiales polímeros microfibrilables en la patente de EE.UU. de los cesionarios 6.331.433. Dicha información, combinada con la presente descripción, será útil para el experto en la técnica para preparar microescamas y microfibras hidrófilas y artículos microfibrilados que contienen un componente hidrófilo, de acuerdo con la invención.

Otro tipo de material fibrilable que se puede usar en el contexto de la invención para producir microescamas y microfibras hidrófilas y artículos microfibrilados, incluye las películas polímeras de multicapas denominadas a veces “películas de microcapas”. Las películas de microcapas son conocidas en la técnica de las películas polímeras, y son muy conocidas por sus propiedades ópticas. Se describen ejemplos de construcciones de películas de microcapas y métodos para preparar películas de microcapas (y alguna explicación de sus usos y principios de su funcionamiento), por ejemplo, en las siguientes patentes de Estados Unidos: Patentes de EE.UU. nº 5.269.995, 6.124.971, 6.101.032, y 6.680.114.

Las películas de microcapas se comprenden de forma general, y se conocen por sus propiedades ópticas especiales. Las películas de microcapas útiles en el contexto de la invención, aunque son similares en la construcción y en los métodos de preparación, se preparan con la idea de formar microescamas o microfibras a partir de la película, en vez de proporcionar películas con propiedades ópticas seleccionadas.

Las películas de microcapas se pueden producir a partir de una gran variedad de materiales polímeros coextruidos para formar una pila de múltiples (preferiblemente un gran número) capas de uno o diferentes polímeros, copolímeros o mezclas de polímeros, que tienen un grosor muy pequeño, preferiblemente extremadamente pequeño.

El grosor de la película total y de las capas individuales de una película de microcapas puede ser cualquier grosor que permita la microfibrilación. Cada uno de dichos valores de grosor puede tener limitaciones prácticas basadas en consideraciones de elaboración, tales como el número total máximo de capas que se pueden moldear usando un procedimiento de coextrusión, el grosor mínimo de dichas capas y el grosor total de una película coextruida que se puede moldear o elaborar más, p. ej., calandrar.

Una película de microcapas puede incluir decenas, cientos, miles o decenas de miles de capas del mismo, de similares o de cualquier número de composiciones polímeras diferentes, que pueden ser un solo polímero, un copolímero o una mezcla de dos o más polímeros o copolímeros. Las razones para elegir un polímero o copolímero como parte de una pila puede depender de diferentes factores relacionados en especial con las propiedades deseadas de las diferentes capas en la pila; de como esas propiedades se relacionan con otras capas de la pila; y de la capacidad de los diferentes tipos de materiales de formar microescamas y microfibras; entre otros factores. Por ejemplo, se pueden incluir microcapas de dos o más materiales polímeros en una sola pila de microcapas para obtener una película de microcapas que se puede microfibrilar para producir microescamas o microfibras con cualquier número de polímeros diferentes y propiedades en una sola superficie microfibrilada.

La película de microcapas puede contener tantos materiales como capas hay en la pila, o más. Para facilitar la fabricación las pilas preferidas pueden contener solo unos pocos materiales diferentes, o sólo uno o dos.

Los ejemplos de materiales polímeros útiles para las capas de una película de microcapas pueden incluir materiales polímeros tales como poli(naftalato de etileno) (PEN); poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET); copoliésteres amorfos, copolímeros de PEN tales como Co-PEN 90/10; PET vítreo PETG); poli((met)acrilato de metilo) y copolímeros de los mismos; polipropileno; poliestireno; poliestireno atáctico; polietileno; caucho de etileno/propileno totalmente saturado en una matriz de polipropileno; metaloceno-poli(alfa-olefina); etileno-propileno; etileno-acetato de vinilo en polipropileno; polipropileno injertado con maleato en polipropileno, y similares.

En el contexto de la presente invención, se usa un polímero elaborado por fusión seleccionado de polipropileno, polietileno y sus mezclas.

Algunas películas de microcapas se pueden orientar, en especial se pueden orientar de forma uniaxial para hacer que una o más capas se conviertan en una capa microfibrilable.

Las películas de microcapas se pueden producir usando técnicas de coextrusión y equipamiento que conoce en general el experto en la técnica. En general, de acuerdo con los métodos de coextrusión, se dividen múltiples corrientes de uno o una serie de diferentes materiales polímeros elaborables por fusión para que fluyan por un bloque de alimentación modular, que puede estar dividido además en subcorrientes y recombinar en una corriente compuesta que pasa por una boquilla de extrusión para formar una película de multicapas en la que cada capa muy fina en general es paralela a las superficies principales de las capas adyacentes.

El número de capas en la película se puede seleccionar para lograr las propiedades de fibrilación deseadas, típicamente usando un número mínimo de capas por razones de grosor de la película, flexibilidad y economía. Aunque las películas que tienen más capas también pueden ser útiles, p. ej., hasta 40.000 capas o más, las películas útiles típicamente pueden tener menos de 10.000 capas, más preferiblemente menos de 5.000 capas e incluso más preferiblemente menos de 2.000 o 1.000 capas.

El grosor total típico de las películas coladas (microcapas en el procedimiento), después de la extrusión pero antes de cualquier procedimiento de extrusión posterior tal como alargamiento o calandrado, puede estar en el intervalo de 5 mils (127 μm) a aproximadamente 400 mils (10,160 μm), p. ej., de aproximadamente 10 mils (254 μm) a aproximadamente 400 mils (10,160 μm), p. ej., 10 a 100 mils (254 μm a 2540 μm), prefiriéndose a veces el intervalo de aproximadamente 30 mils (762 μm) a aproximadamente 65 mils (1651 μm). El grosor de las capas típicas de una película de multicapas, cuando se ha extruido y antes de la posterior elaboración tal como calandrado o estirado, puede ser cualquier grosor, en general de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 10.000 μm, estando el grosor típico aproximadamente en el intervalo de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 100 μm.

A la capacidad para lograr la microfibrilación de una película de microcapas le puede influir la composición de las capas, el número de capas y el grosor de cada capa, y las condiciones de elaboración usadas para preparar la película. En el caso de polímeros orgánicos que se pueden orientar por estiramiento, en general las películas se preparan extruyendo y orientando por estiramiento a una temperatura seleccionada, seguido opcionalmente de fraguado con calor a una temperatura seleccionada. Alternativamente, las etapas de extrusión y orientación se pueden realizar simultáneamente. Se ha encontrado que la microfibrilación de una película de microcapas se puede lograr estirando una película sustancialmente en una dirección (orientación uniaxial o monoaxial). Típicamente es útil una orientación uniaxial de 3:1 o más, para formar microfibras.

Los métodos para producir cualquiera de diferentes tipos de materiales y películas microfibrilables son conocidos en la técnica de los materiales polímeros y elaboración de películas. Se pueden usar polímeros elaborables por fusión y otros materiales con esos métodos, y con un componente hidrófilo de acuerdo con la invención, basado en la selección adecuada de los productos químicos, propiedades y cantidades de cada uno, para producir materiales o películas microfibrilables para producir microfibras y microescamas hidrófilas. Los ejemplos de técnicas útiles incluyen la extrusión, coextrusión, laminación, y otros métodos conocidos de elaboración de películas, todos los cuales son conocidos y comprendidos en la técnica de las películas polímeras. El equipamiento útil para producir las películas también será evidente para los expertos en la técnica, e incluye extrusoras, extrusoras de boquillas de múltiples cavidades, y laminadores, así como varios tipos diferentes de equipamientos conocidos en las técnicas de las películas y elaboración de películas, algunos de los cuales se mencionan en esta memoria. También se conocen las técnicas de elaboración posteriores para las películas tales como el moldeo, templado, recocido, calandrado, orientación, alargamiento en estado sólido, RollTrusion y similares. Usando estas técnicas, el equipamiento adecuado y la presente descripción, un experto en la técnica podrá preparar materiales microfibrilables y artículos microfibrilados de acuerdo con la invención.

En general, en el contexto de la invención, se incluye un componente hidrófilo en un material polímero elaborable por fusión, p. ej., como se ha descrito antes, para ser elaborado junto con un artículo microfibrilado. La química y cantidad de componente hidrófilo se seleccionan de modo que el polímero elaborable por fusión que contiene material elaborable por fusión y el componente hidrófilo todavía pueda ser elaborado en una superficie de microescamas o microfibras microfibrilada, que significa que la mezcla del polímero elaborable por fusión y el componente hidrófilo sigue siendo elaborable por fusión para formar una película que se puede elaborar más en una película microfibrilable (p. ej., por extensión, orientación o calandrado, etc.), y que la película elaborada por fusión y elaborada adicionalmente se puede microfibrilar para formar microescamas o microfibras hidrófilas en una superficie de la película.

El que se pueda incluir satisfactoriamente o no una cantidad de un componente hidrófilo particular en un polímero elaborable por fusión y se pueda elaborar para producir microescamas o microfibras hidrófilas como se ha discutido antes, se puede determinar partiendo de la presente descripción en general, y de forma más específica como sigue. Como uno de los criterios, un componente hidrófilo se podrá mezclar, combinar, disolver uniformemente o incorporar de otra forma en un polímero elaborable por fusión en una cantidad que produzca hidrofilicidad en una microescama o microfibra microfibrilada resultante, pero que no elimine la naturaleza de elaborable por fusión de la mezcla del polímero elaborable por fusión y el componente hidrófilo. En otras palabras, un componente hidrófilo debería poderse añadir al polímero elaborable por fusión, y la mezcla debería poderse elaborar por fusión en una película que tenga propiedades mecánicas útiles y buena consistencia y uniformidad, en una cantidad al menos suficiente para elaborar más la película extruida en un artículo microfibrilado. También se puede seleccionar y añadir un componente hidrófilo en una cantidad que permita extender, orientar longitudinalmente o calandrar la película de la mezcla de polímero elaborado por fusión y componente hidrófilo, para proporcionar la película con una combinación adecuada de propiedades mecánicas, propiedades químicas, propiedades físicas (p. ej., huecos) y propiedades morfológicas (p. ej., cristalinidad y orientación), para formar microescamas o microfibras tras la microfibrilación; y la película debe

poderse estirar, orientar o elaborar de otra forma, sin romperse o rasgarse, para proporcionar una película orientada capaz de ser microfibrilada para formar microescamas o microfibras. Un componente hidrófilo también debe seleccionarse de modo que la película de la mezcla de polímero y componente hidrófilo, orientada y elaborada por fusión, se pueda elaborar para formar microfibras o microescamas hidrófilas a partir de la película por microfibrilación, p. ej., que la película elaborada mantenga suficientes propiedades mecánicas para soportar la microfibrilación, y basándose en la morfología etc., que se acaban de mencionar, pueda formar microfibras y/o microescamas cuando se microfibrile. Finalmente, el componente hidrófilo todavía debe estar presente y ser eficaz en la estructura microfibrilada para mejorar la hidrofilicidad del material polímero. No todos los materiales hidrófilos conocidos y disponibles en el comercio del gran número que hay serán útiles de acuerdo con estos criterios, con uno cualquiera o más de los polímeros elaborables por fusión útiles para formar una película microfibrilada. Un experto en la técnica, basándose en la presente descripción, estará suficientemente informado para identificar componentes hidrófilos que se pueden usar para formar microescamas y microfibras hidrófilas, así como sus cantidades útiles, combinados con diferentes tipos de polímeros elaborables por fusión, tales como los que contienen componentes iniciadores de huecos, los que contienen microcapas, y los elaborados para que incluyan un agente de sopado, así como otros.

Un tipo de componente hidrófilo útil es la clase de materiales conocida como tensioactivos hidrófilos. Los tensioactivos hidrófilos incluyen materiales conocidos disponibles en el comercio, y tienen una variedad de formas químicas diferentes, incluyendo formas químicas aniónicas, no iónicas, catiónicas y anfóteras, etc., así como muchas variedades de diferentes especies de compuestos químicos dentro de cada una de estas clases más amplias, p. ej., los fluorados, no fluorados y los sustituidos con grupos funcionales químicos tales como grupos ácidos (p. ej., ácido carboxílico), amidas, aminas; hidroxilos y otros.

Los tensioactivos químicos fluorados incluyen compuestos no iónicos que contienen grupos fluoroalifáticos que contienen uno o más bloques de grupos de polioxialquileno solubilizadores en agua, en sus estructuras. Se describe una clase de dichos tensioactivos en la patente de EE.UU. nº 5.300.357 (Gardiner), cuya descripción se incorpora en esta memoria por referencia. En general, un tipo de tensioactivo químico fluorado útil en la invención incluye los representados a continuación por la Fórmula I:

$$(R_f - Q)_n - Z \qquad (I)$$

en la que:

R_f es un grupo fluoroalifático que tiene al menos 4 átomos de carbono totalmente fluorados, que puede ser de cadena lineal, ramificada, o si es suficientemente larga, cíclica, o cualquiera de sus combinaciones. La cadena principal en el radical fluoroalifático puede incluir uno o más heteroátomos catenarios, tales como átomos de oxígeno, azufre hexavalente y nitrógeno trivalente, unidos sólo a átomos de carbono de la cadena principal. Se prefieren los grupos fluoroalifáticos totalmente fluorados, pero pueden estar presentes átomos de hidrógeno o cloro como sustituyentes, con la condición de que no haya más de un átomo de cualquiera de ellos presente por cada dos átomos de carbono. Aunque R_f puede contener un número grande de átomos de carbono, los compuestos en los que R_f no tiene más de 20 átomos de carbono típicamente pueden ser adecuados, porque cadenas de R_f más largas normalmente representan un uso menos eficaz del flúor de lo que es posible con cadenas más cortas. Se pueden preferir los grupos o cadenas fluoroalifáticos que contienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono. En general, R_f puede contener entre aproximadamente 40 y aproximadamente 78 por cuento en peso de flúor. La parte terminal del grupo R_f puede contener preferiblemente al menos cuatro átomos de carbono completamente fluorados, p. ej., $CF_3CF_2CF_2CF_2$-, y los compuestos particularmente preferidos son aquellos en los que el grupo R_f está totalmente o sustancialmente completamente fluorado, como en el caso en el que R_f es un perfluoroalquilo, p. ej., $CF_3(CF_2)_n$-. Los grupos R_f adecuados incluyen, por ejemplo, C_4F_9-, C_8F_{17}-, $C_6F_{13}CH_2CH_2$-, y $C_{10}F_{21}$-CH_2CH_2-.

Q en la Fórmula I anterior es un grupo conector multivalente, en general divalente, o es un enlace covalente, que proporciona un medio para unir R_f con el grupo Z descrito, Q puede comprender un grupo que contiene heteroátomo, p. ej., un grupo tal como -S-, -O-, -CO-, -SO_2-, -N(R)- (en el que R es un hidrógeno o un grupo alquilo C1 a C6 sustituido o sin sustituir que puede comprender un heteroátomo catenario tal como O, N, S), -C_nH_{2n}- (n =1 a 6); Q puede comprender una combinación de dichos grupos, para dar, por ejemplo, -CON(R)C_nH_{2n}-, -SO_2N(R)C_nH_{2n}-, -$SO_3C_6H_4$N(R)C_nH_{2n}-, -SO_2N(R)$C_nH_{2n}O[CH_2CH(CH_2Cl)O]_gCH_2CH(CH_2Cl)$- (n=1 a 6; g=1 a 10), -$SO_2N(CH_3)C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$-, -$SO_2N(C_2H_5)C_2H_4OCH_2CH(OH)CH_2$-, -$SO_2N(H)CH_2CH(OH)CH_2NHC(CH_3)CH_2$-, -$(CH_2)_2S(CH_2)_2$-, y -$(CH_2)_4SCH(CH_3)CH_2$-.

Z en la Fórmula I anterior es un grupo solubilizador en agua, no iónico que comprende un grupo polioxialquileno, $(OR')_x$, en el que R' es un grupo alquileno que tiene de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, tal como -CH_2CH_2-, -$CH_2CH_2CH_2$-, -$CH(CH_3)CH_2$-, y -$CH(CH_3)CH(CH_3)$-, y x es un número entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20. Z preferiblemente puede contener un grupo polioxietileno. Las unidades de oxialquileno en el polioxialquileno pueden ser iguales, tales como en el polioxipropileno, o pueden encontrarse como una mezcla, tal como en una cadena lineal o ramificada de unidades de oxietileno y oxipropileno distribuidas aleatoriamente, es decir, poli(oxietileno-co-oxipropileno), o como en bloques de cadenas lineales o ramificadas de unidades de oxipropileno. La cadena de polioxialquileno puede estar interrumpida o puede incluir una o más uniones catenarias tales como cuando Z incluye un grupo de fórmula O-CH_2-CH(O-)-CH_2-O-, con la condición de que dichas uniones no alteren sustancialmente el carácter solubilizador en agua de la cadena de polioxialquileno. El grupo Z puede terminar con un

hidroxilo, éter de alquilo inferior, éter de alcarilo, o éter de fluoroalquilo, por ejemplo, -OCH_3, -OCH_2CH_3, -$OC_6H_4C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2CH_3$, -$OC_6H_4(C_9H_{19})_2$, -$OC_{12}H_{25}$, -$OC_{14}H_{29}$, -$OC_{16}H_{33}$, o -O-$QR_f$ (en el que Q y R_f son como se han definido antes); y

n es un número de 1 a 6;

Entre los ejemplos preferidos de tensioactivos de Fórmula I están $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_7CH_3$, $C_4F_9SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_7CH_3$, $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_9C_8H_{17}$, $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_{10}C_6H_4C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2CH_3$, y $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)(CH_2CH_2O)_{10}C_{12}H_{25}$.

Los tensioactivos no iónicos que contienen grupo fluoroalifático, incluidos los representados en la Fórmula I, se pueden preparar usando métodos conocidos, incluidos los métodos descritos en la patente de EE.UU. nº 2.915.554 (Albrecht *et al.*), incorporada en esta memoria por referencia. La patente de Albrecht describe la preparación de compuestos no iónicos que contienen grupos fluoroalifáticos a partir de productos intermedios químicos fluorados que contienen hidrógeno activo, tales como alcoholes fluoroalifáticos (p. ej., $R_fC_2H_4OH$), ácidos (p. ej., R_f $SO_2N(R)CH_2CO_2H$), y sulfonamidas (p. ej., $R_fSO_2N(R)H$), por reacción de los productos intermedios con, por ejemplo, óxido de etileno, para dar, respectivamente, $R_fC_2H_4(OC_2H_4)_nOH$, $R_fSO_2N(R)CH_2CO_2(C_2H_4O)_nH$, y $R_fSO_2N(R)(C_2H_4O)_nH$, en los que n es un número mayor que aproximadamente 3 y R es un hidrógeno o un grupo alquilo inferior (p. ej., de 1 a 6 átomos de carbono). Se pueden preparar compuestos análogos por tratamiento del producto intermedio con óxido de propileno. Los oligómeros fluoroalifáticos descritos en la patente de EE.UU. nº 3.787.351 (Olson), y algunos condensados de alcohol fluorado-óxido de etileno descritos en la patente de EE.UU. nº 2.723.999 (Cowen *et al.*), cuyas descripciones se incorporan en esta memoria por referencia, también se consideran útiles. Los tensioactivos no iónicos que contienen grupo fluoroalifático que contienen grupos hidrocarbonados de cadena larga se pueden preparar haciendo reaccionar un epóxido fluoroalifático, por ejemplo, con un alquilfenol o alcohol etoxilado, tal como $CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4(OC_2H_4)_{9,5}OH$ o $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$, respectivamente, en presencia de eterato de BF_3. También se pueden preparar convirtiendo primero el alquilfenol o alcohol etoxilado en un cloruro por reacción con cloruro de tionilo, y después haciendo reaccionar el cloruro resultante con una sulfonamida alifática que contiene un hidrógeno activo, por ejemplo $C_8F_{17}SO_2NH(CH_3)$, en presencia de carbonato sódico o yoduro potásico.

Una clase de tensioactivos hidrófilos que contienen polioxietileno no iónicos y no fluorados, que se pueden usar solos o junto con los tensioactivos no iónicos que contienen grupo fluoroalifático, se puede representar en general por la siguiente Fórmula II:

$$R_h - Z - (C_2H_4O)_x - C_2H_4 - Z - R'_h \qquad (II)$$

en la que

R_h es un grupo alquilo o arilo o una de sus combinaciones, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y la cadena principal también puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre hexavalente y nitrógeno trivalente unidos a los átomos de carbono de la cadena principal;

R'_h es un átomo de hidrógeno o es un grupo alquilo o arilo como se ha descrito antes para R_h;

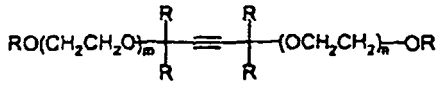
uno o ambos de R_h y R'_h pueden contener un grupo polidialquilsiloxano de fórmula R-$(Si(R)_2-O)_n$-$Si(R)_2$-, en la que todos los grupos R representados se seleccionan de forma independiente de grupos alquilo o arilo que tienen de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos o no sustituidos, pueden ser de cadena lineal o ramificada, cíclicos o acíclicos y pueden contener uno o más heteroátomos catenarios; y en la que n se puede elegir de modo que n es entre 2 y aproximadamente 40, preferiblemente 2 y aproximadamente 20, y tal que el porcentaje en peso del polioxietileno en el tensioactivo es entre aproximadamente 20 y 80 por ciento, preferiblemente entre 30 y 60 por ciento en peso.

Z es un átomo de oxígeno o azufre o tiene la fórmula -CO-, -COO-, -NH-, -CONH-, o -N(R)- en la que R es un grupo alquilo o arilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre o nitrógeno, y puede contener uno o más grupos óxido de etileno; cuando R es un grupo alquilo, este grupo alquilo puede ser cíclico o acíclico; y

x es un número seleccionado de modo que el porcentaje en peso de óxido de etileno en el tensioactivo es entre aproximadamente 20 y 80 por ciento, preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 por ciento.

Los tensioactivos hidrocarbonados representativos de acuerdo con la Fórmula II anterior incluyen alquilfenoles etoxilados (tales como las series Triton TX, Igepal CA e Igepal CO, disponibles en el comercio en Union Carbide Corp. y Rhone-Poulenc Corp. respectivamente), dialquilfenoles etoxilados (tales como las series Igepal DM, también disponibles en el comercio en Rhone-Poulenc Corp.), alcoholes grasos etoxilados (tales como las series Tergitol; disponibles en el comercio en Union Carbide Corp.) y diésteres de ácido graso polioxietilenados (tales como las series Mapeg DO, disponibles en el comercio en PPG Industries, Inc.).

Otra clase de tensioactivos que contienen polioxietileno no iónicos y no fluorados útiles combinados con los tensioactivos fluoroalifáticos descritos antes, se pueden describir con la siguiente Fórmula III:

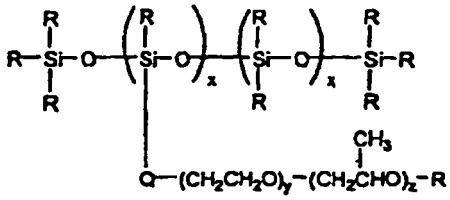


en la que:

n y m son números entre 2 y aproximadamente 20 y se eligen de modo que el porcentaje en peso de polioxietileno en el tensioactivo es entre 20 y 80 por ciento, preferiblemente entre 30 y 60 por ciento; y

cada R se selecciona de forma independiente entre sí como un grupo alquilo o arilo que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal pueden ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones; dicha cadena principal también puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos, tales como átomos de oxígeno, azufre hexavalente y nitrógeno trivalente, unidos sólo a los átomos de carbono de la cadena principal.

Otra clase de tensioactivos que contienen polioxietileno no iónicos y no fluorados útiles en la práctica de la invención combinados con uno o más de los tensioactivos fluoroalifáticos, incluye los compuestos de organosiloxano que se pueden representar en general por la siguiente Fórmula IV:



en la que:

n, x, y, y z indican el número de unidades que se repiten en el tensioactivo representado y se eligen de modo que el porcentaje en peso de poli(óxido de etileno) en el tensioactivo está entre 20 y 80 por ciento, preferiblemente entre 40 y 70 por ciento, y más preferiblemente entre 40 y 60 por ciento. Se entenderá que las unidades de siloxano recurrentes en la fórmula representada pueden estar situadas aleatoriamente en la molécula de tensioactivo;

Q es un grupo conector, multivalente, en general divalente, o es un enlace covalente, que proporciona un medio para unir el átomo de silicio con el grupo oxialquileno representado; Q puede comprender un grupo que contiene heteroátomo, p. ej., un grupo que contiene -O-, -CO-, $-C_nH_{2n}O-$, o $-OC_nH_{2n}O-$ en los que n es un número de 1 a 6; y

cada R se selecciona de forma independiente entre sí como un grupo alquilo o arilo, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y la cadena principal también puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos tales como átomos de oxígeno, azufre hexavalente y nitrógeno trivalente unidos a los átomos de carbono de la cadena principal.

Los tensioactivos de organosiloxano útiles del tipo representado por la Fórmula IV incluyen polidimetilsiloxanos etoxilados, tales como Silwet L-77, disponible en el comercio en Union Carbide Corp.

Otra clase de tensioactivos hidrófilos útiles en la invención, incluye monoglicéridos, derivados de glicerol y ácidos grasos de longitud de cadena media a larga (es decir, C_8 a C_{16}) tales como ácidos caprílico, cáprico y láurico. Véase, por ejemplo, la publicación internacional PCT número WO 00/71789. Preferiblemente, los monoglicéridos pueden derivar de ácidos grasos C_{10} a C_{12} y pueden ser de calidad alimentaria y materiales generalmente reconocidos seguros ("GRAS" por sus siglas en inglés Generally Regarded as Safe). Los ejemplos de monoglicéridos preferidos incluyen monolaurato de glicerol, monocaprato de glicerol y monocaprilato de glicerol. Puesto que los monoglicéridos típicamente están disponibles en forma de mezclas de glicerol sin reaccionar, monoglicéridos, diglicéridos, y triglicéridos, se puede preferir usar mezclas que contienen una concentración alta (por ejemplo, mayor que aproximadamente 80% en peso, preferiblemente mayor que aproximadamente 85% en peso, más preferiblemente mayor que aproximadamente 90% en peso, y más preferiblemente mayor que aproximadamente 92% en peso) del monoglicérido. Una forma conveniente de determinar si una de las mezclas mencionadas, o incluso un monoglicérido particular, funcionará en la invención, es calcular el equilibrio hidrófilo-lipófilo ("valor HLB") para la mezcla. Típicamente, el valor HLB de una de las mezclas mencionadas disminuye con el aumento de la longitud de cadena del ácido graso

y también disminuye cuando aumenta el contenido de diglicéridos y triglicéridos en la mezcla. Los materiales útiles (incluyendo los monoglicéridos puros) típicamente tienen valores de HLB de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 9, más preferiblemente de aproximadamente 5,3 a aproximadamente 8. Los ejemplos de materiales disponibles en el comercio particularmente útiles incluyen los disponibles en Med-Chem Laboratories, East Lansing, MI, con el nombre comercial LAURICIDEN™, y Dimodan ML-90, un monolaurato de glicerol de 90% de pureza, disponible en Danisco EE.UU., Inc. a través del distribuidor Gillco Ingredients, Vista, CA.

Otra clase de tensioactivos hidrófilos útiles en la presente invención solos o con uno cualquiera o más de los tensioactivos monoglicéridos descritos antes, son los ésteres de ácidos grasos y sorbitol anhidro, tal como SPAN™ 20 (monolaurato de sorbitán) y SPAN 40 (monopalmitato de sorbitán) disponible en ICI Americas Inc., EXACT™ 4023 disponible en Exxon, y Montell™ DP-8340 disponible en Montell, y sus derivados de polioxietileno TWEEN™ 20 y TWEEN 40, disponibles en ICI Americans Inc. Se prefieren longitudes de cadenas de ácidos grasos de 8 a 16 carbonos, siendo preferido de 12 a 16.

Se pueden preparar realizaciones de artículos microfibrilados de la invención combinando o mezclando de otra forma uniformemente un tensioactivo hidrófilo en un polímero elaborable por fusión sólido, p. ej., por mezclamiento íntimo del tensioactivo hidrófilo con polímero elaborable por fusión en pelets o en polvo, y extruyendo fundida la mezcla en una película o banda usando cualquier procedimiento para elaborar dichas películas o bandas, tal como por extrusión convencional o coextrusión, etc.

Se puede añadir tensioactivo hidrófilo a un polímero elaborable por fusión en una cantidad suficiente para mejorar la hidrofilicidad del artículo microfibrilado, p. ej., microescamas o microfibras del artículo. Se debe usar suficiente tensioactivo hidrófilo para producir una hidrofilicidad deseada, pero no tanto para que impida la elaboración de la mezcla del polímero elaborable por fusión y el tensioactivo hidrófilo para formar un artículo microfibrilado. El tensioactivo hidrófilo no se debe añadir en una cantidad que haga que el producto de la mezcla se vuelva excesivamente débil o se rompa cuando se funde, se estira o se orienta, o no pueda ser microfibrilado. Las cantidades útiles del tensioactivo hidrófilo incluidas en un polímero elaborable por fusión pueden variar dependiendo de las características químicas particulares de cada componente y de otros factores. Los ejemplos de las cantidades útiles pueden estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 partes en peso de tensioactivo hidrófilo basado en 100 partes en peso de polímero elaborable por fusión, siendo preferido el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de tensioactivo hidrófilo, basado en 100 partes en peso de polímero elaborable por fusión.

Otro tipo de componente hidrófilo útil incluye los polímeros hidrófilos.

Los ejemplos de polímeros hidrófilos incluyen materiales polímeros conocidos tales como polímeros que contienen ácido carboxílico, por ejemplo, polímeros y copolímeros sintetizados a partir de ácido acrílico y/o ácido metacrílico incluidas sus sales, poliacrilamidas, poliésteres, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y otros polímeros. En determinados tipos de polímeros hidrófilos, se incluyen uno o más grupos funcionales en la cadena principal del polímero para potenciar la naturaleza hidrófila del polímero. Por ejemplo, un polímero hidrófilo puede incluir cualquier tipo de cadena principal polímera que contenga grupos hidrófilos en la cadena, grupos hidrófilos colgantes, grupos hidrófilos terminales, o sus combinaciones. Los ejemplos de grupos hidrófilos incluyen grupos hidroxilo, grupos oxialquileno, grupos amino, grupos ácido carboxílico, grupos amido, grupos amido cíclicos, y grupos sulfonato, entre otros. Los grupos oxialquileno de ejemplo pueden ser oxietileno o una combinación de oxietileno con oxipropileno, oxibutileno o ambos. Los grupos amido cíclicos pueden ser 2-pirrolidinonilo, 2-piperidinonilo, y similares. Los grupos sulfonato pueden ser grupos ácido sulfónico y sus sales. Los grupos carboxilato pueden ser grupos ácido carboxílico y sus sales. Los ejemplos específicos de polímeros hidrófilos importantes incluyen poliésteres sulfonados; polivinilpirrolidona; mezclas de polivinilpirrolidona con copolímeros que contienen ácido carboxílico elaborables por fusión; y poliacrilamidas tales como poli(dialquilacrilamidas), p. ej., poli(N,N-dimetilacrilamida). Los polímeros que contienen ácido carboxílico elaborables por fusión preferidos para las mezclas con polivinilpirrolidona son ionómeros, por ejemplo, copolímeros ionómeros de etileno y ácido acrílico o metacrílico.

El polímero hidrófilo que está comprendido en el componente hidrófilo usado en la presente invención se selecciona de homo y copolímeros de polivinilpirrolidona, un poliéster sulfonado, un poli(óxido de etileno), un ácido (met) acrílico, copolímeros ionómeros de etileno y ácido acrílico y sus mezclas. Alternativamente, el polímero hidrófilo que está comprendido en el componente hidrófilo usado en la presente invención se selecciona de polivinilpirrolidona, una mezcla de polivinilpirrolidona y un copolímero ionómero de etileno y ácido acrílico o metacrílico, un poliéster sulfonado, y sus mezclas.

Un polímero hidrófilo puede ser por si mismo “elaborable por fusión” o no serlo. De acuerdo con la invención, los polímeros hidrófilos elaborables por fusión o de otra forma, se pueden añadir a un polímero elaborable por fusión en una cantidad suficiente para mejorar la hidrofilicidad, pero también suficiente para retener las propiedades de la película que permiten la elaboración del polímero elaborable por fusión para formar una película que es una película microfibrilable hidrófila.

La cantidad de polímero hidrófilo incluido en cualquier película microfibrilable particular o artículo microfibrilable puede ser cualquier cantidad que de como resultado un artículo microfibrilable hidrófilo de forma conveniente, incluida una cantidad que mejore la hidrofilicidad de un polímero elaborable por fusión menos hidrófilo.

La cantidad particular de polímero hidrófilo usado en cualquier artículo microfibrilado específico se puede basar en una variedad de factores tales como la hidrofilicidad deseada; las características químicas del polímero hidrófilo; las características químicas del polímero elaborable por fusión u otros ingredientes; condiciones de elaboración y propiedades físicas de los ingredientes, tales como la capacidad de la mezcla del polímero hidrófilo y polímero elaborable por fusión para ser extruida, orientada, microfibrilada, etc. De forma general, se pueden considerar útiles cantidades entre 1 y 70 partes en peso de polímero hidrófilo por 100 partes de polímero hidrófilo y polímero elaborable por fusión totales. Las cantidades típicas de polímero hidrófilo frente a polímero elaborable por fusión pueden estar en el intervalo de aproximadamente 10 a 50 partes en peso de polímero hidrófilo por 100 partes de polímero hidrófilo y polímero elaborable por fusión totales, siendo preferido a veces el intervalo entre 20 y 30 partes en peso de polímero hidrófilo. La cantidad exacta de cualquier combinación de polímero hidrófilo-polímero elaborable por fusión dependerá de muchos factores. Como ejemplo de una clase de materiales, las cantidades relativas preferidas de poliéster sulfonado en un polietileno o polipropileno puede estar en el intervalo de 10 a 30% en peso, más preferiblemente 25 a 30% en peso de poliéster sulfonado, por polímero total.

Una vez que se ha preparado un material microfibrilado a partir de un polímero elaborable por fusión y un componente hidrófilo, el material se puede microfibrilar para producir una superficie de microescamas o microfibras por una variedad de métodos conocidos y comprendidos.

El término "microfibrilación" tal como se usa en esta memoria, se refiere a métodos para impartir energía para liberar microfibras, microescamas o estructuras de tamaño y forma similares a partir de una película polímera microfibrilable. Algunos métodos para hacer esto son conocidos en la técnica de los materiales polímeros de elaboración, e incluyen métodos para impartir un fluido gaseoso, por ejemplo, técnicas de ultrasonidos, y métodos para impartir fluidos líquidos tales como agua, por ejemplo usando chorros de agua a alta presión. Opcionalmente, antes de la microfibrilación, una película se puede someter a otras etapas mecánicas para producir microfibras macroscópicas a partir del material microfibrilable, tal como por el uso de un tambor giratorio o rodillo que tiene elementos cortantes tales como agujas o dientes en contacto con la película en movimiento, o por giros, cepillado (tal como con un rodillo de puerco espín), frotamiento, por ejemplo con almohadillas de piel, y doblado.

Una superficie microfibrilada es una superficie que incluye microescamas o microfibras de una o más capas de un material microfibrilable. Las microescamas o microfibras son partes del material microfibrilable que se han separado o fragmentado mecánicamente al menos parcialmente de una película continua. Estas partes se pueden ver o considerar o hacer referencia como microfibras, microescamas u otras formas de trozos de tamaño y forma similares fragmentados de la película, que típicamente tienen un tamaño y forma que dependen del material microfibrilable particular y de sus propiedades físicas y químicas, tales como el tipo y grado de orientación, la presencia y tamaño de huecos, capas múltiples, grosor de la capa, esferulitas, etc. Un ejemplo de dicha forma fragmentada son las microfibras, que basándose en estos factores, típicamente pueden ser relativamente planas, finas o alargadas, p. ej., con "forma de cinta", con una sección transversal típicamente rectangular. Otras formas pueden ser relativamente más grandes que las microfibras, y pueden tener una forma más como una "escama" o "microescama" rectangular plana. Las microfibras y microescamas preferiblemente permanecen unidas al material microfibrilado en un extremo, pero también pueden estar completamente separadas de la película base.

En particular las microfibras tienen una sección transversal rectangular con una relación de dimensiones de las secciones transversales (anchura transversal a grosor) en el intervalo de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 20:1, preferiblemente de 3:1 a 9:1. Las microfibras preferidas también pueden tener una o más de las siguientes características o dimensiones: un diámetro efectivo medio de 0,01 a 10 micrómetros, preferiblemente menor que 5 micrómetros; un área media de la sección transversal de 0,5 μm^2 (micrómetros cuadrados) a 3,0 μm^2, preferiblemente de aproximadamente 0,7 μm^2 a 2,1 μm^2. Además, los lados de las microfibras de forma rectangular normalmente no son suaves, sino que pueden tener un aspecto festoneado en la sección transversal. Las superficies de las microfibras preferidas pueden presentar una superficie específica de al menos 0,25 metros cuadrados por gramo, medida usando un analizador Autosorb-6 Physisorption (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL) usando nitrógeno como el producto de absorción.

Si un material con huecos o espumado está orientado de forma biaxial, después de microfibrilación la mayoría de la superficie del material comprende estructuras esquistosas, p. ej., microescamas. Estas estructuras tienen un grosor medio de 1 a 20 micrómetros, preferiblemente menos de 5 micrómetros, y una anchura media de uno a cientos de micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 5 a 30 micrómetros. Estas estructuras esquistosas típicamente pueden presentar superficies específicas mayores que 0,5 m^2/g, preferiblemente mayores que 0,7 m^2/g, cuando se miden usando un analizador Autosorb-6 Physisorption (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, Fl) con nitrógeno como producto de absorción.

Un método de microfibrilar una superficie de película es con chorros de fluido. En este procedimiento, uno o más chorros de una corriente de fluido fina impacta la superficie del material microfibrilable que puede estar apoyado en una pantalla o cinta que se mueve, liberando así microfibras o microescamas de la matriz polímera de la película. El grado de microfibrilación depende del tiempo de exposición del material microfibrilable al chorro de fluido, la presión del chorro de fluido, el área de la sección transversal del chorro de fluido, el ángulo de contacto del fluido, las propiedades del polímero, y en menor medida de la temperatura del fluido.

Se puede usar cualquier tipo de fluido líquido o gaseoso. Los fluidos líquidos pueden incluir agua o disolventes orgánicos tales como etanol o metanol. Se pueden usar gases adecuados tales como nitrógeno, aire o dióxido de carbono, así como mezclas de líquidos y gases. Cualquiera de estos fluidos preferiblemente no hincha (es decir, no es absorbido por la película). El fluido puede ser preferiblemente agua.

La temperatura del fluido puede ser elevada, aunque se pueden obtener resultados adecuados usando fluidos a temperatura ambiente. La presión del fluido debe ser suficiente para impartir algún grado de microfibrilación a al menos una parte de un material microfibrilable, y las condiciones adecuadas pueden variar ampliamente dependiendo del fluido, la naturaleza del material polímero, incluyendo la composición y morfología, configuración del chorro de fluido, ángulo de impacto y temperatura. Típicamente, el fluido puede ser agua a temperatura ambiente y a presiones de al menos 3400 kPa, aunque se pueden usar presiones menores y tiempos de exposición más largos. Dicho fluido impartirá en general un mínimo de 5 vatios/cm^2 o 10 W/cm^2 basado en cálculos suponiendo incomprensibilidad del fluido, una superficie lisa, y que no hay pérdidas debido a la fricción.

Los chorros se pueden configurar de modo que se microfibrile toda o parte de la superficie de la película. Alternativamente, los chorros se pueden configurar de modo que sólo se microfibrilen zonas seleccionadas de la película. Algunas zonas de la película también se pueden cubrir, usando agentes de cubrimiento convencionales, para dejar zonas seleccionadas sin microfibrilación. Igualmente, el procedimiento se puede llevar a cabo de forma que la superficie microfibrilada penetre sólo parcialmente o totalmente a través del grosor de una sola capa de material microfibrilable de una película microfibrilable de multicapas, o totalmente o parcialmente por una o más capas de material microfibrilable adyacentes: Si se desea que la microfibrilación se extienda por el grosor entero de una película microfibrilable de multicapas, se pueden seleccionar las condiciones de modo que se mantenga la integridad del artículo microfibrilado y la película no se separe en hebras o microfibras individuales.

Se describen ejemplos de productos y procedimientos que pueden ser útiles con los de la invención en el documento US 6.977.113 y en la solicitud de patente de Estados Unidos en tramitación con la del cesionario de número de serie 09/858.273, titulada “Microfiber-Entangled Products and Related Methods,” presentada el 15 de Mayo, 2001.

Se puede usar una máquina de hidroenredado, por ejemplo, para microfibrilar una superficie de un material microfibrilable, exponiendo el material microfibrilable a chorros de fluido. Alternativamente, se puede usar un chorro de agua a presión con una cabeza que gira u oscila, que permite el control manual del impacto del chorro de fluido. Dichas máquinas están disponibles en el comercio.

La microfibrilación también se puede realizar por otros métodos como entenderá el experto en la técnica, p. ej., por inmersión de un material microfibrilable en un medio cavitante de alta energía, p. ej., y logrando la cavitación aplicando ondas de ultrasonidos al fluido.

Ejemplos

Glosario

FCS-1 - $C_8F_{17}SO_2N(Et)(CH_2CH_2O)_{7,2}CH_3$ preparado según el documento USP 2.915.554 (Ahlbrecht, *et. al.*).

FCS-2 - $C_8F_{17}SO_2N(Me)(CH_2CH_2O)_{10}PhC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ preparado según el procedimiento del compuesto F-18 en la patente de EE.UU. nº 5.804.625 (Temperante, *et al.*).

NuWet™ 500 - una mezcla de polidimetilsiloxano organomodificado (> 65% en peso), poli(óxido de alquileno) (< 20% en peso), y alquilo etoxilado (< 20% en peso), disponible en OSI Specialties, Danbury, CT.

poli(vinilpirrolidona) - PVP K90, disponible en International Specialty Products, Wayne, NJ.

Surlyn 1705 - un copolímero ionómero de etileno y ácido acrílico, disponible en Dupont Chemical Co., Wilmington, DE.

Pycal 94 - polioxietilen-aril-éter, disponible en Uniqema, Wilmington, DE.

MBX-50 - perlas de vidrio, disponibles en Sekisui Plastics, Tokio, Japón.

Irganox 1010 - un antioxidante disponible en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. **PEG-P20K** - un poli(óxido de etileno), resina PEG Pluracol 20K Pastille, suministrado por BASF, Ludwigshafen, Alemania.

Monolaurato de sorbitán- disponible como SPAN™ 20 de Uniqema, New Castle, DE. **Dimodan ML-90** - monolaurato de glicerol de 90% de pureza, disponible en Danisco USA, Inc. a través del distribuidor Gillco Ingredients, Vista, CA.

Procedimientos de Ensayo

Procedimiento de ensayo I

Medición de la densidad y determinación del contenido de huecos

La densidad de las películas y microfibras se midió a 23ºC en agua desionizada de acuerdo con el método de ASTM D792-86. Las muestras se pesaron en una balanza de alta precisión Mettler AG245 (Mettler-Toledo, Inc., Highstown, NJ), y se sumergieron en agua. Se midió la masa de agua desplazada usando el montaje de medición de densidad. Así se determinó el volumen de agua desplazado por la muestra, y combinándolo con el peso de la muestra se usó para calcular la densidad de la muestra. Después se calculó el contenido de huecos como sigue:

$$\text{Contenido de huecos calculado} = \{1-(\text{densidad final}/\text{densidad inicial})\} \times 100$$

donde la densidad inicial es la densidad de la película colada antes de la orientación, y la densidad final es la densidad de la película orientada.

Procedimiento de ensayo II

Medición de la relación de alargamiento

La relación de alargamiento de algunas de las películas se calculó dividiendo la velocidad de salida del rodillo 4 de la calandria/orientador longitudinal entre la velocidad de entrada de la banda colada en los rodillos 1 y 2. El rodillo 4 y los rodillos 1 y 2 eran como se describen en el Ejemplo comparativo C1.

Procedimiento de ensayo III

Cálculo de la relación de alargamiento

Las relaciones de alargamiento de algunas de las películas se calcularon de la siguiente forma. Se midieron la densidad, anchura y grosor de la película colada y de la película orientadas y con huecos. Suponiendo la conservación de la masa, las relaciones de alargamiento de las películas orientada y con huecos se calcularon dividiendo (densidad x anchura x grosor) de la película colada entre (densidad x anchura x grosor) de la película orientada y con huecos de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de alargamiento} = (\text{densidad} \times \text{anchura} \times \text{grosor})_{\text{película colada}} / (\text{densidad} \times \text{anchura} \times \text{grosor})_{\text{película orientada}}$$

Procedimiento de ensayo IV

Absorción y retención total de agua

Para determinar como de bien podía absorber y retener agua cada una de las muestras, se hicieron los siguientes ensayos. Primero se pesó cada uno de los materiales fibrilados en una balanza. Después se sumergió cada muestra en un recipiente de agua tibia durante un minuto. Se cogió una esquina de la muestra usando unas pinzas, y la muestra se transfirió a una balanza con un movimiento fluido. La absorción total de agua se registró como (peso húmedo-peso seco)/peso seco. Se midió la retención de agua sumergiendo la muestra en un recipiente de agua durante un minuto, cogiendo una esquina de la muestra con unas pinzas, sacando la muestra completamente del agua, colgando la muestra de unas pinzas de resorte, dejando escurrir la muestra durante un minuto, y pesando la muestra. Se registró la retención de agua como (peso después de escurrir un minuto-peso seco)/peso seco.

Adicionalmente, debido a que las muestras se microfibrilaron en una extensión similar, pero no necesariamente igual, se determinó la absorción de aceite de las muestras, puesto que la absorción de aceite era una medida aproximada de la extensión de la microfibrilación. Típicamente, cuanto más microfibrilada estaba una muestra, más aceite absorbía. Las películas microfibriladas secas se pesaron, y después se sumergieron en aceite de cacahuete durante un minuto. Se midieron la absorción de aceite total y retención de aceite después de escurrir un minuto por los procedimientos descritos antes, excepto que se usó aceite de cacahuete en lugar de agua.

Procedimiento de ensayo V

Ensayo de la tasa de absorción de agua

La tasa de absorción de agua da una medida cualitativa de la naturaleza hidrófila de la muestra. Se desarrolló un método de ensayo para determinar la tasa de absorción de agua para una muestra fibrilada. Se preparó una muestra de 2,54 cm de ancho y al menos 10,16 cm de longitud y se marcó con líneas paralelas a intervalos de 0,635 cm perpendiculares a la dirección longitudinal de la muestra. Se sujetó con abrazadera un extremo de la muestra y el otro extremo se cargó ligeramente de modo que la muestra colgara verticalmente de la abrazadera. La muestra sujeta por la

abrazadera se bajó lentamente a un recipiente con agua hasta que la superficie del agua llegara a la primera "marca" de la muestra. Se anotó el tiempo que tardaba el agua en absorberse por capilaridad hasta la siguiente "marca". También se anotaron los periodos de tiempo posteriores para que el agua se absorbiera por capilaridad a las "marcas" sucesivas, y se calculó la absorción de agua como la media de las relaciones de la distancia entre cada "marca" (0,635 cm) y el tiempo para que el agua se absorbiera por capilaridad de una "marca" a la siguiente.

Ejemplos

Ejemplo comparativo C1

Se preparó una película de polipropileno extruyendo homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) en una extrusora de un solo tornillo con un perfil de temperaturas de la extrusora de 210ºC, 226ºC, 238ºC, y 249ºC desde la boca de alimentación hasta el final de la extrusora. El cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 249ºC. La extrusora se equipó con un tornillo de barrera que tenía una clavija de mezcla y con una boquilla de una sola capa de 12,7 cm de ancho que tenía un orificio con una abertura nominal de 1,27 mm. Se preparó una película que tenía un grosor de 1,36 mm y un anchura de 127 mm usando un terminal de colado de 3 rodillos apilados. En la pila de tres rodillos, el rodillo inferior de acero inoxidable revestido de cobre se ajustó a 190ºC, el rodillo medio de acero inoxidable revestido de cromo se ajustó a 210ºC, y el rodillo superior de caucho de silicona se enfrió con agua a 55ºC. El fundido de polímero que salía de la boquilla de la extrusora entraba en la pila de tres rodillos entre los rodillos inferior y medio, y después de pasar entre los rodillos inferior y medio, se desplazaba sobre el rodillo medio a la abertura formada entre los rodillos medio y superior. Después de pasar sobre el rodillo superior, la película colada resultante salía de la pila de tres rodillos. Durante la preparación de la película, el rodillo de caucho de silicona se calentó hasta casi la temperatura del rodillo medio. La película colada tenía una densidad de 0,9 g/cm^3 determinada por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y se orientó longitudinalmente como sigue. Se alimentó la película colada desde un terminal de desenredado a una velocidad de 0,27 m/min por una serie de rodillos de tensión y a una abertura entre rodillos de compresión de una calandria (rodillos 1 y 2). Cada uno de los rodillos 1 y 2 tenían una velocidad periférica de 0,91 m/min y 1,1 m/min, respectivamente, a una temperatura de 120ºC, y un hueco entre los rodillos de 0,18 mm. La película que sale de los rodillos 1 y 2 se orientó más al pasar sobre el rodillo 3 calentado y después el rodillo 4 calentado en una configuración en "S". El rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 6,14 m/min y una temperatura de 145ºC. El rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 6,45 m/min y una temperatura de 140ºC. La película resultante se pasó por una parte del rodillo 5, que no estaba caliente y simplemente se usó para enfriar la película. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se enrolló sobre un mandril con tensión. Para cada una de las películas, se eligió la velocidad del rodillo 4 para que estuviera justo por debajo de la velocidad a la que se rompe la película. La película se orientó a una relación de alargamiento de 23,6:1 determinado por el Procedimiento de ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 98 micrómetros, una anchura de 165 mm y una densidad de 0,87 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 4% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló en las dos superficies principales en un dispositivo de hidroenredado (70 cm de ancho, S/N 101, Proyecto nº 2303: fabricado por Honeycomb Systems Inc., Biddeford, Maine) usando aproximadamente 14 MPa de presión de agua, con 6 pasadas por cada lado por el dispositivo de hidroenredado, una velocidad de la cinta de 3,05 m/min, y una tira de chorros de agua que tenía 15,75 agujeros/cm, con cada agujero de 110 micrómetros de diámetro. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 1

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 80% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX), 17% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina PP3445, disponible en Atofina Inc., Houston TX), y 3% en peso de FCS-1 en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 204ºC, 221ºC, 232ºC, y 243ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 140ºC, y el rodillo medio se ajustó a 150ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 0,99 mm, una anchura de 111 mm, una densidad de 0,91 g/cm^3 determinado por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo Comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a una velocidad de 0,24 m/min, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 5,49 m/min, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 5,76 m/min. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 23,9:1, determinada por el Procedimiento de ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 90 micrómetros, una anchura de 500 mm y una densidad de 0,71 g/cm^3. Se calculó que la película orientada contenía 22% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 11,7 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 6 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se preparó una película por extrusión de una mezcla que contenía 80% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX), 17% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina PP3445, disponible en Atofina Inc., Houston TX), y 3% en peso de FCS-2 en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 204ºC, 221ºC, 232ºC, y 243ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 1,23 mm, una anchura de 119 mm, una densidad de 0,92 g/cm^3 determinada por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo Comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a una velocidad de 0,23 m/min, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 5,49 m/min, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 5,49 m/min. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 24,0:1 determinada por el Procedimiento de ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 110 micrómetros, una anchura de 530 mm y una densidad de 0,72 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 22% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que se usaron 11,7 MPa de presión de agua y la película se pasó por el dispositivo de hidroenredado 6 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 99% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) con 1% en peso de NuWet™ 500 en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 204ºC, 221ºC, 232ºC, y 243ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 1,08 mm, una anchura de 119 mm, una densidad de 0,91 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 5,49 m/min y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 5,76 m/min. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 21,6:1 determinada por el Procedimiento de ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 117 micrómetros, una anchura de 540 mm y una densidad de 0,80 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 12% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que se usaron aproximadamente 11,7 MPa de presión de agua y la película se pasó por el dispositivo de hidroenredado 7 veces por cada lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se preparó una película por extrusión de una mezcla que contenía 90% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) con 10% en peso de PEG-P20K en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 188ºC, 204ºC, 216ºC, y 227ºC, el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 232ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 170ºC y el rodillo medio se ajustó a 190ºC. La película colada tenía un grosor de 1,40 mm, una anchura de 159 mm y una densidad de 0,91 g/cm^3.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo Comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a una velocidad de 0,14 m/min, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 2,85 m/min, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 2,85 m/min. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 20,3:1 determinada por el Procedimiento de ensayo II. Obsérvese que esta película no se estiró hasta la rotura. La película orientada tenía un grosor de 181 micrómetros, una anchura de 505 mm y una densidad de 0,86 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 5% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, pero usando aproximadamente 13,8 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 20 veces por cada lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se preparó una película por extrusión de una mezcla que contenía 80% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) con 20% en peso de PEG-P20K en una extrusora por un solo

tornillo como en el Ejemplo 4. La película colada resultante tenía un grosor de 1,40 mm, una anchura de 159 mm, una densidad de 0,92 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo 4. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 20,3:1 determinada por el Procedimiento de Ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 151 micrómetros, una anchura de 610 mm y una densidad de 0,93 g/cm^3. Se calculó que la película no contenía huecos, como se determinó por el Procedimiento de ensayo I. Sin embargo, la película parecía turbia o con huecos.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, pero usando aproximadamente 13,8 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 12 veces por cada lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 96% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX), 1,2% en peso de monolaurato de sorbitán, y 2,8% en peso de monolaurato de glicerol en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto por las siguientes diferencias. El perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 210ºC, 226ºC, 238ºC, y 249ºC, y el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 249ºC. En la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 210ºC, el rodillo medio se ajustó a 210ºC y el rodillo de caucho de silicona superior se enfrió con agua a 100ºC. La película colada tenía un grosor de 1,18 mm, una anchura de 112 mm y una densidad de 0,91 g/cm^3.

La película colada se alimentó de un terminal de desenredado a la abertura entre rodillos de compresión de una primera calandria (dos rodillos) a una velocidad periférica de 1,22 m/min, una temperatura de 121ºC, y una presión de 3,45 MPa. La película que salía de la primera calandria se alimentó a un segundo y tercer equipo de calandria de arrastre (dos rodillos en cada equipo) trabajando a la mayor velocidad periférica posible sin rotura de la película. La película orientada y con huecos resultante se enrolló en un mandril con tensión. Las películas se orientaron a una relación de alargamiento de 13,5:1 determinada por el Procedimiento de ensayo III, tenían un grosor de 138 micrómetros, una anchura de 140 mm, y contenían 10,8% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que se usaron aproximadamente 11,7 MPa de presión de agua y la película se pasó por el dispositivo de hidroenredado 6 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 90% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) y 10% en peso de una mezcla hinchable con agua y extruible, en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 210ºC, 226ºC, 238ºC y 246°C, y el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 246ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 210ºC y el rodillo superior de caucho de silicona se enfrió con agua a 100ºC. La mezcla hinchable con agua y extruible consistía en el siguiente porcentaje en peso:

57% de polivinilpirrolidona

24% de Surlyn 1705

14% de Pycal 94

3% de MBX-50

2% de Irganox 1010

La película colada resultante tenía un grosor de 1,27 mm, una anchura de 124 mm, una densidad de 0,91 g/cm^3 determinado por el Procedimiento de ensayo I.

En la misma calandria usada en el Ejemplo 6, la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a la abertura entre rodillos de compresión de una primera calandria (dos rodillos) a una velocidad periférica de 1,22 m/min, una temperatura de 154ºC y una presión de 2,76 MPa. La película que salía de la primera calandria se alimentó a un segundo y tercer equipo de calandria de arrastre (dos rodillos en cada equipo) trabajando a la mayor velocidad periférica posible sin rotura de la película. La película orientada y con huecos resultante se enrolló en un mandril con tensión. Las películas se orientaron a una relación de alargamiento de 14,6:1 determinada por el Procedimiento de ensayo III, tenían un grosor de 119 micrómetros, una anchura de 99 mm, y contenían 5,5% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 12,4 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 12 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

Preparación de poliéster sulfonado

Un reactor de acero inoxidable de 3,785 litros equipado con un agitador, termopar, entrada de nitrógeno, columna y refrigerante de extracción de disolvente, se cargó con 5-sodio-sulfoisoftalato de dimetilo (DMSSIP, 117,6 g, 0,397 mol, disponible en E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE), tereftalato de dimetilo, 1228 g, 6,32 mol, disponible en U.S. Chemicals, Inc., New Canaan, CT), etilenglicol (914 g, 14,7 mol, disponible en Dow Chemical Co., Midland, MI), polietilenglicol Carbowax™ 8000 (196 g, 24,5 mmol, disponible en Dow Chemical Co.), acetato de cinc (0,67 g, 3,6 mmol, disponible en Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI), y trióxido de antimonio (0,55 g, 1,9 mmol, disponible en Aldrich). El reactor se presurizó con nitrógeno a 138 kPa, se mantuvo con un barrido lento de nitrógeno, se agitó y calentó a 190ºC, hasta que paró la evolución de metanol (aproximadamente 2 horas). Después la presión se redujo a presión atmosférica y se añadió fosfonoacetato de trietilo (0,82 g, 3,6 mmol, disponible en Aldrich) a la mezcla de reacción. La temperatura de la mezcla de reacción después se subió a 265ºC y se aplicó un vacío para destilar el exceso de etilenglicol del reactor. Después de aproximadamente 45 minutos a 265ºC y una presión de aproximadamente 1 mm, se dejó entrar nitrógeno en el sistema y el producto polímero se drenó del reactor. Se encontró que el polímero tenía una viscosidad inherente de 0,484 dl/g a una concentración de 0,40 g/dl en una mezcla de fenol/orto-diclorobenceno (60/40 en peso) y un punto de fusión de 204ºC.

Preparación de película microfibrilada

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 80% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) y 20% en peso de poliéster sulfonado, en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 204ºC, 208ºC, 213ºC y 215ºC, y el tubo de cuello y la boquilla se mantuvieron a 215ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 32ºC, el rodillo medio se ajustó a 32ºC, y el rodillo de caucho de silicona superior se enfrió con agua a 21ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 1,27 mm, una anchura de 127 mm, una densidad de 0,96 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

En la misma calandria usada en el Ejemplo 6, la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a la abertura entre rodillos de compresión de una primera calandria (dos rodillos) a una velocidad periférica de 1,22 m/min, una temperatura de 137ºC y una presión de 3,45 MPa. La película que salía de la primera calandria se alimentó a un segundo y tercer equipo de calandria de arrastre (dos rodillos en cada equipo) trabajando a la mayor velocidad periférica posible sin rotura de la película. La película calandrada/orientada longitudinalmente y con huecos resultante se enrolló sobre un mandril con tensión. Las películas se orientaron a una relación de alargamiento de 9,2:1 determinada por el Procedimiento de ensayo III, tenían un grosor de 211 micrómetros, una anchura de 89 mm, y contenían 6,2% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 9,7 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 4 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

Se preparó una película por extrusión de una mezcla que contenía 70% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3374X, disponible en Atofina Inc., Houston, TX) y 30% en peso de poliéster sulfonado del Ejemplo 8, en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 203ºC, 209ºC, 213ºC y 213ºC, y el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 213ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 21ºC, el rodillo medio se ajustó a 21ºC, y el rodillo superior de caucho de silicona se enfrió con agua a 21ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 1,27 mm, una anchura de 124 mm, una densidad de 0,98 g/cm^3 determinado por el Procedimiento de ensayo I.

En la misma calandria usada en el Ejemplo 6, la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a la abertura entre rodillos de compresión de una primera calandria (dos rodillos) a una velocidad periférica de 1,22 m/min, una temperatura de 132ºC y una presión de 3,45 MPa. La película que salía de la primera calandria se alimentó a un segundo y tercer equipo de calandria de arrastre (dos rodillos en cada equipo) trabajando a la mayor velocidad periférica posible sin rotura de la película. La película calandrada/orientada longitudinalmente y con huecos resultante se enrolló sobre un mandril con tensión. Las películas se orientaron a una relación de alargamiento de 7,9:1 determinada por el Procedimiento de ensayo III, tenían un grosor de 203 micrómetros, una anchura de 104 mm, y contenía 5,7% de huecos, determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se fibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 8,3 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 3 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Absorción de agua y aceite de diferentes películas basadas en polipropileno microfibriladas

Ejemplo	Peso seco de la película microfibrilada (gramos)	Absorción total de agua	Retención de agua	Absorción total de aceite	Retención de aceite
C1	0,76	0,35	0,30	17,46	13,55
1	0,74	3,90	1,75	16,79	12,64
2	0,73	1,46	1,34	18,04	13,79
3	0,85	0,71	0,54	17,66	12,58
4	1,55	1,44	1,09	11,36	6,40
5	1,01	1,96	1,66	19,42	10,83
6	0,92	1,59	1,81	15,59	11,57
7	0,98	2,15	1,21	17,70	13,06
8	1,07	2,04	1,32	15,82	12,32
9	1,35	2,25	1,24	15,64	12,39

La Tabla 1 muestra que la absorción total de agua y la retención de agua eran significativamente mayores en todos los Ejemplos que en el Ejemplo comparativo C1. Estos resultados muestran los beneficios de la adición de componentes hidrófilos al fundido de polímero, con el fin de crear microfibras hidrófilas de polipropileno. Sorprendentemente, se encontró que películas coladas que contenían los componentes hidrófilos orientaban a relaciones de alargamiento altas y se microfibrilaban con chorros de agua sin arrastrar los componentes hidrófilos. Adicionalmente, las absorciones de aceite similares encontradas para todas las películas microfibriladas mostraban que la menor absorción de agua del Ejemplo comparativo C1 no se debía a una menor extensión de la microfibrilación que en las películas de Ejemplo.

Ejemplo comparativo C2

Se preparó una película de polietileno extruyendo homopolímero de polietileno de alta densidad (Alathon M6020, disponible en Equistar Chemicals, Houston, TX) en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas de la extrusora se ajustó a 188ºC, 210ºC, 216ºC, y 227ºC, y el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 227ºC. La película colada resultante tenía un grosor de 1,22 mm, una anchura de 130 mm, y una densidad de 0,96 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó del terminal de desenredado a una velocidad de 0,24 m/min, cada uno de los rodillos 1 y 2 tenía una velocidad periférica de 0,91 m/min y una temperatura de 70ºC, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 3,20 m/min y una temperatura de 100ºC, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 6,72 m/min y una temperatura de 100ºC. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 28,5:1 determinado por el Procedimiento de Ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 96 micrómetros, y una densidad de 0,90 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 6% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se fibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 13,1 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 6 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película fibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 10

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 95% en peso de homopolímero de polietileno de alta densidad (Alathon M6020, disponible en Equistar Chemicals, Houston, TX), y 5% en peso de una mezcla hinchable con agua y extruible en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C2. La mezcla hinchable con agua y extruible consistía en el siguiente porcentaje en peso:

57% de polivinilpirrolidona

24% de Surlyn 1705

14% de Pycal 94

3% de MBX-50

2% de Irganox 1010

La película colada resultante tenía un grosor de 1,22 mm, una anchura de 130 mm, una densidad de 0,97 g/cm^3 determinado por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a una velocidad de 0,29 m/min, cada uno de los rodillos 1 y 2 tenía una velocidad periférica de 0,91 m/min y una temperatura de 70ºC, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 3,66 m/min y una temperatura de 100ºC y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 7,68 m/min y una temperatura de 100ºC. La película resultante se calandró/orientó longitudinalmente a una relación de alargamiento de 26,3:1 determinado por el Procedimiento de Ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 117 micrómetros, y una densidad de 0,94 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 3% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 11,7 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 7 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película fibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 11

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 90% en peso de homopolímero de polietileno de alta densidad (Alathon M6020, disponible en Equistar Chemicals, Houston, TX), y 10% en peso de una mezcla hinchable con agua y extruible en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo 10. La mezcla hinchable con agua y extruible consistía en el siguiente porcentaje en peso:

57% de polivinilpirrolidona

24% de Surlyn 1705

14% de Pycal 94

3% de MBX-50

2% de Irganox 1010

La película colada resultante tenía un grosor de 1,22 mm, una anchura de 130 mm, y una densidad de 0,98 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que cada rodillo 1 y 2 tenía una velocidad periférica de 0,91 m/min y una temperatura de 70ºC, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 3,66 m/min y una temperatura de 100ºC, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 10,97 m/min y una temperatura de 100ºC. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 39,9:1 determinado por el Procedimiento de ensayo II. Obsérvese que la película se puede haberse deslizado sobre algunos de los rodillos. La película orientada tenía un grosor de 116 micrómetros, y una densidad de 0,98 g/cm^3. Se calculó que la película no contenía huecos, como se determinó por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 11,7 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 6 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película fibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 80% en peso de homopolímero de polietileno de alta densidad (Alathon M6020, disponible en Equistar Chemicals, Houston, TX), 17% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina PP3445, disponible en Atofina Inc., Houston TX), y 3% en peso de FCS-1 en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C2. La película colada resultante tenía un grosor de 1,22 mm, una anchura de 130 mm, y una densidad de 0,95 g/cm^3 por el Procedimiento de ensayo I.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó del terminal de desenredado a una velocidad de 0,40 m/min, cada uno de los rodillos 1 y 2 tenía una velocidad periférica de 0,91 m/min y una temperatura de 70ºC, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 3,66 m/min y una temperatura de 100ºC, y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 10,24 m/min y una temperatura de 100ºC. La película resultante se orientó a una relación de alargamiento de 25,7:1 determinado por el Procedimiento de ensayo II. Obsérvese que la película puede haberse deslizado sobre algunos de los rodillos. La película orientada tenía un grosor de 160 micrómetros, y una densidad de 0,86 g/cm^3. Se calculó que la película contenía 9% de huecos determinado por el Procedimiento de ensayo I.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 13,2 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 4 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

Se preparó una película extruyendo una mezcla que contenía 90% en peso de homopolímero de polietileno de alta densidad (Alathon M6020, disponible en Equistar Chemicals, Houston, TX) con 10% en peso de PEG-P20K en una extrusora por un solo tornillo como en el Ejemplo comparativo C1, excepto que el perfil de temperaturas se ajustó a 171ºC, 193ºC, 204ºC, y 216ºC, el cuello del tubo y la boquilla se mantuvieron a 216ºC, y en la pila de tres rodillos, el rodillo inferior se ajustó a 170ºC y el rodillo medio se ajustó a 190ºC. No se midieron el grosor, la anchura ni la densidad de la película colada.

La película colada se calandró y orientó longitudinalmente como se describe en el Ejemplo comparativo C1, excepto que la película colada se alimentó de un terminal de desenredado a una velocidad de aproximadamente 0,2 m/min, cada uno de los rodillos 1 y 2 tenía una velocidad periférica de 0,91 m/min y una temperatura de 70ºC, el rodillo 3 tenía una velocidad periférica de 2,29 m/min y una temperatura de 100ºC y el rodillo 4 tenía una velocidad periférica de 2,29 m/min y una temperatura de 100ºC. La película calandrada/orientada longitudinalmente resultante se orientó a una relación de alargamiento de 11,4:1 determinado por el Procedimiento de Ensayo II. La película orientada tenía un grosor de 158 micrómetros, y una densidad de 0,99 g/cm^3. No se calculó el contenido de huecos de la película orientada.

Finalmente, la película calandrada/orientada longitudinalmente se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C1, usando sin embargo aproximadamente 13,1 MPa de presión de agua y pasando la película por el dispositivo de hidroenredado 4 veces por lado. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Absorción de agua y aceite de películas basadas en polietileno microfibriladas

Ejemplo	Peso seco de la película microfibrilada (gramos)	Absorción total de agua	Retención de agua	Absorción total de aceite	Retención de aceite
C2	0,96	1,49	1,17	12,47	6,07
10	1,07	2,00	0,90	12,20	5,28
11	1,00	2,07	1,09	9,52	4,58
12	1,63	1,27	1,23	15,72	9,90
13	0,99	3,70	1,57	12,69	7,36

La Tabla 2 muestra que la absorción de agua total era significativamente mayor en los Ejemplos 10, 11 y 13 que en el Ejemplo comparativo C2. Estos resultados muestran que las fibras hidrófilas de polietileno se pueden lograr añadiendo componentes hidrófilos al fundido de polímero, moldeando una película, orientando la película y microfibrilando la película. Sorprendentemente, se encontró que las películas coladas que contenían los componentes hidrófilos se orientaban con relaciones de alargamiento altas y se fibrilaban con chorros de agua sin arrastrar los componentes hidrófilos. Adicionalmente, las absorciones de aceite similares encontradas para cada una de las películas fibriladas muestran que la menor absorción de agua del Ejemplo comparativo C2 no se producía por una menor extensión de fibrilación que la de las películas de los Ejemplos 10-13.

Ejemplo comparativo C3

Se preparó una mezcla fundida de 34,2% de polipropileno de alta resistencia en fundido (Profax® PF814, disponible en Basell poliolefins Company, Lansing, MI), 34,2% de polipropileno convencional (Fina PP3376, disponible en Atofina Inc., Houston, TX), 29,2% copolímero elastómero de polietileno (Affinity 8200, disponible en Dow Chemical, Midland, MI), y 2,4% en peso de agente de soplado químico FM1307H™ (50% de azodicarbonamida cargada en PE, disponible en Ampacet Co., Cincinnati, OH) en una extrusora por un solo tornillo de 63 mm (disponible en Davis-Standard Corp., Cedar Grove, NJ) equipada con un tornillo de una sola etapa Saxton a 50 rpm y un perfil de temperaturas de 138ºC a 246ºC a 149ºC. La temperatura del fundido de salida era 133ºC, que creaba una presión de salida de 10,34 MPa. La mezcla fundida se extruyó al mandril de una boquilla de álabe de 3 capas de 25,4 cm a 182ºC. Se usó una extrusora por un solo tornillo Davis Standard de 28 mm a 20 rpm para alimentar en la boquilla 2 capas de revestimiento de polipropileno convencional (Fina PP3445, disponible en Atofina Inc., Houston, TX).

La lámina de espuma resultante se enfrió en un rodillo colado de cromo a 16,7ºC y después se recogió a una velocidad de alargamiento de 5,1 m/min. La espuma tenía una densidad de 0,46 g/cc con un grosor de 1,27 mm. Esta espuma se orientó usando un orientador longitudinal (OL) (disponible en Killian, una división de Davis-Standard Corp., Cedar Grove, NJ) y una rama tensora (disponible en Bruckner, Francia) a una velocidad de alargamiento de 3,0 en la dirección de la máquina (DM) y 3,5 en la dirección transversal (DT). La temperatura de los rodillos del OL era 135ºC y las zonas de la rama tensora estaban todas a 166ºC. La espuma entró en el OL a 1,52 m/min. La densidad de la espuma orientada de forma biaxial resultante era 0,30 g/cc, con un grosor de 114 micrómetros.

Finalmente, la espuma orientada de forma biaxial se microfibriló en ambas superficies principales en un dispositivo de hidroenredado (Hydrolace 350, disponible en CEL International, Inglaterra) usando 15 MPa de presión de agua, con la espuma pasando a 5 m/min. Cada lado se pasó por 3-4 tiras de chorros de agua (cada tira era de 50 cm de ancho, con 11-20 agujeros/cm, y cada agujero tenía un diámetro en el intervalo de 100-150 micrómetros). La absorción de agua y aceite de la espuma microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Estas espumas microfibriladas de forma biaxial estaban compuestas principalmente de microescamas en estructuras esquistosas con un grosor medio efectivo de 10 a 20 micrómetros, la mayoría de menos de 5 micrómetros; y una anchura media de 1 a 100 micrómetros, la mayoría de aproximadamente 5 a 20 micrómetros.

Ejemplo 14

Una mezcla fundida de 35,2% en peso de Profax™ PF814, 8% de Fina PP3376, 22,1% de Fina PP3445, 29,2% en peso de Affinity 8200, 2,7% en peso de Dimodan ML-90, 1,2% en peso de monolaurato de sorbitán, y 1,6% en peso de agente de soplado químico FM1307H™ (50% de azodicarbonamida cargada en PE) se preparó en una extrusora por un solo tornillo de 63 mm (Davis-Standard) equipada con un tornillo de una sola etapa Saxton a 60 rpm y un perfil de temperaturas de 138ºC a 232ºC a 148ºC. La temperatura del fundido de salida era 131ºC, que creaba una presión de salida de 13,8 MPa. La mezcla fundida se extruyó al mandril de una boquilla de álabes de 25,4 cm de 3 capas a 182ºC. Se usó una extrusora por un solo tornillo Davis Standard de 28 mm a 140 rpm para alimentar en la boquilla 2 capas de revestimiento de polipropileno convencional (Fina PP3155, disponible en Atofina en Houston, TX). La lámina de espuma resultante se enfrió en un rodillo colado de cromo a 15,6ºC y después se recogió a una velocidad de alargamiento de 4,05 m/min. La espuma tenía una densidad de 0,63 g/cc con un grosor de 1,14 mm.

Esta espuma se orientó usando un OL y una rama tensora con una velocidad de estiramiento de 3,25 (MD) x 4,5 (TD). La temperatura de los rodillos del OL era 130ºC y las zonas de la rama tensora estaban todas a 166ºC. La espuma entraba en el OL a 1,52 m/min. La densidad de la espuma resultante era 0,46 g/cc, con un grosor de 127 micrómetros.

Finalmente, la espuma orientada de forma biaxial se microfibriló como en el Ejemplo comparativo C3. Se midieron la absorción de agua y aceite de la espuma microfibrilada resultante, junto con la velocidad de absorción de agua de acuerdo con los Procedimientos de ensayo IV y V respectivamente, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Absorción de agua y aceite y velocidad de absorción de agua de espumas basadas en polipropileno microfibriladas

Ejemplo	Peso seco de la espuma fibrilada (gramos)	Absorción total de agua	Retención de agua	Absorción total de aceite	Retención de aceite	Velocidad media de absorción de agua (segundos/cm)
C3	1,11	4,80	2,51	17,64	10,03	No absorbe agua
14	1,67	5,04	3,37	16,07	6,27	33,5

La Tabla 3 muestra que la absorción total de agua y retención de agua eran menores en el Ejemplo comparativo C3 que en el Ejemplo 14. Lo que es más importante, mientras que la espuma microfibrilada del Ejemplo 14 absorbía agua a una velocidad significativa, la espuma microfibrilada del Ejemplo comparativo C3 no absorbía agua a una velocidad medible. Estos resultados muestran que se lograron las fibras y escamas hidrófilas basadas en polipropileno añadiendo componentes hidrófilos al fundido del polímero, moldeando una espuma, orientando la espuma, y microfibrilando la espuma. Sorprendentemente, se encontró que la espuma orientada que contenía el componente hidrófilo se microfibrilaba con chorros de agua sin arrastrar los componentes hidrófilos. Adicionalmente, la mayor absorción de aceite del Ejemplo comparativo C3 indicaba que esta espuma se microfibrilaba en mayor extensión que la del Ejemplo 14, y todavía tenía una menor absorción de agua. Puesto que se esperaba que una mayor extensión de la microfibrilación diera como resultado una mayor absorción de agua, los resultados anteriores mostraron de forma incluso más concluyente que la naturaleza hidrófila de la espuma del Ejemplo 14 hacía que su absorción de agua superara la del Ejemplo comparativo C3.

Ejemplo comparativo C4

Se compuso un lote de 75 g de 40% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3376 disponible en Atofina Inc., Houston, TX) con 40% en peso de metasilicato de calcio (calidad de wollastonita 800H disponible en Fibertec Inc., Bridgewater, MA) y 20% en peso de copolímero de bloques estirénico (Vector 4114 disponible en Dexco polimers, Plaquemine, LA) a 180ºC en un mezclador discontinuo de laboratorio Plasti-Corder (tipo DR-2051, fabricado por C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) durante 3 min a 70 rpm. La mezcla resultante después se prensó en una lámina entre cilindros metálicos, usando un diafragma espaciador de 0,09 cm, en una prensa caliente (modelo G-30H-1S-LP fabricada por Wabash MPI, Wabash, IN) a 200ºC con una carga de 454 kg durante 3 min, seguido de prensado con una carga de 18,160 kg durante 30 s adicionales, y finalmente templado entre abrazaderas frías enfriadas con agua corriente durante 3 min. La densidad de la lámina prensada resultante era 1,27 g/cm^3. De la lámina prensada se cortaron muestras cuadradas de 85 mm x 85 mm y se orientaron de forma biaxial en un extensor de laboratorio Karo IV (fabricado por Brückner Maschinenbau GmbH, Siegsdorf, Alemania) a 148ºC. Se usó un estiramiento equilibrado simultáneo a 4,2 m/min tanto en la dirección de la máquina (DM) como en la dirección transversal (DT), dando como resultado una relación de alargamiento biaxial de 3,5 x 3,5 (DM x DT). La película orientada resultante tenía un grosor de aproximadamente 0,20 mm y una densidad de 0,67 g/cm^3, indicando un contenido de huecos de 47,2%.

La película orientada se expuso a una matriz de chorros de agua a alta presión usando un dispositivo de hidroenredado a escala de laboratorio (70 cm de ancho, S/N 101, Proyecto nº 2303: fabricado por Honeycomb Systems Inc., Biddeford, Maine) que trabajaba a aproximadamente 7 MPa de presión de agua. Los orificios de los chorros de agua eran de 110 micrómetros, con 15,75 orificios/cm. La película orientada se pegó con cinta adhesiva sobre una lámina de plástico sólida que se transportó por una cinta transportadora que se movía a 6 m/min perpendicularmente bajo la matriz de chorros de agua. La película orientada se pasó 4 veces bajo los chorros de agua y se expuso sólo por un lado. La película se dejó secar al aire después del procedimiento de tratamiento con chorros de agua a presión. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 15

Se compuso un lote de 75 g de 40% en peso de homopolímero de polipropileno (Fina 3376 disponible en Atofina Inc., Houston, TX) con 40% en peso de metasilicato cálcico (calidad de wollastonita 800H disponible en Fibertec Inc., Bridgewater, MA), 15% en peso de copolímero de bloques estirénicos (Vector 4114 disponible en Dexco polimers,

Plaquemine, LA), y 5% en peso de monolaurato de glicerol (Lauricidin™, disponible en Med-Chem Laboratories, East Lansing, MI), se prensó en forma de lámina y se orientó de forma biaxial en una película fina (0,20 mm) exactamente de la misma forma descrita en el Ejemplo comparativo C4. La densidad de la lámina prensada era 1,23 g/cm^3, y la densidad de la película orientada era 0,63 g/cm^3, indicando un contenido de huecos de 48,8%.

La película orientada se trató con chorros de agua a presión de una forma idéntica a la descrita en el Ejemplo comparativo C4. La película se dejó secar al aire después del procedimiento de tratamiento con chorros de agua a presión, y después se puso en un horno a 60ºC durante 7 horas. La absorción de agua y aceite de la película microfibrilada resultante se midió de acuerdo con el Procedimiento de ensayo IV, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

Absorción de agua y aceite de la película orientada de forma biaxial microfibrilada

Ejemplo	Peso seco de la película microfibrilada (gramos)	Absorción total de agua	Retención de agua	Absorción total de aceite	Retención de aceite
C4	5,33	1,62	0,43	7,49	2,56
15	2,93	5,20	2,54	8,83	4,10

La Tabla 4 muestra que la absorción total de agua y la retención de agua eran significativamente mayores en el Ejemplo 15 que en el Ejemplo comparativo C4. Estos resultados muestran que las microescamas hidrófilas basadas en polipropileno se generaron añadiendo componente hidrófilos al fundido de polímero, moldeando una película, orientando la película de forma biaxial, y microfibrilando la película. Sorprendentemente, se encontró que la película colada que contenía el componente hidrófilo se orientaba y microfibrilaba con chorros de agua sin arrastrar el componente hidrófilo. Adicionalmente, las absorciones de aceite similares encontradas para ambas películas microfibriladas (Ejemplo 15 y Ejemplo comparativo C4) mostraron que la menor absorción de agua del Ejemplo comparativo C4 no se producía por una menor extensión de la fibrilación que la de la película fibrilada del Ejemplo 15.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo microfibrilado hidrófilo que comprende material polímero elaborado por fusión orientado, comprendiendo el material polímero

polímero elaborado por fusión seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, polietileno y sus mezclas, y

componente hidrófilo en una cantidad eficaz para mejorar la hidrofilicidad del artículo microfibrilado, en el que el componente hidrófilo comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en homo y copolímero de polivinilpirrolidona, un poliéster sulfonado, un poli(óxido de etileno), un ácido (met)acrílico, copolímeros ionómeros de etileno y ácido acrílico y sus mezclas, o en el que el componente hidrófilo comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, una mezcla de polivinilpirrolidona y un copolímero ionómero de etileno y ácido acrílico o metacrílico, un poliéster sulfonado, y sus mezclas, o en el que el componente hidrófilo comprende un tensioactivo hidrófilo, en el que el tensioactivo hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en

un monoglicérido de ácido graso C8 a C16;

un éster de ácido graso y sorbitol anhidro o uno de sus derivados polioxietilenados;

tensioactivo no iónico que contiene grupo fluoroalifático que tiene uno o más grupos polioxialquileno, y que tiene la fórmula

$$(R_f - Q)_n - Z$$

en la que R_f es un grupo fluoroalifático que tiene al menos 4 átomos de carbono completamente fluorados que puede ser de cadena lineal, ramificada o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, cuya cadena principal puede incluir uno o más heteroátomos catenarios unidos sólo a átomos de carbono de la cadena principal,

en la que Q es un grupo conector multivalente que puede comprender un grupo que contiene heteroátomo, un enlace covalente, o una de sus combinaciones,

en la que Z es un grupo solubilizador en agua no iónico, que comprende un grupo polioxialquileno, $(OR)_X$ en el que R' es un grupo alquileno que tiene de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y x es un número entre aproximadamente 6 y aproximadamente 20, y

en el que n es un número de 1 a 6;

tensioactivo que contiene grupo polioxietileno, no fluorado, no iónico, de acuerdo con la fórmula:

$$R_h - Z - (C_2H_4O)_x - C_2H_4 - Z - R'_h$$

en la que R_h es un grupo alquilo, arilo o aralquilo, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos unidos a los átomos de carbono de la cadena principal,

en la que R'_h es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o una de sus combinaciones, que puede estar sustituido o no sustituido y que contiene de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, cuya cadena principal puede ser lineal, ramificada, o si es suficientemente larga cíclica, o cualquiera de sus combinaciones, y puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos unidos a los átomos de carbono de la cadena principal,

en la que uno o ambos de R_h y R_h pueden contener un grupo polidialquilsiloxano de fórmula:

$$R - (SiR_2O)_n - SiR_2-$$

en la que cada grupo R es de forma independiente un grupo alquilo o arilo que tiene de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido o no sustituido, de cadena lineal o ramificada, cíclica o acíclica, y que puede contener uno o más heteroátomos, n = 2 a 20,

Z es un -O-, -S-, -CO-, -COO-, -NH-, -CONH-, o -N(R)- en el que R es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que puede contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre o nitrógeno, y puede contener uno o más grupos óxido de etileno;

x es un número seleccionado de modo que el porcentaje en peso de óxido de etileno en el tensioactivo es entre

aproximadamente 20 y 80 por ciento;

y sus mezclas.

2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el artículo presenta una absorción de agua en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 10 gramos de agua por gramo de artículo.

3. El artículo de la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero elaborado por fusión comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, polipropileno de alta densidad, polipropileno de baja densidad, polipropileno de alta resistencia en fundido, y sus mezclas.

4. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 partes en peso de polímero hidrófilo.

5. El artículo de la reivindicación 1, en el que el material polímero comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 partes en peso de tensioactivo hidrófilo por 100 partes en peso de polímero elaborable por fusión.

6. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende microfibras que tienen un diámetro efectivo menor que 20 micrómetros y una relación de dimensiones transversales de 1,5:1 a 20:1.

7. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende microescamas que tienen magnitudes en dos dimensiones que son al menos 10 veces una tercera dimensión de la microescama.

8. Un método para preparar un artículo microfibrilado hidrófilo como se define en las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el método:

extruir una mezcla de polímero elaborable por fusión y componente hidrófilo para formar una película,

orientar la película para formar una película microfibrilable, y

microfibrilar la película microfibrilable.