

P - 34.688

U.S. 534.884



338051

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 343 State Street, Rochester, Nueva York,
Estados Unidos de América.

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PARTICULAS
FINAMENTE DIVIDIDAS DE UN MATERIAL POLIMERO"

La presente invención se refiere a partículas polímeras finamente divididas que tienen un área superficial extremadamente grande, a los productos obtenidos partiendo de ellas, y a un procedimiento para formar dichas partículas polímeras. La invención se refiere también al uso de estas partículas polímeras en filtros

5

20-4-67



para el humo del tabaco, debido a sus propiedades muy absorbentes.

5 En la preparación de partículas polímeras, se han desarrollado en la técnica anterior un cierto número de métodos. Por ejemplo, es conocido el método de disolver el polímero en un disolvente, a altas temperaturas, tras lo cual son precipitadas las partículas por enfriamiento de la masa. Otro método consiste en moer el polímero en un molino adecuado. La molienda del polímero se puede efectuar a temperaturas elevadas, o en un ambiente a baja temperatura, lo que requiere un equipo de enfriamiento elaborado. El procedimiento "en suspensión", de polimerización de olefinas a baja presión, ha sido usado también para producir directamente poliolefinas pulverizadas. Por este método el polímero no está nunca en solución, sino que se forma como sólido, alrededor del catalizador usado en el procedimiento. Las partículas polímeras producidas por estos métodos conocidos han sido generalmente del orden de 900 micras, o mayores. Aunque se conocían partículas de tamaño menor de 900 micras, no era posible producir tales partículas que poseyeran la propiedad adicional de tener un área superficial significativamente mayor.

10

15

20

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar partículas finamente divididas de un material polímero, que comprende mezclar al menos un material polímero con un disolvente, en un recipiente; calentar la mezcla, bajo presión, hasta una temperatura suficiente para disolver el material polímero; mantener sobre el contenido del recipiente una

30



presión aplicada, mientras se enfría el contenido hasta una temperatura suficientemente baja para precipitar el polímero del disolvente; y separar del material disolvente las partículas polímeras precipitadas resultantes, finamente divididas.

5

Según la presente invención se proporcionan también partículas polímeras que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 900 micras de diámetro, caracterizadas porque cada partícula tiene un área superficial de al menos $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

10

Según la presente invención se proporciona también un filtro para humo de tabaco, que comprende partículas polímeras que tienen un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 900 micras de diámetro, caracterizado porque cada partícula tiene un área superficial de al menos $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

15

Como se ha mencionado antes brevemente, se ha hallado que se pueden producir fácilmente polvos de poliolefina de fino tamaño de partícula, y áreas superficiales desusadamente grandes, disolviendo la poliolefina elegida en un hidrocarburo volátil, a presión, y enfriando luego la solución mientras es mantenida todavía bajo presión, para precipitar el polímero. Después de haberse enfriado la solución, el recipiente de mezclado puede ser puesto en comunicación con la atmósfera, permitiendo así retirar la solución restante. Este procedimiento deja el polímero en forma transparente, seca, dispuesta para su uso como polvo o medio absorbente. El examen detenido de las poliolefinas pulverizadas producidas de esta manera reveló que son de tamaño uniforme, y varían entre aproximadamente 0,1 y apro-

20

25

30



ximadamente 900 micras de diámetro, con un área superficial de al menos $5 \text{ m}^2/\text{g}$, según la forma en que sean producidas.

5 Se ha hallado que las poliolefinas tales como polímeros de etileno, propileno, buteno-1, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3 metilpenteno-1, 4-metilhexeno-1, 5-etilhexeno-1, 6-metilhepteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1, noneno-1, deceno-1, y similares, producidas a partir de monómeros que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, son bien adecuadas para su uso en este procedimiento de formación de partículas finamente divididas. Los pesos moleculares de estas poliolefinas, y sus copolímeros, pueden variar entre 1000 y varios millones, produciendo aún resultados utilizables. Los puntos de fusión preferidos de estos polímeros son de aproximadamente 80°C a aproximadamente 175°C , aunque pueden estar comprendidos entre 50 y 250°C . De hecho, se pueden usar polímeros tales como polímeros amorfos y polímeros que funden a mayor temperatura, que se puedan disolver y precipitar según este procedimiento, y son aceptables para formar las partículas finamente divididas deseadas.

10

15

20

Se ha hallado que entre los disolventes adecuados para este procedimiento se incluyen aquellos hidrocarburos y materiales clorados que tienen puntos de ebullición de -104 a $+100^\circ\text{C}$. Para este procedimiento son aceptables los hidrocarburos saturados e insaturados que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, conteniendo los disolventes preferidos de 2 a 5 átomos de carbono. Son típicos entre estos compuestos el eta-

25

30



no, etileno, propano, propileno, butano, buteno, pentano, penteno, hexano, hexeno, heptano, hepteno, y sus isómeros. Los disolventes preferidos son el pentanc, butano y propano. También se ha hallado que se pueden
5 usar hidrocarburos halogenados y compuestos aromáticos. Son típicos entre estos compuestos el cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, fluoruro de etilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, yoduro de etilo, fluoruro de n-propilo, cloruro de n-propilo,
10 cloruro de isopropilo, bromuro de n-propilo, bromuro de isopropilo, yoduro de n-propilo, yoduro de isopropilo, cloruro de n-butilo, fluorotriclorometano, fluoro diclorometano, benceno y fluorobenceno. Sin embargo, la mayoría de los compuestos oxigenados, tales como
15 aldehidos, cetonas, alcoholes y ácidos, no dan los mismos buenos resultados cuando se usan en el procedimiento. Sin embargo, se debe apreciar que el disolvente elegido dependerá de los polímeros que se estén usando en el procedimiento. Por ejemplo, puede ser
20 deseable usar otros disolventes, tal como, por ejemplo, ciclohexanona, si se usan en el procedimiento otros polímeros, tal como polivinilos, poliamidas, poliésteres y copolímeros de etileno con monómeros de tipo vinílico y acrílico. Por tanto, estos disolventes
25 relacionados se dan a título de ejemplo, y para dar directrices a las personas que trabajen en esta técnica, y no como limitaciones rígidas de la invención expuesta.

30 Se pueden usar diversas concentraciones del polímero en las soluciones, pero se ha descubierto

20-4-67



que los polímeros en soluciones de más del 50% conducen a aglomeraciones y trozos gruesos y sólidos de polímero. Además, las concentraciones bajas de polímeros en solución (es decir, de 1 a 5%) darán las partículas de tamaño más fino, mientras que las concentraciones mayores darán partículas de tamaño mayor. Por tanto, el intervalo preferido de concentraciones es de 1 a 20% de polímero , en peso.

Los únicos requisitos de temperatura son que la mezcla sea calentada hasta la temperatura suficiente, bajo la presión de que se trate, para disolver completamente el polímero. La presión a la que se ha de efectuar este procedimiento puede variar en intervalo bastante amplio, desde aproximadamente 7 kg/cm² hacia arriba, según la temperatura, disolvente, volumen del recipiente de reacción y otros factores variables. También se debe observar que los materiales muy volátiles se han de situar bajo presiones mayores, para asegurar que permanezcan en concentración suficiente para disolver la poliolefina. Por tanto, un disolvente que esté en forma de gas a temperatura ambiente requerirá un nivel alto de presión, para asegurar que permanezca en estado concentrado en el recipiente, y por tanto que esté disponible para disolver la poliolefina. Normalmente, la densidad de la fase gaseosa ha de ser aproximadamente la de la fase líquida (es decir, la densidad del gas ha de ser mayor de 0,2). La agitación durante el procedimiento no es obligatoria, pero a mayores concentraciones de polímero tal movimiento de la solución asegura un pro



ducto más uniforme y un tiempo de reacción más corto.

Una vez disuelto el polímero en el disolvente, bajo esta temperatura y presión elevadas, se deja enfriar la solución. Este enfriamiento de la solución debe ser bastante lento durante el intervalo estrecho de temperaturas, generalmente de solo unos pocos grados de amplitud, conocido como "punto de precipitación" o "punto de turbidez", donde el polímero que había sido disuelto por el disolvente se separa del mismo y precipita. Este punto de precipitación tiene siempre lugar antes de que el recipiente cerrado de reacción llegue a la temperatura ambiente, y mientras existe una presión en él. Se ha hallado que la existencia de estas condiciones hace que el polímero se separe por precipitación en esta finamente dividido, que tiene un área superficial grande. Una vez terminada la precipitación del polímero, que tiene lugar cuando la temperatura pasa por el punto de precipitación o turbidez, y cuando la solución se ha enfriado lo suficiente para evitar la aglomeración del polvo durante la etapa de puesta en comunicación con la atmósfera, se comunica con la atmósfera el autoclave u otro recipiente cerrado de reacción usado para el procedimiento. Ello permite que escape el disolvente, dejando una capa, relativamente seca, de partículas policelulares finas uniformes, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 900 micras de diámetro. Si se usa un disolvente de evaporación lenta, se puede usar separación por calor o vacío para acelerar el secado del precipitante.



La invención se puede comprender más por consideración de los siguientes ejemplos, que se pueden usar en la práctica comercial real, y que se exponen para ilustrar ciertas realizaciones preferidas.

5

Ejemplo 1

En un autoclave de 110 ml se pusieron 20 g. de polipropileno cristalino, que tenía una viscosidad inherente (V.I.) igual a 1,53. Luego se añadió al autoclave el etileno suficiente para dar una presión interior de 1410 kg/cm² dentro del autoclave cuando se calentase a 140°C. Luego se cerró herméticamente el autoclave, y se calentó gradualmente hasta 140°C. La temperatura de 140°C y presión interior de 1410 kg/cm² se mantuvieron durante 8 horas, con agitación, para asegurar que el polipropileno era disuelto por el etileno, tras lo cual se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente. Cuando la solución pasó por su punto de precipitación o turbidez, que tiene lugar a aproximadamente 80°C, el polipropileno se separó por precipitación, abandonando al etileno disolvente. Cuando el autoclave estuvo a la temperatura ambiente fué puesto en comunicación con la atmósfera, permitiendo la evaporación del etileno disolvente. El polímero de polipropileno precipitado fué recuperado luego en forma de polvo.

25

La mayoría de las partículas producidas bajo este conjunto de condiciones predeterminadas tenían un diámetro de aproximadamente 300 a aproximadamente 800 micras, y tenían áreas superficiales desde al menos 43 m²/g para las partículas de tamaño en el

30



limite inferior, hasta $18 \text{ m}^2/\text{g}$ para las partículas de tamaño en el límite superior. Esta área superficial ha de ser comparada con $1,7 \text{ m}^2/\text{g}$, que es el área superficial más grande observada en partículas del mismo intervalo de tamaños, preparadas por el mejor de los otros métodos conocidos antes de ahora. De hecho, la mayoría de las áreas superficiales observadas en el polvo producido por los otros métodos conocidos son menores de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

5

10

El procedimiento, según se describe en el Ejemplo 1, se volvió a repetir con la excepción de que el autoclave fué puesto en comunicación con la atmósfera antes de haber pasado la solución de polímero por su punto de precipitación, y se enfrió completamente el autoclave hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Esto hizo que el polímero quedase en el autoclave en forma de un trozo sólido, y no en forma del polvo finamente dividido que se deseaba.

15

20

Este ejemplo indica claramente la importancia de mantener la presión dentro del recipiente de reacción cerrado, hasta que la solución de polímero haya pasado por su punto de precipitación, permitiendo así que el polímero se separe lentamente del disolvente por precipitación. En caso contrario no se puede obtener el polímero pulverizado deseado.

25

Ejemplo 2

Se añadieron 20 g de polipropileno cristalino (V.I. igual a 1,96 a 145°C) y 60 ml de pentano, a un autoclave de 110 ml. El autoclave se calentó a 150°C

30

20-4-67

- 9 -

338051



5 durante 8 horas, y luego se enfrió. Después de haber te-
nido lugar el enfriamiento total, se purgó el autoclave,
Una porción sustancial del polímero precipitado se re-
cuperó en forma de polvo uniforme finamente dividido,
de tamaño comprendido entre 500 y 900 micras, con lec-
turas de área superficial media de aproximadamente 35
m²/g.

10 Se volvió a repetir el Ejemplo 2, salvo en
que se usaron 100 g de polipropileno, en vez de 20 g.
El polímero recuperado en este caso estaba en forma
de 10 a 12 trozos grandes de polímero, en vez de en
forma del material pulverizado deseado. Así se obtu-
vieron resultados que ilustran claramente que cuando la
concentración de polímero en solución es mayor de apro-
ximadamente 50% se producirán aglomeraciones y trozos
15 grandes sólidos de polímero.

Ejemplo 3

20 Se pusieron 20 g de polietileno de baja den-
sidad y 60 ml de pentano en un autoclave de 110 ml. El
autoclave se calentó hasta 150°C, y se mantuvo a esta
temperatura bajo la presión generada por el pentano di-
solvente calentado, durante 8 horas. Luego se enfrió el
autoclave hasta la temperatura ambiente y se puso en
25 comunicación con la atmósfera. La porción mayor del
polímero polietileno precipitado se recuperó en forma
de polvo uniforme finamente dividido, que tenía diáme-
tros de 500 a 900 micras, con una relación media entre
superficie y masa igual a 30 m²/g.



Ejemplo 4

Se pusieron 10 g de cera de polipropileno cristalino de poca viscosidad, que tenía una V.I. igual a 0,38 a 145°C, y 190 ml de pentano, en un autoclave de 300 ml, y se calentó a 150°C durante 4 horas. Luego se enfrió el autoclave hasta la temperatura ambiente, tras lo cual se puso en comunicación con la atmósfera. La cera de polipropileno se recuperó en forma de polvo, y tenía un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 micras de diámetro. Se halló que las partículas de tamaño particularmente pequeño tenía un área superficial extremadamente grande, en comparación con las partículas antes conocidas, que tenían 44 m²/g. Se ensayaron estas partículas para determinar si se podían usar en emulsiones. Se halló que estas partículas se dispersan fácilmente en agua cuando se mezclan con tensoactivos, de forma bien conocida en la técnica.

Cuando la precipitación del polímero disuelto se efectúa en presencia de aditivos que son insolubles en el disolvente que se esté usando, los aditivos son uniformemente dispersados e incorporados en el polímero incluso en relaciones en peso de hasta 19:1 entre aditivo y polímero. Los ejemplos siguientes ilustran diversas formas en que se puede producir una mezcla de polímero finamente dividido y aditivo.

Ejemplo 5

Se pusieron 4 g de polietileno de baja densidad y 16 g de almidón de arroz en un autoclave de

338051



300 ml, con 200 ml. de pentano. El autoclave se calentó a 150°C durante 4 horas, y luego se enfrió, estando el contenido a presión. Después de haberse evaporado instantáneamente el pentano, el polímero y almidón se recuperaron del autoclave en forma de mezcla uniforme de partículas, de diámetros comprendidos entre 300 y 400 micras, con un área superficial media de 5,7 m²/g. La menor área superficial hallada en este ejemplo se debe a la incorporación de las partículas de aditivo dentro de la estructura de las partículas de polietileno.

Ejemplo 6

Se trataron 4 g de polipropileno cristalino y 16 g de almidón de arroz, como se ha descrito en el Ejemplo 5. La mezcla resultante se obtuvo en forma de mezcla uniforme de partículas que tenían lecturas de diámetro de 300 a 400 micras, y un área superficial media igual a 6,9 m²/g.

Ejemplo 7

Se trataron 4 g de polietileno y 16 g de negro de humo, como se ha descrito en el Ejemplo 5. Es sabido que el negro de humo tiene un área superficial relativamente grande, cuando se compara con los polvos producidos por métodos anteriormente conocidos. Se halló que la mezcla de partículas resultante era muy uniforme, con tamaños de 300 a 400 micras, y tenía un área superficial relativamente grande, igual a 60,0 m²/g. Se cree que esto fué debido al uso de negro de humo como material de mezcla.

338051



Ejemplo 8

5 Se pusieron 5 g de polipropileno muy cris-
talino y 190 ml de pentano en un autoclave, y se calen-
taron a 150°C. Esta temperatura se mantuvo bajo una pre-
sión generada por el disolvente pentano calentado, duran-
te 8 horas. Luego se enfrió el autoclave hasta la tempe-
ratura ambiente, y se puso en comunicación con la atmós-
fera. El polímero precipitado se recuperó como polvo uni-
10 forme finamente dividido, que tenía una distribución de
tamaño de partícula de aproximadamente 1 a 5 micras, con
un área superficial media igual a 42,5 m²/g.

Ejemplo 9

15 Se trataron 4 g de polipropileno y 16 g de
polimetacrilato de metilo, como se ha descrito en el Ejem-
plo 5. La mezcla se recuperó como mezcla de polvo homo-
génea.

Ejemplo 10

20 Se mezclaron polietileno y polipropileno al
50:50 (% en peso), y 4 g de esta mezcla se trataron por
el método descrito en el Ejemplo 5. El resultado fué
un polvo homogéneo de polietileno-polipropileno, con al-
midón de arroz uniformemente distribuido por todo él.
25

A título de comparación, un polipropileno
policristalino preparado por el procedimiento en suspen-
sión, que tiene un tamaño de partícula de 1 a 5 micras,
tiene un área superficial media igual a 1,5 m²/g.

30 El material producido por el procedimiento

29 APR



5 en suspensión se forma como polvo sin estar en presencia de ningún medio vehículo, tal como un líquido. En este sentido, el procedimiento en suspensión se puede considerar como similar al procedimiento de la invención, aquí descrito, por el que se forma también directamente el polvo. Un polvo de poliolefina hecho por el método en suspensión no producirá unas partículas que tengan un área superficial relativamente grande. Tales partículas no se consideran útiles, en general, como absorbente.

10 También se ha descubierto que se pueden extraer ciertos aditivos del polímero precipitado, dando una nueva estructura celular abierta, de gran área superficial. Entre éstos aditivos que se pueden extraer fácilmente de un polímero precipitado se encuentran ma-
15 teriales finamente divididos tales como almidón de arroz, de grano y de patata. Otros ejemplos de aditivos que se pueden usar en el procedimiento son cloruro sódico, carbonato cálcico, sales de Epsom y sulfuro sódico. Los materiales tales como negro de humo, otros polímeros
20 (solubles e insolubles), pigmentos, antioxidantes, colorantes, y diversos aditivos similares, se pueden dispersar también extremadamente bien por éste método, pero en general no se pueden extraer.

25 Por elección adecuada del tamaño y tipo del aditivo o aditivos a incluir en el polímero precipitado, se puede controlar con exactitud el tipo de estructura celular que se obtendrá. Por ejemplo, el almidón de arroz tiene un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 micras, el almidón de maíz aproximadamente 15 micras,
30 y el almidón de patata aproximadamente 70 micras, lo que permite elegir en un intervalo de tamaños de par-

20-4-67



tícula, y obtener el cambio resultante deseado del tamaño de las células en la dispersión. Una vez mezclados la poliolefina y los aditivos de almidón, por este método de precipitación, el almidón puede ser extraído por el método de hervir en agua y extraer luego con un ácido diluído tal como, por ejemplo HCl. También se pueden eliminar otros aditivos de este tipo por disolución o descomposición.

Las partículas policelulares precipitadas se caracterizan por su área superficial desusadamente grande, muy pequeños tamaños de partícula (por elección adecuada de las condiciones, y particularmente con cera de poliolefina), y por su gran eficacia como filtros para humo de tabaco. Por tanto, para mayor claridad, y en vista del hecho de que estas partículas policelulares precipitadas dan tales resultados superiores y totalmente inesperados cuando se usan como medios de filtro, las partículas policelulares serán descritas en detalle, ya que se aplican específicamente en la manufactura y uso de un elemento de filtro para cigarrillos. Sin embargo, se ha de apreciar que tanto el nuevo procedimiento como los materiales polímeros finamente divididos de la invención, con o sin aditivos, e independientemente de que tal aditivo sea o no sea eliminado para dar una estructura celular, se pueden usar para producir multitud de artículos o dispositivos. Por ejemplo, se ha hallado que las poliolefinas finamente divididas o pulverizadas de este tipo general son útiles en una variedad de aplicaciones, tales como revestimiento por inmersión de artículos metálicos calientes, reves-



5 timiento por pulverización usando llama o chorro de plasma, y como respaldos de alfombras. En la mayoría de estas aplicaciones, los polvos son aplicados y luego fundidos, para dar un revestimiento delgado continuo. Dado que los polvos producidos por este nuevo procedimiento son más finos que cualquiera de los que podían ser producidos antes de ahora, se pueden usar para dar revestimientos extremadamente delgados. La gran área superficial de estos nuevos polvos de poliolefinas permite también
10 usarlos en nuevas aplicaciones, tales como absorbentes cromatográficos, otros tipos diversos de filtros y como sustitutos del negro de humo cuando los carbonos activados tienen áreas superficiales de 20 m²/g y más, por ejemplo 27 m²/g para los negros de humo de lámpara
15 Sterling V, de Cabot, y 25 m²/g para el negro de humo de horno de gas Whitco F-1. Cuando el color negro es objetable, estos polvos de gran área superficial pueden reemplazar satisfactoriamente a este negro de humo. Además, también se pueden usar como agente de alisamiento,
20 para obtener un acabado texturizado no vítreo, tipo Suede, en pintura, barnices y emulsiones, debido a su uniformidad y pequeño tamaño de partícula. La adición de estos polvos a pinturas y barnices aumentará también la resistencia al desgaste usual de estos materiales.
25 Otro uso de estas partículas finamente divididas podría ser en el moldeo rotacional de poliolefinas pulverizadas.

30 Con fines de comparación, uno de los métodos de la técnica anterior que han tenido más éxito, de los ideados hasta ahora, para producir una mezcla que contiene aditivo, consistía en incorporar un almidón en



5 el polietileno usando rodillos calientes. El almidón con
tenido en el polietileno podía ser extraído después, dan-
do un material poroso, si ello era deseable. Otro proce-
dimiento para obtener resultado similares consistía en
mezclar entre sí aditivos y un monómero, tal como esti-
reno, tras lo cual la mezcla se moldeaba por colada, pa-
ra darle forma maciza, y se lixiviaba el aditivo, dando
un artículo poroso con forma . Otro método usado antes
de ahora para producir materiales microporosos consistía
10 en incorporar un agente formador de poros, tal como
almidón, en una mezcla de policloruro de vinilo pulve-
rizado y un plastificante temporal, siendo el agente
formador de poros incompatible con la resina o con el
plastificante. Luego se formaban hojas con la mezcla,
15 o se daba forma de otra manera, tal como por extrusión,
y el agente formador de poros se eliminaba de ella, de-
jando una pluralidad de poros o microporos de tamaño
uniforme dependiente del tamaño original del almidón.

20 En tiempos pasados se ha conseguido tam-
bién la producción de estructuras polímeras celulares
por una variedad de métodos, consistentes generalmente
en introducir un agente de expansión, normalmente ga-
seoso, en el material polímero, a presión, seguido por
reducción de la presión, con lo que se forma una estruc-
tura porosa celular. También se ha usado, con éxito li-
25 mitado, una operación similar del tipo de sinterización.

30 Sin embargo, en todos estos procedimientos
anteriormente conocidos, se han producido estructuras
porosas que tienen poros de forma irregular, de tamaño,
posición y propiedades filtrantes no uniformes. Además,



estos procedimientos son generalmente bastante caros, y a menudo producen una estructura que no se puede usar hasta que sea sometida a etapas adicionales de tratamiento.

5 En la tabla siguiente se exponen ciertos ejemplos específicos que ilustran vívidamente la eficacia perfeccionada de los filtros para humo de tabaco hechos con materiales polímeros policelulares precipitados, tanto antes como después de haberse efectuado
10 la extracción de los diversos aditivos, en comparación con muestras hechas de una combinación idéntica de ingredientes, pero preparadas por la técnica llamada de "laminación en caliente", sustancialmente según se describe, por ejemplo, en la patente EE.UU. nº 2.676.929.

20-4-67

Tabla 1

Muestra	Aditivo usado	% de aditivo	Aditivo extraído	Polímero usado	Técnica de mezcla	Peso del filtro, mg	Alquitrán eliminado
1	ninguno	0	-	Polipropileno	Precipitación	106	38%
2	Almidón de arroz	50	si	Polipropileno	Precipitación	68	62%
3	Almidón de arroz	70	si	Polipropileno	Precipitación	52	72%
4	Almidón de arroz	80	si	Polipropileno	Laminación en caliente	70	60%
5	Almidón de arroz	80	si	Polipropileno	Precipitación	44	39%
6	Almidón de arroz	80	no	Polipropileno	Laminación en caliente	179	39%
7	Almidón de arroz	80	no	Polipropileno	Precipitación	144	55%
8	Almidón de arroz	80	si	Poliétileno	Laminación en caliente	100	40%



338051



En todo este trabajo se usó un tamaño de partícula de 300 a 400 micras, fuese o no fuese sometido el material a extracción.

5 El método de precipitación usado para producir los nuevos materiales precipitados policelulares ilustrados por las especies indicadas en la Tabla 1, se efectuó poniendo 200 ml del disolvente, usualmente pentano, y 20 g totales del material polímero y aditivo elegido para mezclar, si se usó tal aditivo, en un recipiente cerrado de reacción, o autoclave, de 310 cc de volumen. La mezcla se calentó a 150°C durante un período de 10 4 horas, con agitación por balanceo, bajo la presión producida naturalmente por los gases desprendidos por el contenido dentro del recipiente. Luego se enfrió lentamente el autoclave hasta la temperatura ambiente, se 15 abrió, y se recuperó el material mezclado, en forma de partículas polímeras finamente divididas. El disolvente que quedaba se separó por evaporación, o se eliminó de otra forma, y se tamizó la muestra, para obtener el tamaño de partícula deseado, que usualmente fué de 300 a 20 400 micras. La relación entre aditivo y material polímero se cambió, pero la cantidad de disolvente se mantuvo constante. Como se ha mencionado anteriormente, las muestras de aditivo y polímero mezclados en los rodillos calientes se prepararon y trataron de forma idéntica a las 25 muestras precipitadas, en la medida de lo posible.

Con ambos tipos de las mezclas producidas, concretamente el formado por el método de precipitación y el producido por el procedimiento de rodillos calientes, se formaron varillas o unidades de 30



filtro, poniendo las partículas sueltas en una envoltura. Estas varillas de filtro se formaron como, o se cortaron a, longitudes de 17 mm, y tenían 24,5 mm de circunferencia. Si es necesario o conveniente, los extremos de la envoltura se pueden obturar, usando pequeñas cantidades de acetato de celulosa, o material similar, para evitar que los polímeros precipitados finamente divididos se caigan de la envoltura. Estos elementos de filtro para humo de tabaco, de tipo partícula, se unieron luego a un cigarrillo, dando un cigarrillo del tipo con filtro. Luego se ensayó la capacidad de estos cigarrillos con filtro para eliminar alquitrán y partículas sólidas, según métodos de ensayo conocidos. Se debe observar que con los materiales polímeros finamente divididos de la invención se pueden formar elementos de filtro, o se pueden combinar con otros tipos de elementos de filtro para humo de tabaco, incluyendo una mecha de filtro continua.

Con referencia a la Tabla 1, se puede ver que la muestra 1 estableció un valor de referencia para un filtro para cigarrillos hecho con partículas precipitadas de polipropileno puro. Se debe observar en particular que aún cuando el polipropileno precipitado tenía un área superficial muy grande, su eficacia como medio de filtro era relativamente mala. La muestra 2 ilustra las propiedades perfeccionadas de filtración que se pueden obtener cuando el 50% del aditivo es almidón de arroz, y la muestra 3 indica los resultados obtenidos con 70% de aditivo.

30

Las muestras 4 y 5 ilustran la dife-

20-4-67

- 22 -

338051



5 ferencia de eficacia y área superficial de los filtros
hechos por el método de precipitación y por el método
de mezcla en rodillos calientes. En cada caso, el al-
midón usado como aditivo fué extraído antes de dar for-
ma de filtro de cigarrillo al material precipitado. Las
muestras 6 y 7 ilustran la diferencia entre los dos mé-
todos cuando no se extrae el almidón. Se debe observar
que el material policelular precipitado, no sometido a
extracción, de la muestra 7, es prácticamente igual de
10 bueno, como elemento de filtro para humo de tabaco, que
el mejor material hecho por mezclado en rodillos calien-
tes y extracción posterior.

15 Las muestras 8 y 9 ilustran de nuevo la
diferencia de eficacia de los elementos de filtro para
humo de tabaco, producidos por los dos métodos, total-
mente diferentes, después de extraer el almidón, usando
polietileno como material polímero.

20 Las muestras 10, 11 y 12 indican el uso
de otros diversos tipos de polímeros, en el procedi-
miento de precipitación, para producir elementos de
filtro muy eficaces para humo de tabaco. Los poliésteres
usados en la muestra 12 fueron politereftalato de
etileno, y el disolvente fué butirolactona en vez de
pentano. Esta variación de disolvente es necesaria, ya
25 que los poliésteres y poliamidas requieren un disolven-
te de tipo muy polar, y, por tanto, son diferentes en
este sentido, en comparación con las poliolefinas.

30 Las muestras 13 y 14 tienen particular in-
terés, ya que muestran la versatilidad del procedimiento
en el uso de otros tipos de aditivos que se pueden ex-
traer, y que tienen el tamaño de partícula necesario
20-4-67



para producir elementos de filtro eficaces para humo de tabaco.

5 La estructura del material policelular precipitado es extremadamente diferente de los medios de filtro de polietileno microporosos, ya que el filtro policelular precipitado está compuesto por huecos mucho más pequeños, y partículas más pequeñas. De hecho, el material policelular tiene una forma física diferente del material microporoso, ya que está compuesto por una multiplicidad de partículas esféricas muy pequeñas, arracimadas formando partículas o ristas más grandes, en vez de varillas interconectadas lisas, como sucede en el material microporoso.

10

15 En resumen, los filtros para humo de tabaco producidos por el método de precipitación son: (1) extremadamente eficaces, ya se extraiga o no se extraiga el aditivo; (2) de poco peso; (3) tienen áreas superficiales muy grandes; y (4) tienen una estructura notablemente diferente, en comparación con los materiales mezclados por laminación en rodillos diferenciales.

20

El propio método de precipitación no tiene igual, ya que permite producir dispersiones muy uniformes de partículas extremadamente pequeñas, en amplia variedad de polímeros. Además, el nuevo procedimiento de precipitación es rápido, relativamente barato, y requiere un mínimo de secado y elaboración del producto.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 16 de marzo de 1966, bajo el nº 534.884, se acoge a los be-

30



neficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5

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

10

1.- Un procedimiento para preparar partículas finamente divididas de un material polímero, que comprende mezclar al menos un material polímero con un disolvente, en un recipiente; calentar la mezcla bajo presión, hasta una temperatura suficiente para disolver el material polímero; mantener una presión aplicada sobre el contenido del recipiente, mientras se enfría el contenido hasta una temperatura lo suficientemente baja para precipitar el polímero del disolvente; y separar las resultantes partículas polímeras precipitadas, finamente divididas, del material disolvente.

15

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el monómero del material polímero contiene de 2 a 12 átomos de carbono.

25

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el peso molecular del material polímero está comprendido entre 1000 y varios millones, y tiene un punto de fusión de 50 a 350°C.

30

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material polímero se elige del gru



po que consta de poliésteres, copolímeros de etileno, poliolefinas, y copolímeros de poliolefinas.

5 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material disolvente se elige del grupo que consta de hidrocarburos saturados e insaturados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono.

10 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, donde el material disolvente se elige del grupo que consta de etano, etileno, propano, propileno, butano, buteno, pentano, penteno y sus isómeros.

15 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material disolvente se elige del grupo que consta de compuestos aromáticos, hidrocarburos halogenados o compuestos aromáticos halogenados.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, donde la concentración de material polímero en el disolvente es de 1 a 50%, preferiblemente de 1 a 20%.

20 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, donde la presión en el recipiente cerrado es de al menos 7 kg/cm².

25 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, donde se añaden a la mezcla partículas de aditivos insolubles en el material disolvente, que son uniformemente dispersadas en las partículas polímeras precipitadas.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, donde la relación entre aditivo y material polímero es de 1:1 a 19:1.



12.- Un procedimiento según la reivindicación 10 u 11, donde las partículas de aditivo incorporadas en la partícula polímera precipitada son extraídas de la misma, dando un área superficial celular abierta a la partícula polímera.

5

13.- Un procedimiento para preparar partículas finamente divididas de un material polímero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

11 FNF 1968

Madrid.

P.A.

[Handwritten signature]
 Director de Estudios

338051

3-1-68

PBG.