

407448

P.- 52.303



Folio A/19929

407448

4

Memoria descriptiva

Int. Cl. ² : <u>DO4H</u>

F.E. 7-5-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CROWN ZELLERBACH INTERNATIONAL INC.

entidad norteamericana

establecida en One Bush Street, San Francisco, California 94119, Estados Unidos de América ca.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA PASTA SINTETICA APROPIADA PARA PRODUCIR UNA TELA NO TEJIDA"
(Clase Internacional DO4h)

12.XI.72

407448

21 NOV 1972



Este invento se refiere a pasta sintética para la producción de papel y productos similares. El invento proporciona una nueva pasta de polímero olefínico, y crea también un método de producir una pasta sintética para la fabricación de papel a partir de un polímero olefínico.

El papel es producido tradicionalmente a partir de una pasta de fibras celulósicas (principalmente fibras de madera); no obstante, ha habido muchos intentos anteriores de utilizar polímeros sintéticos como sustitutivo de la madera en la fabricación de papel. Entre los primeros intentos se encuentra la utilización de fibras cortadas convencionales. Las fibras cortadas de polímero constituyen el producto obtenido extruyendo una masa fundida o una solución del polímero a través de un orificio de manera que éste forma un filamento continuo y cortando el filamento en trozos con la longitud deseada. Las fibras cortadas se producen para utilizarse principalmente como fibras textiles y no producen un buen papel; las fibras cortadas tienen una muy baja superficie específica según se determina por absorción de gas (menos de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) y esto da lugar a una rápida velocidad de escurrimiento.

Ha habido muchas propuestas anteriores para producir fibras sintéticas que tuvieran una estructura más elaborada que la de fibras cortadas, para utilizarse en la producción de una tela no tejida tal como papel.

407448



1972

5 Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 2.999.788 describe la formación de las llamadas "fibridas" que pueden ser utilizadas en papel sintético como aglutinante, siendo producidas las fibridas inyectando una
10 solución de polímero en un agente precipitante para el polímero. También, la patente de los Estados Unidos número 3.081.519 (correspondiente a la alemana 1.292.301) describió la evaporación súbita de una solución de polímero a través de un orificio en condiciones tales que se evapora la
15 totalidad del disolvente, para formar los llamados "plexifilamentos". Los plexifilamentos están constituidos por unidades estructurales similares a una película muy delgada o a una cinta que están interconectadas para formar un retículo tridimensional unitario; esta estructura filamento
sa comprende un plexo compuesto por elementos a modo de película o a modo de cinta que se unen y separan a intervalos irregulares.

20 Otra estructura de fibras para la producción de papel está descrita en la memoria de publicación alemana número 2.121.512. Esta se describe como consistiendo en fibrillas interiores que convergen, mientras que el número de fibrillas exteriores es pequeño; esto se describe alternativamente como un haz de fibrillas, bandas o hilos.

25 En el procedimiento descrito en la memoria de publicación alemana 2.121.512, una emulsión de una solución

12.11.72



de polímero en agua es formada y evaporada súbitamente a una temperatura y a una presión relativamente elevadas a través de un orificio, para formar fibras. El agua está presente como una fase continua y está presente preferiblemente en cantidades mayores de 200% en volumen de la solución de polímero. Se emplean preferiblemente agentes tensioactivos con el fin de formar una emulsión estable. El tamaño de partículas de la emulsión es un factor crítico. El procedimiento requiere la presencia de una gran cantidad de agua que debe ser calentada, aumentando de este modo las necesidades de energía del sistema, y con la elevada concentración de polímero y las altas temperaturas descritas hay una tendencia a la formación de plexifilamentos o a la formación de materiales fibrosos que no pueden ser refinados con facilidad a la forma de fibras apropiadas para la fabricación de papel por la técnica de extensión o deposición con agua. El control del tamaño de partículas de la emulsión dentro de los límites críticos establecidos constituye una tarea difícil.

Un procedimiento similar al de la memoria de publicación alemana 2.121.512 está descrito en la memoria de publicación alemana 2.144.409. En este último procedimiento, puede emplearse una menor cantidad de agua, generalmente igual aproximadamente en volumen al volumen de la solución de polímero. Se describen temperaturas y presiones

407448



relativamente altas que tienden a formar un plexifilamento
o un producto fibroso que es difícil de refinar o de separar
en fibras discretas. El procedimiento requiere la presencia
de un material que infiltre una porción del agua dentro
de las partículas de solución de polímero. La presencia
de dicho material en las grandes cantidades que se describen
puede afectar desfavorablemente las propiedades de resistencia
mecánica de las fibras resultantes, y el procedimiento
adolece en general de los mismos defectos que se han descrito
arriba con respecto a la memoria de publicación alemana 2.121.512.

En la solicitud española nº 403.439 se describe una nueva
estructura de fibras poliolefínicas que se ha encontrado como
excepcionalmente satisfactoria para producir papel y telas no tejidas
similares. Se ha creado ahora, de acuerdo con el presente invento,
una pasta de poliolefina que es similar en morfología a la pasta
de la solicitud también pendiente de la solicitante, pero que tiene
propiedades bastante diferentes, y se ha encontrado que la pasta
mejorada del presente invento es una pasta algo superior para
fabricar papel sintético.

La pasta creada de acuerdo con la solicitud española nº 403.439
comprende un polímero olefínico en la forma de una delgada película
producida por evaporación súbita de disolvente desde una solución
del polímero, estando la

407448



película en la forma de rollos extendidos longitudinalmente que son distinguibles unos de otros, siendo diferentes entre sí las direcciones longitudinales de rollos adyacentes. Esta pasta es producida por un proceso de evaporación parcial de disolvente a partir de una solución de la poliolefina, evaporando súbitamente la solución calentada a través de un orificio. Tal como se produce por el procedimiento de evaporación parcial, esta pasta está caracterizada por un cierto número de propiedades commensurables, cuya determinación se describe con detalle en la solicitud también pendiente de la solicitante. Estas propiedades de la pasta de la solicitud también pendiente de la solicitante son:

5	Constante de compresibilidad N	entre 0,2 y 0,3
10	Superficie específica hidrodinámica	menor de 1,0 m ² /g generalmente de 0,7-0,9 m ² /g
15	Factor de escurrimiento	0,2-0,9 segundos por gramo
20	Tiempo de escurrimiento	5 a 6 segundos

De acuerdo con el presente invento se crea una pasta sintética para fabricación de papel que comprende una masa de fibras de poliolefina discretas, dispersables en agua, y que tiene una constante de compresibilidad entre 0,3 y 0,4 y un factor de escurrimiento mayor de 1,0 segun-

407448

21 NOV 1972



dos por gramo. La superficie específica hidrodinámica de la pasta de este invento deberá ser mayor de $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ y deberá encontrarse preferiblemente en el margen de $1,0 - 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$. El tiempo de escurrimiento de la pasta de este invento deberá encontrarse entre 6 y 8 segundos. (El tiempo de escurrimiento, el factor de escurrimiento y la superficie específica hidrodinámica son propiedades relacionadas entre sí, la primera de las cuales es la más fácil de medir, pero constituye la indicación menos digna de confianza del rendimiento de la pasta. En fabricación de papel la Constante de compresibilidad N indica mejor la calidad del papel que será producido a partir de la pasta. Acerca del significado y de la medición de estas propiedades, se hace referencia en esta memoria descriptiva a la solicitud de la firma solicitante que antes se ha citado \square y al final de la memoria, si hay lugar a ello \square La superficie específica hidrodinámica es diferente de la superficie específica medida por absorción de gas, que es aproximadamente la misma para la pasta anterior de la firma solicitante y para la presente pasta).

Las fibras de este invento, producidas por el procedimiento que seguidamente se describe, tienen longitudes medias entre 0,5 mm y 10 mm (medido por el ensayo TAPPI T 232 SU 68) cuando se preparan para utilizarse como sustitutivo de fibras celulósicas normales. Para usos especia-

407448



les, éstas pueden ser preparadas con una longitud media mayor de 10 mm, y para algunos usos se pueden preparar fibras que tengan longitudes medias hasta de 100 mm o mayores. Tienen un grado medio de grosor (medido por el ensayo TAPPI 234 SU 67) entre aproximadamente 1 y 10 decigrex (mg/100 m).

Después del refinado, que es la etapa final preferida en el procedimiento del invento, las fibras tienen un tamaño tal que menos de aproximadamente 10% en peso de las fibras son retenidas sobre un tamiz normalizado de Tyler de malla 20 (abertura de mallas 841 μ m), pero al menos aproximadamente 25% en peso de las mismas es retenido sobre un tamiz de malla 65 (abertura de mallas 0,210 mm) y preferiblemente al menos 25% en peso es retenido sobre un tamiz de malla 35 (abertura de mallas 0,420 mm). Típicamente, la longitud media ponderada de las fibras después de refinado se encuentra entre 1,4 y 3,0 mm, y el grado medio de grosor ponderado se encuentra típicamente entre aproximadamente 3,3 y 8,0 decigrex, y la proporción de longitud media ponderada a grado de grosor medio ponderado se encuentra típicamente entre 0,37 y 0,51 : 1.

Las fibras producidas por este procedimiento están constituidas predominantemente por elementos a modo de lámina o película que son arrollados o retorcidos a la forma de hebras con convoluciones (visibles con un aumento de

407448



21 NOV 1972

500 veces) que tienen un diámetro entre aproximadamente 0,5 y 30 micras y que poseen longitudes similares a las longitudes de las fibras celulósicas. Cuando se congregan conjuntamente a la forma de una masa o pasta estas hebras con con-
5 voluciones son entrelazadas mecánicamente sin que estén presentes sustancialmente uniones entre hebras, a diferencia del retículo tridimensional integral de los plexifilamentos y de otros productos. Sin embargo, puede haber una cierta interconexión entre hebras tal como ocurre en el caso en
10 que la película o lámina original había sido rasgada y las porciones colgantes de la lámina rasgada habían sido arrolladas o retorcidas en forma de hebras separadas, estando la porción no rasgada de la película o lámina original conectando todavía a las hebras.

15 Morfológicamente, las fibras del presente invento tienen un aspecto bastante similar al de las descritas en la antedicha solicitud de patente de la solicitante nº 403.439. Además de las hebras o rollos con convoluciones visibles con un aumento de 500 veces, las fibras tie-
20 nen una textura característica de "piel de tiburón" o de "guijarros" con un aumento de 10.000 veces. Un gran número de fibras de cualquier muestra dada exhibirá ranuras o valles que se extienden en la dirección del rollo o hebra, extendiéndose arrugas de modo transversal a ellas entre las
25 ranuras.

12.XI.72

407448



La superficie específica de estas fibras puede oscilar entre 2 y 150 m²/g, medido por técnicas de absorción de gas sobre muestras secadas por congelación. (Esta no es la superficie específica hidrodinámica).

5 A partir de estas fibras se pueden producir láminas similares al papel que tienen una resistencia a la tracción, tanto en húmedo como en seco, situada entre 0,2 y 5 gramos por denier.

10 Si bien las fibras producidas por este invento son una masa o pasta enmarañada de las hebras con convoluciones que se acaban de describir, estas hebras pueden ser separadas unas de otras dado que no están unidas entre sí, y en tales casos estas hebras con convoluciones individuales pueden ser consideradas por sí mismas como "fibras".

15 El procedimiento descrito en la solicitud de patente nº 403.439, de la solicitante, es un procedimiento de evaporación súbita de una solución de polímero bajo condiciones esencialmente suaves, de manera que sólo se evapora parte del disolvente, con lo cual precipita el polí-

9-4-75

- 10 -

407448

21



mero para dejar un gel en disolvente residual; este gel es batido, por ejemplo en un refinador de discos, para desenmarañar las fibras.

5 El procedimiento del presente invento para producir pasta mejorada de polímero está caracterizado similarmente por condiciones suaves de temperatura. En este procedimiento presente, una solución de la poliolefina en disolvente es dispersada en agua para formar una emulsión acuosa, y esta emulsión es evaporada súbitamente mientras
10 está caliente desde una zona de mayor presión a una zona de menor presión de manera que se evapora el disolvente, dejando una masa fibrosa de polímero en agua. El presente procedimiento de la solicitante pretende producir fibras discretas en lugar de una estructura tridimensional continua, tal como resulta de las propuestas anteriores de
15 evaporar súbitamente una emulsión de poliolefina, pero en lugar de adoptar condiciones severas de temperatura y de presión con vistas a romper la estructura tridimensional, se adoptan ahora condiciones más suaves que las que han
20 sido anteriormente propuestas. En el presente procedimiento la presión es sustancialmente la presión autógena, es decir solamente la presión que resulta de calentar la emulsión por encima del punto de ebullición atmosférico del disolvente, sin gas de compresión adicional, y en cualquier caso no excede de 20 kg/cm^2 . La solución es calen-

25



tada lo suficiente para hacer que el polímero se disuelva en el disolvente, de manera que la entalpía de la emulsión sea suficiente para evaporar el disolvente cuando se reduce la presión, pero no tan grande que la presión autógena exceda de 20 kg/cm^2 . Por lo tanto, la temperatura de la emulsión calentada no excede de 160°C , y en general se prefiere una temperatura dentro del margen de 130 a 160°C . La temperatura de la emulsión calentada no deberá ser suficiente para hacer que se descomponga este disolvente.

En general, igual que en el procedimiento descrito en la solicitud también pendiente de la solicitante, la entalpía del disolvente en el presente procedimiento no es suficiente para hacer que se evapore todo el disolvente; sin embargo el presente procedimiento difiere del procedimiento anterior de la solicitante en el hecho de que está presente agua cuando la emulsión es hecha pasar desde la zona de presión más elevada a la zona de presión más reducida, y la entalpía del agua es suficiente para hacer que se evapore todo el disolvente.

Estas condiciones suaves de temperatura y presión son favorecidas por las concentraciones de polímero en agua y de solución en agua en el presente procedimiento, que conducen a una proporción bastante elevada de disolvente a agua. En general, la concentración de polímero en la solución está dentro del margen de $0,5$ a 15% en peso, preferi-

407448

21



5 blemente dentro de 0,3 - 15% en peso. En general, la proporción de disolvente a agua está dentro del margen de 0,5:1 a 2:1, preferiblemente entre 0,5:1 y 1:1. Por lo tanto jamás deberá haber más de 200 volúmenes de agua por 100 volúmenes de disolvente.

10 Generalmente, el disolvente puede ser seleccionado entre cualquier hidrocarburo alifático, aromático o alifático sustituido o no sustituido que sea un disolvente para el polímero empleado a las temperaturas utilizadas en el procedimiento, que sea relativamente inerte en las condiciones de trabajo y que sea sustancialmente inmiscible en agua o forme una solución de polímero que sea sustancialmente inmiscible en agua. El disolvente deberá tener un punto de ebullición a la presión atmosférica menor que el punto de reblandecimiento de la poliolefina y deseablemente en el margen de aproximadamente 30°C a 120°C para el polietileno y el polipropileno. El disolvente puede ser líquido o gaseoso a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica, pero preferiblemente es líquido. Tal como se ha indicado, el disolvente no deberá descomponerse a la temperatura utilizada en el procedimiento.

25 Entre los disolventes que se pueden utilizar están disolventes aromáticos, por ejemplo benceno y tolueno; hidrocarburos alifáticos por ejemplo pentano, hexano, heptano, octano y sus isómeros y homólogos, hidrocarburos ali

407448



cíclicos, por ejemplo ciclohexano, ciclohexeno y metilciclohexano; hidrocarburos halogenados, por ejemplo clorobenceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de etilo, cloruro de metilo; alcoholes, ésteres, éteres; cetonas; nitrilos; amidas; compuestos fluorados, por ejemplo fluorohidrocarburos; dióxido de azufre; nitrometano; y mezclas de los anteriores disolventes.

Una de las características del presente invento consiste en que se ha encontrado que no es necesario formar una "emulsión" estable, eliminando de este modo la necesidad de utilizar emulsificantes. Sin embargo, el presente invento considera el empleo de agentes en la mezcla para hacer dispersable en agua al polímero fibroso resultante. Estos agentes, denominados en lo que sigue "agentes dispersantes en agua" son preferiblemente materiales polímeros polihidroxilados solubles en agua o parcialmente solubles en agua que no forman sustancialmente espuma en suspensiones acuosas a las concentraciones empleadas. Por "material polímero" se entienden polímeros que tienen preferiblemente un peso molecular por encima de alrededor de 1.000. Por "polihidroxilados" se entienden polímeros que tienen numerosos grupos hidroxilo distribuidos a lo largo de la cadena de polímero o suspendidos de ésta, en lugar de meramente

25

12.11.72

407448



5 grupos hidroxilo terminales. Sin embargo también pueden emplearse, polímeros que tienen otros restos hidrófilos tales como grupos amino, grupos ácido y sales o ésteres de los mismos distribuidos a lo largo de la cadena de polímero o suspendidos de ella. Algunos de estos agentes pueden ser clasificados técnicamente como "emulsificantes", pero se emplean en una cantidad suficiente para comunicar a las fibras que se han de formar en el grado requerido de dispersabilidad en agua, pero no en las cantidades generalmente requeridas para formar una emulsión estable. Los agentes, deseablemente, no son sustancialmente formadores de espuma en suspensiones acuosas en la concentración empleada mientras que la mayor parte de los emulsificantes provocan la formación de espuma si se emplean en una cantidad suficiente para comunicar a las fibras un grado satisfactorio de dispersabilidad en agua, y son preferiblemente materiales polímeros dado que dichos materiales se resisten a ser eliminados de las fibras en suspensiones acuosas.

10

15

20 La cantidad empleada de agente dispersante en agua puede oscilar entre alrededor de 0,2% y alrededor de 15% en peso, preferiblemente de alrededor de 0,1% a aproximadamente 5% en peso, y del modo más preferible entre alrededor de 0,7% y alrededor de 2,5% en peso de polioleína tal como se muestra por los ejemplos siguientes.

25

12.11.72

407448

21



El agente dispersante en agua preferido es un poli(alcohol vinílico) soluble en agua que tiene un grado de hidrólisis mayor de aproximadamente 77% y de modo preferible mayor de alrededor de 85%, y que tiene una viscosidad (en una solución acuosa al 4% a 20°C) mayor de alrededor de 2 centipoises. El poli(alcohol vinílico) es añadido preferiblemente con el agua en forma de una solución en ella en el momento en que la mezcla se forma. Como ilustrativos de otros agentes dispersantes en agua que pueden emplearse se encuentran poli(ácido acrílico), poliacrilatos, gelatina, caseína, goma guar catiónica, almidón catiónico, fécula de patata, derivados celulósicos tales como carboximetilcelulosa y carboximetilcelulosa, aminas polímeras y Lytron 820 (un copolímero de estireno y ácido maleico).

Para medir el grado en que las fibras son dispersables en agua, puede medirse un "índice de dispersabilidad". Para obtener un valor numérico a partir del índice de dispersabilidad, 2 gramos de fibras (peso en seco) son dispersados en 400 ml de agua (volumen total) en un mezclador Waring a la velocidad límite superior durante 5 segundos. La suspensión resultante de fibras es dispuesta en un cilindro graduado de 500 ml, es invertida cuatro veces y colocada sobre una tabla de mesa plana. El volumen de agua pura situada bajo la suspensión de fibras es registrado después de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 y 120 segundos.

407448



Los valores son sumados, y la suma es dividida por 4 para dar el índice de dispersabilidad. Cuanto menor es el número, mejor es la dispersabilidad. Para formar una lámina adecuada a partir de las fibras por técnicas convencionales de extensión con agua para fabricación de papel, es deseable que el índice de dispersabilidad sea menor de 350 y, preferiblemente, menor de 300. Las fibras producidas por el procedimiento del presente invento tienen típicamente un índice de dispersabilidad que se encuentra bien por debajo de 300.

Si bien no es necesario en el presente invento añadir un agente tensioactivo a la dispersión para formar una emulsión "estable", puede añadirse opcionalmente un agente tensioactivo además del agente dispersante en agua que anteriormente se ha descrito. Dichos agentes tensioactivos pueden ser no iónicos, catiónicos o anfóteros y son preferiblemente del tipo de los que acrecientan la formación de una emulsión del tipo de aceite en agua, es decir unos que tienen un índice HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) relativamente elevado (mayor de alrededor de 7,0). Si se emplea dicho agente tensioactivo y las fibras producidas han de ser utilizadas para fabricar hojas de papel por la técnica de extensión con agua, es deseable eliminar el agente tensioactivo de las fibras antes de la formación de la hoja mediante lavado con el fin de evitar la forma-



ción de espuma.

Para resumir, el procedimiento del presente invento comprende: formar una mezcla de (i) una poliolefina, (ii) un disolvente que disuelva la poliolefina a temperaturas elevadas, (iii) agua en una cantidad no mayor de dos veces el volumen de disolvente, y (iv) un agente tensioactivo polímero que no forma espuma en una cantidad suficiente para hacer dispersables en agua a las fibras resultantes; disponer la mezcla a presión sustancialmente autógena y a una temperatura por encima de la temperatura de disolución de masa fundida de la poliolefina en el disolvente pero por debajo de la temperatura a la cual la presión autógena excedería de 20 kg/cm^2 ; evaporar el disolvente desde la mezcla haciendo pasar la mezcla desde una zona de presión autógena a una zona de presión más baja a través de una tobera dispuesta para provocar turbulencia de la mezcla durante la evaporación de la solución; y recoger la pasta acuosa resultante de fibras de poliolefina. La pasta acuosa puede luego ser refinada, por ejemplo en un mezclador o refinador de discos tal como se describe en la solicitud de patente nº 403.439, de la firma solicitante para proporcionar fibras discretas de longitudes apropiadas.

Características preferidas de este procedimiento son: la temperatura de la mezcla en la zona de presión autógena está dentro del margen de $130-160^{\circ}\text{C}$; el calor aportado

407448



al disolvente para aumentar su temperatura a este valor es por sí mismo insuficiente para evaporar la totalidad del disolvente (suministrando el agua el calor adicional necesario para la evaporación): la proporción en peso de poliolefina a disolvente en la mezcla no excede de 15:85; el disolvente es calentado a una temperatura por encima de su punto de ebullición pero tiene un punto de ebullición por debajo del margen de fusión de este polímero.

El procedimiento del presente invento puede ser efectuado en serie con un procedimiento de polimerización de olefinas, del cual sale una solución caliente de poliolefina o una dispersión de grumos de poliolefina que puede ser calentada con facilidad para hacer que se disuelva la poliolefina, o puede ser un procedimiento discontinuo que parte de polímero sólido. Económicamente es preferible efectuar el procedimiento de este invento en serie con un procedimiento de polimerización de olefinas, pero por razones de simplicidad el procedimiento será descrito en primer término para el procedimiento discontinuo que se ilustra con los dibujos anejos, en los cuales:

la figura 1 es una vista esquemática del conjunto del aparato;

la figura 2 es una vista esquemática del aparato para recibir la pasta según ésta es producida, separar el disolvente evaporado desde ésta y batir o refinar la

407448



pasta; y

La figura 3 es una vista en sección transversal de la tobera 6 mostrada en la figura 1.

5 Refiriéndose ahora al procedimiento para producir las fibras arriba descritas, una forma apropiada de aparato está ilustrada en la figura 1, que muestra un autoclave 1, equipado con un agitador 2 y una válvula 3 para suministrar gas inerte o agua para preparar la dispersión. El autoclave está provisto de envolvente por lo cual se puede utilizar fluido calefactor con el fin de calentar el contenido del mismo. El autoclave 1 está provisto también con un
10 conducto tubular 4 que tiene un extremo abierto dentro del autoclave cerca del fondo de éste, y que se extiende desde el mismo hasta el exterior del autoclave. En el extremo exterior del conducto 4 está la válvula de cierre 5, que constituye una válvula de bola, con la que está conectada la
15 tobera de precipitación 6. Tal como se ve con mayor claridad en la figura 3, la tobera de precipitación 6 constituye una sección de conducto tubular que tiene un diámetro



menor que el del conducto tubular 4 y que está conectada con éste a través de la válvula 5. La tobera de precipitación 6, a su vez, está conectada, mediante el conducto de transferencia posterior a la precipitación 7, con el recipiente de evaporación 8 tal como se representa en la figura 3. El recipiente de evaporación 8 constituye un ciclón que tiene un conducto 9 para la eliminación de disolvente evaporado y un conducto 10, a través del cual pueden hacer caer fibras al refinador de discos 11; alternativamente, pueden utilizarse otros molinos de fricción o batidores comúnmente disponibles. El recipiente de evaporación 8 está equipado también con medios de pulverización o rociado 12 para rociar agua sobre las fibras descargadas dentro de dicho recipiente. El agua rociada está de modo deseable a una temperatura lo suficientemente elevada para no causar condensación de los vapores de disolvente que se mueven hacia arriba por el conducto 9.

El autoclave 1 está provisto también con una válvula de descarga 13, que constituye una válvula de bola, con cuya parte inferior está conectada una corta tobera de precipitación 14.

En el funcionamiento general de este invento utilizando el aparato ilustrado, el polímero y el disolvente para éste pueden ser introducidos en el autoclave 1 y el polímero puede ser disuelto en el disolvente por calenta-

407448

21



miento y agitación. Luego se puede introducir agua, con agitación, para formar una dispersión con la solución de polímero como fase discontinua y con el agua como fase continua. Un agente dispersante en agua para las fibras que se han de formar es añadido también al contenido del autoclave; del modo más ventajoso el agente es añadido junto con el agua. Alternativamente, el agua puede ser añadida en primer término seguido por adición a esto de la solución o de disolvente y polímero.

10

La presión mantenida en el recipiente es sustancialmente la autógena. Si se emplean presiones sustancialmente más elevadas resulta una mala formación de fibras, es decir se forma un material fibroso que es difícil de refinar para dar fibras satisfactorias para la fabricación de papel.

15

La dispersión así formada es mantenida bajo condiciones estancas a la presión en el autoclave y es calentada a una temperatura lo suficientemente elevada para mantener al polímero disuelto en el disolvente, pero no mayor de aproximadamente 160°C. Si la temperatura excede de alrededor de 160°C hay una tendencia a que se forme un producto fibroso que no puede ser refinado con facilidad a la forma de fibras apropiadas para la fabricación de papel. Preferiblemente, la temperatura se encuentra entre alrededor de 130 y 160°C. El disolvente seleccionado debe ser esta-

20

25

407448



ble a estas temperaturas. Después de esto la válvula de
cierre 5 puede ser abierta, y debido a la altura piezomé-
trica existente dentro del autoclave la dispersión dis-
puesta dentro del mismo será obligada a pasar rápidamente
5 a través del conducto 4 y desde allí a través de la tobera
de precipitación 5. Durante el paso de la dispersión a tra-
vés del conducto 4 y de la tobera de precipitación 5, la
presión existente sobre la dispersión resulta reducida lo
cual provoca por consiguiente una evaporación violenta del
10 disolvente. La pérdida de calor producida por esta evapo-
ración hace que caiga la temperatura de la dispersión. Es-
ta caída de temperatura disminuye la solubilidad del po-
límero en el disolvente y la pérdida de disolvente por eva-
poración hace disminuir también la cantidad de polímero
15 que puede permanecer disuelto. Consiguientemente el poli-
mero precipita en forma de fibras según pasa la dispersión
a través del conducto 4 y fuera de la tobera de precipita-
ción 6. La agitación de la dispersión es mantenida a lo
largo de toda la operación ya que de otro modo se separa-
rían rápidamente la fase de solución y el agua.
20

Después de descarga desde la tobera de precipita-
ción 6 a través del conducto 7 dentro del recipiente de eva-
poración 8, que es mantenido a una presión sustancialmente
menor que la que existe en el conducto 4 y preferiblemente
25 a presión atmosférica o inferior a la atmosférica, sustan-

407448

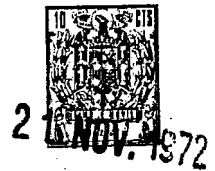


5 oialmente todo el disolvente se evapora dejando las fibras
dispersadas en forma de una pasta en el agua. La pasta pue
de estar entonces en la forma de un "tallarín" de fibras
aglomeradas consigo mismas de modo poco coherente. El va-
por de disolvente libre es retirado a través del conducto
9 y después de esto puede ser condensado para ser utiliza-
do de nuevo. Deseablemente, a través de medios de rociado
12 se introduce agua pulverizada sobre las fibras disper-
sadas para inhibir la aglomeración de las fibras y para
10 facilitar el refinado de las mismas. La temperatura del agua
pulverizada deberá ser lo suficientemente elevada para evi-
tar condensación del disolvente evaporado.

15 Luego las fibras son batidas o refinadas para re-
ducir o ajustar la longitud de las fibras del material en
lo que se desee para dar una distribución apropiada de lon-
gitudes de fibras y un grado de fibrilación apropiada para
la deseada utilización final particular.

20 Después de formación de las fibras, éstas pueden
ser tratadas con una cantidad adicional de agente disper-
sante en agua. Este tratamiento opcional es suplementario
a la adición del agente dispersante en agua a la disper-
sión antes de efectuar la evaporación súbita. Esto se pue-
de realizar convenientemente incorporando el agente en el
25 agua que puede ser rociada sobre las fibras con ayuda de
medios rociadores 12 en el recipiente de evaporación 8, o

407448



añadiendo directamente el agente a las fibras en el refi-
nador.

Para algunos usos de las fibras de este invento,
tal como para su utilización en géneros no tejidos, en la
5 fabricación de hilos textiles, de material de aislamiento,
material de absorción de aceite, etc., puede no ser necesa
rio batir o cortar de otro modo las fibras.

Puede utilizarse de acuerdo con el presente in-
vento cualquier poliolefina cristalina para formar fibras,
10 con la condición de que pueda encontrarse un disolvente
apropiado para disolver el polímero. Tienen importancia par-
ticular el polietileno y el polipropileno, y copolímeros
de etileno y propileno cristalinos o predominantemente cris-
talinos, y mezclas de los mismos. Adicionalmente pueden ser
15 polímeros deseables en la práctica de este invento polibu-
tenos, polimetilpentenos, etc..

El polietileno es la poliolefina preferida que
se emplea en el presente invento, y deseablemente es un
20 polietileno de baja presión que tiene un margen de pesos
moleculares medios de viscosidad de 20.000 a 2.000.000. El
margen más ventajoso de pesos moleculares para el polieti-
leno se ha encontrado que está entre aproximadamente 25.000
y 200.000, dado que este material tiene la viscosidad y las
25 otras propiedades que permiten la fabricación más económi-
ca de fibras de buena calidad de acuerdo con este invento.

407448

21



El polietileno preferido tiene una viscosidad intrínseca entre aproximadamente 0,85 y 35, y del modo más deseable entre aproximadamente 1,0 y 5,3.

5 Para el polipropileno, el peso molecular medio de viscosidad se encuentra preferiblemente entre 100.000 y 4.000.000, y del modo más deseable entre 140.000 y 650.000. El polipropileno preferido tiene una viscosidad intrínseca entre aproximadamente 1 y 20, y del modo más deseable entre aproximadamente 1,3 y 4,3, por las mismas
10 razones que se indican para el margen de polietilenos máximamente deseables.

Los pesos moleculares medios de viscosidad que aquí se citan son determinados tal como se describe en la solicitud de patente nº 403.439 de la solicitante.

15 La viscosidad de la solución de polímero es una variable que tiene una importante influencia sobre el carácter y la calidad de las fibras producidas, tal como sobre su longitud, espesor y grado de enmarañamiento. La viscosidad de la solución de polímero está relacionada tanto
20 con la concentración de polímero como con su peso molecular. La viscosidad de la solución de polímero aumenta con la concentración y con el peso molecular (o viscosidad intrínseca) del polímero seleccionado; por lo tanto, la viscosidad puede ser ajustada por selección apropiada del peso molecular del polímero y ajustando la concentración de
25

12.XI.72

407448



la solución de polímero.

La viscosidad de la solución deberá ser suficientemente baja para que la solución pueda convenientemente ser transformada en una dispersión con el agua. Si la viscosidad es demasiado elevada, es difícil formar una buena dispersión, aparecen problemas de flujo y el producto puede ser una masa siruposa espesa en lugar del material fibroso deseado. Para obtener un trabajo satisfactorio, la viscosidad de la solución del polímero bajo la temperatura y la presión de trabajo con polietileno en calidad de polímero se encuentra deseablemente por debajo de 3.500 centipoises para toberas más largas y deseablemente por debajo de 500 a 1.000 centipoises para toberas más cortas. La viscosidad de la solución deberá ser mayor de aproximadamente 100 centipoises para formar fibras delgadas, bien fibriladas, de polietileno.

Se pueden producir fibras cuando el polímero empleado constituye 0,5% en peso del disolvente o incluso menos. Sin embargo, es deseable generalmente utilizar concentraciones mayores de 0,5% en peso, debido a que las propiedades de las fibras son generalmente mejores cuando se emplea una solución más concentrada. En general, la concentración puede seleccionarse dentro del margen de 0,5 a 15% en peso, y preferiblemente entre 3,5% y 15% en peso. El límite superior práctico de concentraciones se determina ba-



sándose en la viscosidad en solución tal como arriba se ha mencionado. El margen preferido de concentraciones para el polietileno y el polipropileno esté entre 25 y 100 gramos por litro de disolvente, siendo especialmente útil una con-

5 concentración entre alrededor de 50 y 100 gramos por litro.

Otra variable que influye grandemente sobre el carácter de las fibras, particularmente sobre la longitud, el espesor y la resistencia mecánica de las fibras, y la extensión en la cual éstas están enmarañadas, es la pro-

10 porción de disolvente a agua que se emplea. Para un polí-
mero, una concentración de polímero en el disolvente y unas condiciones de precipitación establecidas, cuanto mayor es la proporción de disolvente a agua, tanto más largas, más gruesas y más enmarañadas son las fibras producidas. En al-

15 gunos casos, si la proporción de disolvente a agua es dema-
siado elevada y al mismo tiempo cuando la solución de polí-
mero se encuentra por encima de ciertas concentraciones, entonces el producto que se produce de este modo puede ser tan grueso y estar tan enmarañado que sea difícil refinar-

20 lo o tratarlo de cualquier otro modo con el fin de producir
fibras que tengan propiedades deseables. Si es demasiado elevada la proporción de disolvente a agua, las fibras pro-
ducidas pueden ser indeseablemente débiles si se utilizan ciertas concentraciones de polímero, y asimismo el proce-

25 dimiento se hace antieconómico.

407448

21 1972



En general, la proporción de disolvente a agua sobre una base volumétrica puede ser seleccionada dentro del margen de 0,5:1 a 2:1, preferiblemente entre alrededor de 0,5:1 y 1:1. La proporción de disolvente a agua es deseablemente lo suficientemente baja para que el agua contribuya con suficiente calor sensible (entalpía) a la dispersión de manera que el calor sensible total de la dispersión sea adecuado para evaporar sustancialmente la totalidad del disolvente después de la evaporación súbita, con las diferencias de temperatura y presión que se emplean en dicha evaporación súbita.

Todavía otra variable que afecta al carácter de las fibras producidas se refiere a las condiciones bajo las cuales tiene lugar la precipitación de las fibras. La tobera a través de la cual es descargada la dispersión debe proporcionar un estrechamiento o constricción sobre el flujo de la dispersión a su través de magnitud tal que establezca unos esfuerzos de cizallamiento adecuados en la dispersión de modo que ayude a la orientación de las moléculas de poliolefina. El esfuerzo de cizallamiento mínimo requerido para producir fibras adecuadas depende de un cierto número de variables, incluyendo el tipo y el peso molecular del polímero, la concentración de la solución de polímero y la proporción de disolvente a agua, tal como se ha descrito anteriormente. Los esfuerzos de cizallamiento

407448

21 NOV 1972



5 pueden ser ajustados mediante selección apropiada de la configuración, tamaño, por ejemplo diámetro si se utiliza una configuración circular, y longitud de la tobera de precipitación y cualquier conducto asociado en comunicación con ella que preste acción de cizallamiento a la sus pensión descargada a su través.

10 Para poliolefinas que cristalizan con mayor rapidez, tales como polietileno de alta densidad, se puede emplear un periodo relativamente más corto de esfuerzo de cizallamiento. En el caso del polietileno, por ejemplo, se pueden producir fibras simplemente descargando la dispersión directamente a través de una tobera circular de 2 milímetros de diámetro y 2 milímetros de longitud, tal como por ejemplo a través de la tobera de precipitación en el fondo del autoclave 1 en el aparato que se ha ilustrado. En realidad se puede producir suficiente esfuerzo de cizallamiento simplemente estrangulando la corriente de dispersión a través de una válvula parcialmente abierta que tiene una lumbrera anular.

15

20 Por otro lado, para un polímero que cristaliza con mayor lentitud, tal como polipropileno, para producir fibras deseables puede ser necesario descargar la dispersión a través de una zona de cizallamiento bastante larga tal como un conducto estrecho y largo 4 en el aparato ilustrado y luego a través de una zona de cizallamiento todavía

25

12.XI.72

407448



1972

más estrecha tal como la tobera de precipitación 6, con el fin de crear suficiente fuerza de cizallamiento o turbulencia sobre el polímero antes de su precipitación o durante la misma. En el aparato descrito hay una caída de presión sustancial a lo largo del conducto 4 durante la descarga. Sin embargo, deberá haber todavía una caída de presión sustancial a través de la tobera 6, posiblemente de 5 atmósferas o mayor, con el fin de mantener una temperatura adecuadamente elevada en el conducto 4 para evitar una precipitación prematura del polímero sobre las paredes del conducto o de la tobera 6.

La temperatura de la dispersión en el recipiente deberá ser mantenida lo suficientemente elevada para que cuando ésta sea descargada rápidamente a través de la tobera de precipitación dentro de la zona de presión reducida, se evapore sustancialmente todo el disolvente, pero la temperatura no deberá ser tan elevada que provoque cualquier evaporación sustancial del agua. Adicionalmente, la presión en el recipiente deberá ser lo suficientemente elevada para obligar a la dispersión a pasar a través de la zona de precipitación con velocidad suficiente para crear una turbulencia y una acción de cizallamiento adecuadas para formar fibras deseables. La presión autógena del vapor confinado de la dispersión es la presión preferida que se emplea. Preferiblemente, la presión está entre 6 y 15 kg/cm².

12.11.72

407448

21 NOV 1972



En el caso de polietileno y polipropileno en hexano en calidad de disolvente y con agua como fase continua, la temperatura en el recipiente es mantenida deseablemente entre 130°C y 160°C, preferiblemente entre 140°C y 150°C, antes de descargar la dispersión a través de la zona de precipitación. La presión autógena desarrollada por la dispersión en este margen de temperaturas crea la presión máximamente deseable para obligar a la dispersión a pasar a través de la zona de precipitación, por ejemplo a través del conducto 4 y la tobera 6, a una velocidad y con un tiempo de permanencia en la tobera suficientes para crear esfuerzos de cizallamiento adecuados para una producción de buenas fibras.

Si se emplea una presión sustancialmente mayor que la autógena (a saber, mayor de aproximadamente 20 kg/cm²) las fibras no son tan apropiadas para la fabricación de papel, debido probablemente a la elevada velocidad y al bajo tiempo de permanencia en la tobera. Deberá hacerse observar que la presión "autógena" puede incluir una pequeña presión parcial desarrollada por el monómero residual si el proceso está integrado junto con el proceso de polimerización. El calor sensible en la dispersión con este margen de temperaturas es también adecuado para evaporar sustancialmente la totalidad del disolvente válido cuando la dispersión es descargada a la presión atmosférica. La presión es deseablemen

12.XI.72

407448



te mantenida constante durante la evaporación súbita mediante introducción de un gas inerte tal como nitrógeno en el espacio de vapor situado por encima de la dispersión en el recipiente.

5 Cuando se emplea una tobera de precipitación de sección transversal relativamente pequeña al final de un conducto de zona de cizallamiento de mayor sección transversal, es deseable que la presión de la dispersión justamente antes de su entrada en la tobera sea mantenida lo
10 suficientemente elevada para que la temperatura de la dispersión esté por encima de la temperatura de disolución del polímero, de manera que éste no precipite prematuramente sobre las paredes del conducto. En la práctica, la presión es usualmente de 5 atmósferas y mayor para el polietileno y el polipropileno.
15

 La presión en la zona de presión reducida (es decir el recipiente de evaporación 8) deberá ser lo suficientemente alta para que la temperatura de la dispersión después de evaporación súbita caiga por debajo del punto
20 de fusión o reblandecimiento del polímero. Esta presión es usualmente la presión atmosférica o una menor, preferiblemente de aproximadamente 1 kg/cm^2 . La dispersión puede ser evaporada súbitamente en la atmósfera o en un gas, preferiblemente un gas inerte, tal como nitrógeno. Opcionalmente,
25 pero menos deseablemente, si el gradiente de pre-



5 sión es suficientemente grande, la dispersión podría ser evaporada súbitamente de modo directo en un líquido mantenido a baja presión y a una temperatura por encima de la temperatura de ebullición para el disolvente pero por debajo de la temperatura de ebullición del agua y la temperatura de reblandecimiento del polímero.

10 Así, en la forma de realización ilustrada, las fibras son descargadas o evaporadas súbitamente en el recipiente de evaporación 8 que está a la presión atmosférica, y sustancialmente todo el disolvente se evapora y pasa a través del conducto 9 dejando las fibras dispersadas en el agua. El agua entra en contacto íntimo con las superficies de las fibras y ventajosamente impide el fusionamiento o la adherencia de las fibras entre ellas, de manera que
15 éstas permanecen disociadas en una masa poco coherente. Las fibras permanecen por lo tanto en forma discreta en contraste con el producto enmarañado y fusionado que resulta de la hilatura en fusión de la técnica anterior, o de la hilatura en disolvente (por ejemplo de plexifilamentos) de la
20 técnica anterior.

25 El agua no solo tiene la aptitud de afectar favorablemente al producto resultante tal como se acaba de mencionar, sino que asimismo proporciona beneficios adicionales. Se cree que durante la descarga de la dispersión el agua ayuda a orientar los cristales y a desarrollar las

407448

21



72

5 fibras durante la precipitación del polímero y antes de la
misma. Esto ocurre posiblemente mediante la separación del
polímero disuelto en gotas o glóbulos individuales que pue-
den permitir la formación de fibras independientes y sepa-
radas con mayor facilidad que cuando éstas son sometidas
a esfuerzos de cizallamiento. La utilización de agua, a
causa de su elevada densidad en comparación con la mayor
parte de los disolventes, puede acrecentar también la tur-
bulencia y las fuerzas de cizallamiento que actúan sobre
10 las gotas de polímero disuelto durante la descarga, acrecen-
tando de este modo la orientación y formación de fibras.

Adicionalmente, la energía de calor sensible o
entalpía del agua a las temperaturas elevadas de trabajo
está disponible para ayudar a la evaporación del disolven-
te durante la descarga. Por lo tanto, el agua, que tiene
15 una elevada entalpía, permite utilizar temperaturas más ba-
jas antes de la descarga o evaporación súbita al tiempo
que todavía efectúa la evaporación de sustancialmente la
totalidad del disolvente por descarga. La aptitud de uti-
lizar temperaturas más bajas proporciona la correspondien-
20 te aptitud de utilizar presiones más bajas antes de la des-
carga, con las correspondientes economías del trabajo a
baja presión. También, el agua disminuye la temperatura de
las fibras después de la evaporación súbita debido al fenó-
meno de que la mezcla de agua y disolvente tiene un punto
25

407448



de ebullición menor que el del disolvente o el del agua, tomados por sí solos.

5 Cuanto menor es la proporción de disolvente a agua que se emplea, tanto más pronunciado es este efecto y pueden ser posibles temperaturas de trabajo incluso menores. Se prefieren por lo tanto menores proporciones de disolvente a agua, por ejemplo por debajo de 1:1 para el polietileno, cuando esto es compatible con otras variables que afectan a las deseadas propiedades de fibras. También, el
10 agua tiene un tipo de efecto "de separación con agotamiento de vapor" durante la evaporación del disolvente que tiende a disminuir la temperatura de la masa fibrosa durante la evaporación súbita, de manera que ésta puede ser reducida con mayor facilidad hasta por debajo del punto de re
15 blandecimiento del polímero.

 Una de las variables más importantes para controlar la longitud de las fibras es la proporción de disolvente a agua. Para un polímero y una concentración de solución de polímero establecidas, cuanto mayor es la proporción de disolvente a agua, tanto más largas son las fibras
20 que resultan. Cuanto menor es dicha proporción, más cortas son las fibras.

 La viscosidad de la solución de polímero es otra variable que afecta a la longitud de las fibras, y ésta está relacionada con la naturaleza del polímero y su concen-
25

407448

21 JUL 1972



tración en el disolvente. Cuando mayor es el peso molecular y mayor es la concentración de polímero en el disolvente para el polímero, tanto más largas son las fibras resultantes. Polímeros que cristalizan con mayor rapidez, tales como polietileno, tienden a producir fibras más cortas en condiciones similares de viscosidad. En efecto, para el polipropileno en la mayor parte de las condiciones de trabajo para la producción de fibras con propiedades deseables, el producto fibroso que resulta de la evaporación súbita es un complejo sustancialmente continuo de material fibroso. Por otro lado, el polietileno producido en condiciones similares da como resultado fibras mucho más cortas.

Según se van haciendo más elevadas las fuerzas de cizallamiento durante la descarga, más largas son las fibras que resultan. Por lo tanto, los factores que controlan la fuerza de cizallamiento, es decir el gradiente de presión, la temperatura de trabajo, el tamaño y configuración de los conductos y toberas de descarga, pueden ser ajustados también tal como se ha descrito anteriormente para ayudar a controlar la longitud de las fibras.

Las fibras dispersadas en el agua después de evaporación súbita dentro de la zona de presión reducida, pueden ser secadas a un menor contenido de humedad y utilizadas sin tratamiento adicional para usos que no requieran

407448

21 NOV. 1972



una longitud de fibras cuidadosamente controlada. Dichos usos incluyen la utilización como pasta de moldeo, la utilización como géneros no tejidos, y la utilización como material de absorción o aislamiento.

5 Para la fabricación de una pasta de papel de acuerdo con este invento es particularmente ventajoso ajustar las condiciones de trabajo de tal modo que se produzca una pasta que posea una longitud de fibras algo mayor que la longitud real de fibras que se desea, por ejemplo una longitud media de 5 a 10 mm o incluso hasta de 100 mm o mayor. Luego, este producto puede ser batido o cortado a la exacta longitud de fibras y a la exacta distribución de longitudes de fibras de modo que se corresponda con la pasta de celulosa natural, o a cualquier otra longitud que se pueda desear. De esta manera pueden controlarse con mayor exactitud las propiedades del producto final. En algunos casos, por ejemplo con polipropileno, puede ser deseable incluso producir un producto fibroso de naturaleza continua y batir o cortar este producto a una longitud que se asemeje a la longitud de las fibras de celulosa con el fin de producir las fibras más resistentes mecánicamente. En tales casos es de máxima importancia llevar a cabo la operación de refinado sobre el producto fibroso inmediatamente después de evaporación súbita, y mientras éste todavía está a una temperatura elevada, preferiblemente por enci-

10

15

20

25

407448



ma de 50°C., inicialmente, y usualmente alrededor de 60°
a 70°C, inicialmente. Esto es debido a que una vez ha sido
enfriado el material es impracticablemente difícil refinar
lo o cortarlo, dado que éste se vuelve tenaz y se fusiona
5 consigo mismo. El refinado inicial puede ser seguido por
un refinado adicional a la temperatura ambiente.

El invento será ilustrado mediante realizaciones
específicas indicadas en los siguientes ejemplos, pero el
alcance del invento que se ha de proteger no está limita-
do a ellos.
10

Ejemplo 1.-

En un autoclave de 5 litros fabricado en SUS del
15 tipo general representado en la figura 1, equipado con un
agitador y una camisa envolvente a través de la cual se in-
troduce vapor de agua a 10 kg/cm² para calentar el autocla-
ve, se añadió con agitación, para disolver el polímero an-
tes de la adición del agua y del agente dispersante lo si-
20 guiente:

407448



polietileno (peso molecular 28.000 e índice de fusión 14) (nombre comercial: HiZex 1300 J).

100 gramos

agua

2 litros

5 n-hexano

1 litro

poli(alcohol vinílico) (grado de saponificación 86,5-89% en moles, grado de polimerización superior a 1500, y cuya viscosidad en una solución con agua al 4% a 20°C es de 30 centipoises)

10

(nombre comercial: GH-17)

2,5 gramos

agente tensioactivo no iónico (alcoholifenol-etilen-éter) (nombre comercial: NS 210 de Nissan Nonion)

3,0 gramos

15

La mezcla fué agitada y calentada a 140°C después de que la atmósfera existente dentro del sistema hubo sido reemplazada por nitrógeno. El polietileno fué disuelto completamente manteniendo la anterior temperatura durante 30 minutos. La viscosidad de la solución era de 100 centipoises. Después de ello se introdujeron agua, poli(alcohol vinílico) y agente tensioactivo, y la mezcla fué mantenida a esta temperatura durante 30 minutos dando como resultado una suspensión homogénea. Esta suspensión fué sometida a evaporación súbita a la presión atmosférica a través del conducto 4, una tubería de cobre, y una válvula de bo

20

25

12.XI.72

407448

21 NOV 1972



la 5. Sin embargo, no se empleó ninguna tobera, tal como
la tobera 6. Se continuó la evaporación súbita durante apro-
ximadamente 15 segundos hasta que la presión en el interior
del autoclave disminuyó de 11 kg/cm² manométricos a 1 kg/cm²
5 manométricos. Los materiales fibrosos polímeros resultantes
fueron separados del n-hexano en forma de vapor en el reci-
piente de evaporación. La presión dentro del recipiente de
evaporación fué mantenida a la presión atmosférica y su
temperatura era de 80°C al final de la evaporación súbita.
10 Los materiales fibrosos polímeros así producidos contenían
menos de 0,5% de hexano residual y fueron refinados duran-
te 15 minutos en un mezclador Waring, dando como resultado
una pasta batida. Esta pasta fibrosa tenía una resistencia
mecánica de 3 g/denier.

15

Ejemplo comparativo 1.-

Al mismo aparato que se utilizó en el Ejemplo 1
se añadieron solamente:

20 polietileno (nombre comercial:

Hi-Zex 1300J)

105 gramos

y

n-hexano

3 litros

El contenido fué agitado, y la atmósfera existen-
25 te dentro del sistema fué reemplazada por nitrógeno segui-

12.XI.72

407448



21 NOV. 1972

do por calentamiento a 140°C. La viscosidad de la solución era menor de 100 centipoises. Tras mantener a la misma temperatura durante 30 minutos, el contenido fué transferido con evaporación súbita a la presión atmosférica a un autoclave de 10 litros a través del conducto 4 y la válvula de bola 5 (pero sin tobera 6). Luego el hexano fué separado por filtración mediante separación centrífuga y el polímero fué lavado con cuatro porciones de 1 litro de acetona, luego con cuatro porciones de 1 litro de agua, y fué centrifugado, dando como resultado una suspensión acuosa sustancialmente libre de hexano. Luego fué batida durante 15 minutos por el mezclador Waring, dando como resultado una pasta batida. Esta pasta sintética tenía una resistencia mecánica de únicamente 0,6 g/deniers y tal como estaba no era apta para ser extendida a mano para formar láminas.

Ejemplo 2.

Polipropileno (peso molecular 240.000, índice de fusión 12,0, índice de isotacticidad 96,5 y viscosidad intrínseca = 1,9) (nombre comercial: Polypro F 707 de Mitsui Sekiyu Kagaku) 100 gramos

agua 2 litros

n-hexano 1 litro

poli(alcohol vinílico) (nombre comercial: GH - 17 de Gosenol) 2,5 gramos

y agente tensioactivo no iónico (nombre comercial: NS 210 de Nissan Nonion) 3 gramos

407448

21



5 fueron tratados igual que en el Ejemplo 1, excepto que se empleó la tobera 6, y el material polímero fibroso que resultó por evaporación súbita a 140°C fué refinado durante 15 minutos mediante el mezclador Waring. La pasta sintética manifestó una resistencia mecánica de 2,5 g/denier.

Ejemplo comparativo 2.

polipropileno (nombre comercial: Polypro F 707
de Mitsui Sekiyu Kagaku)

30 gramos

y

10

n-hexano

3 litros

fueron tratados igual que en el Ejemplo comparativo 1, evaporados súbitamente, centrifugados, y la suspensión en hexano fué reemplazada por suspensión en agua de acuerdo con el método del Ejemplo comparativo 1. Después de haber refinado durante 15 minutos mediante el mezclador Waring se obtuvo una pasta sintética. La pasta resultante era de fibras vítreas frágiles que tenían una resistencia mecánica de solamente 0,2 gramos/denier y tal como estaban no eran aptas para ser extendidas a mano para formar láminas.

15

20

Ejemplo 3.-

407448

21



- Homopolímero de 4-metil-1-penteno (índice de isotacticidad en heptano 98,6, $\eta = 1.2$) 100 gramos
 agua 1 litro
 benceno 2 litros
- 5 poli(alcohol vinílico) (nombre comercial: GH-17 de Gosenol) 2,5 gramos
- y agente tensioactivo no iónico (nombre comercial: NS 210 de Nissan Nonion) 2,5 gramos
- 10 fueron tratados igual que en el Ejemplo 1 y evaporados súbitamente a 140°C. Los materiales polímeros fibrosos resultantes fueron refinados durante 5 minutos mediante el mezclador Waring. El producto resultante manifestó una resistencia mecánica de 1,0 gramos/denier.
- 15 Ejemplo 4.
- Polipropileno (nombre comercial: Polýpro F 707 de Mitsui Kagaku) 70 gramos
 poliestireno (nombre comercial: Styron 666) 30 gramos
- y hexano 1 litro
- 20 fueron calentados a 150°C y mantenidos a esta temperatura durante 30 minutos para su disolución. Luego se introdujeron a presión en la solución 3 gramos de un agente tensioactivo (nombre comercial: NS 210 de Nissan Nonion) y 2,5
- 25 gramos de poli(alcohol vinílico) (nombre comercial: GH-17

407448



de Gosenol) disueltos en 2 litros de agua, y se agitó duran
te 30 minutos para obtener una suspensión que luego fué
evaporada súbitamente a la presión atmosférica. El material
fibroso resultante fué refinado durante 10 minutos median-
te el mezclador Waring para producir pasta sintética. La
5 pasta manifestó una resistencia mecánica de 2,5 g/denier.

Ejemplo 5.

	Poli(etileno (nombre comercial: HiZex 1300 J)	100 gramos
	agua	2 litros
10	n-hexano	1 litro
	y	
	poli(alcohol vinílico) (nombre comercial: GH-17 de Gosenol)	1 gramo

15 fueron tratados igual que en el Ejemplo 1 y evaporados sú-
bitamente a 140°C. La viscosidad de la solución era de al-
rededor de 100 centipoises a 140°C. El material fibroso re-
sultante formó una colección de fibras ligeramente más du-
ra que el producto del Ejemplo 1. Tras refinar durante 30
minutos mediante el mezclador Waring, ésta manifestó una
20 resistencia mecánica de 2,1 g/denier.

Ejemplo 6.

	Poli(etileno (nombre comercial: HiZex 1300 J)	100 gramos
	agua	2 litros
	n-hexano	1 litro
	y	
	gelatina (gelatina animal obtenida de gelatina Nitta)	3 gramos

12.7.72



fueron tratados como en el Ejemplo 1 y evaporados súbitamente a 140°C. La viscosidad de la solución era de alrededor de 100 centipoises a 140°C. El material fibroso resultante fué refinado mediante el mezclador Waring. Las fibras resultantes mostraron una resistencia mecánica de 3,0 g/denier.

Ejemplo 7.

	Polietileno (nombre comercial: Hi-Zex 1300 J)	70 gramos
	carbonato de calcio en polvo (nombre comercial:	
10	Homocal-D)	30 gramos
	n-hexano	1 litro
	agua	2 litros
	poli(alcohol vinílico) (nombre comercial: GH-17	
	de Gosenol)	2,5 gramos
15	y	
	agente tensioactivo no iónico (nombre comercial:	
	NS 210 de Nissan Nonion)	3 gramos

fueron tratados como en el Ejemplo 1 y evaporados súbitamente a 140°C. La viscosidad de la solución era de alrededor de 100 centipoises a 140°C. El material fibroso así obtenido fué refinado mediante el mezclador Waring, dando como resultado una pasta sintética que contenía aproximadamente 27% en peso de carbonato de calcio. La pasta manifestó una resistencia mecánica de 1,0 g/denier. Este ejemplo ilustra que pueden añadirse a la dispersión agentes modificadores

407448



1972

tales como pigmentos con el fin de alterar el carácter de las fibras resultantes.

Ejemplo comparativo 3.

5 Polietileno (nombre comercial: Hi-Zex 1300 J) 100 gramos
agua 2 litros

y

n-hexano 1 litro

10 fueron tratados como en el Ejemplo 1 y evaporados súbitamente a 140°C a través de una válvula de bola con un diámetro de orificio de 6 mm, tal como se muestra en 13 en la figura 1, pero sin tobera 14. Después que estuvo terminada la evaporación súbita, el autoclave fué examinado para encontrar que las paredes laterales del autoclave y el agitador estaban cubiertos por polietileno duro adherido a las superficies. Los materiales fibrosos resultantes fueron refinados en el mezclador Waring durante 30 minutos pero el producto contenía muchas partículas y el producto no era práctico para ser utilizado como una pasta sintética. Este ejemplo ilustra la producción de fibras sin utilización de un agente dispersante en agua antes de la evaporación súbita.

Ejemplo 8.

25 Polietileno (peso molecular 120.000) 50 gramos
n-hexano 1 litro
agua 2 litros
y poli(alcohol vinílico) (GH-17 de Gosenol) 0,5 gramos

12.XI.72



Al autoclave de 5 litros representado en la figura 1 se añadieron polietileno y n-hexano, con agitación y calentamiento, para disolver el polímero. La viscosidad de esta solución a 140°C era de 200 centipoises. Se agregó luego agua que contenía poli(alcohol vinílico) y el sistema fué barrido con nitrógeno. Estos materiales fueron calentados con agitación durante 30 minutos para formar una dispersión uniforme a una temperatura de 140°C. Luego la dispersión fué descargada a través del conducto 4 y la tobera de evaporación súbita 6. El conducto 4 tenía un diámetro interior de 7 mm y una longitud de aproximadamente 6 metros y la tobera 6 tenía un diámetro de 3 mm y una longitud de 21 mm.

Las fibras fueron recogidas sin refinar y fueron inspeccionadas. Estas fibras tenían una longitud media mayor de 100 mm y algunas eran sustancialmente continuas. Constituían tubos huecos pequeños muy resistentes mecánicamente que tenían diámetros medios que oscilaban entre 30 μ y 180 μ y las paredes de los tubos estaban compuestas por una delgada película que poseía un diámetro medio menor de 2 μ .

Ejemplo 9.

Se repitió el Ejemplo 8 utilizando 70 gramos del polietileno en lugar de 50 gramos. La viscosidad de la solución de polímero en el hexano era de 400 centipoises a

407448

2



140°C. El carácter estructural y las dimensiones de las fibras eran sustancialmente las mismas, excepto que las fibras producidas eran más largas y más resistentes mecánicamente. Estas fibras son particularmente apropiadas para utilizarse en la fabricación de géneros no tejidos y similares, o pueden ser refinadas para utilizarse como sustitutivo de pasta de celulosa.

Ejemplo 10.

Se prepararon fibras de polietileno utilizando los métodos del Ejemplo 1, evaporando súbitamente a través de una válvula de bola de 6 mm de diámetro tal como se muestra en 13 en la figura 1. pero sin tobera 14. Luego las fibras fueron refinadas en un refinador de disco único Beloit que tenía discos de 300 mm de diámetro, en lugar de hacerlo en un mezclador Waring. Las condiciones del procedimiento y del refinado se muestran seguidamente.

Las fibras resultantes fueron ensayadas en cuanto a diferentes características de resistencia al escurrimiento de acuerdo con los métodos descritos en TAPPI 37, Nº 11; páginas 523 - 534. Fueron ensayadas también en cuanto al tiempo y al factor de escurrimiento de acuerdo con el método anteriormente descrito. Los resultados son los siguientes:

25

12.XI.72

407448

2



Mues- tra	$\bar{M}_v \times 10^{-3}$	<u>S</u>	<u>V</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>TE</u>	<u>FE</u>
1	65	1,54	2,93	0,00296	0,340	8,0	1,0
2	28	1,17	2,65	0,00434	0,309	6,2	-
5 3	41	1,26	2,16	0,00434	0,309	7,1	1,1

en donde: \bar{M}_v = peso molecular medio de viscosidad .

S = superficie específica hidrodinámica m^2/g

V = volumen hidrodinámico, cm^3/g

10

M y N = constantes de compresibilidad

TE = Tiempo de escurrimiento, segundos

FE = Factor de escurrimiento, segundos/g.

Condiciones de procedimiento para el Ejemplo 10

15

Muestra	\bar{M}_v	Concentración de hexano	Hexano/agua vol/vol	PAV/polí mero
1	65.000	50	1/1	1
2	23.000	100	1/2	1
20 3	41.000	75	1/2	1

* PAV = poli(alcohol vinílico)

25

12.XI.72

407448

21



Condiciones de refinado para el Ejemplo 10

Muestra	Número de pasadas con la holgura del disco de refinador de 0 micras.	Número de pasadas con la holgura del disco refinador de 10 micras.	Temperatura
5	1	8	4
	2	4	65 70 70°C
	3	8	70 80 80°C
			60°C

10 Ejemplo comparativo 4

Fibras de polietileno preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente de la solicitante nº 403.439, fueron ensayadas como en el Ejemplo 10. Los resultados son los siguientes:

15 Características de resistencia al escurrimiento

Mues- tra	$M_v \times 10^{-3}$	S	V	M	N	TE	FE
1	100	0,88	1,95	0,0072	0,266	5,5	0,78
20	2	100	0,83	1,88	0,00695	0,270	-
	3	65	0,70	1,83	0,0101	0,245	5,1
	4	300	0,93	2,03	0,00635	0,274	5,7
	5	44	0,81	2,24	0,0124	0,218	5,3
							0,89
							0,65

25 Se observa que las fibras preparadas por el pre



sente procedimiento tienen una superficie específica hidrodinámica, una constante de compresibilidad N y un tiempo de escurrimiento más favorables.

Ejemplo 11.

5 Polvo de polipropileno (peso molecular 160.000, índice de fusión 55, viscosidad intrínseca 1,5, e índice de isotacticidad 94,7) es utilizada en este ejemplo juntamente con 1% de PAV basado en el polipropileno. El PAV fué suministrado por Nippon Gosei (Calidad NCO 5) y tenía una
10 viscosidad de 5,3-0,7 en una concentración al 4% en agua a 20°C, un grado de saponificación de 98,5-100% y un grado de polimerización inferior a 1.000. El polímero fué disuelto con n-hexano en el autoclave de la figura 1 y luego se añadieron el PAV y el agua, y el autoclave fué purgado con nitrógeno. La mezcla fué agitada durante 30 minutos para formar y calentar la dispersión a 160°C con una presión de 15
15 kg/cm². Luego la dispersión fué descargada a la presión atmosférica a través del conducto 4 y la tobera que tenía las dimensiones que se describen en el Ejemplo 8 dentro del recipiente de evaporación 8, que estaba a la presión atmosférica y contenía nitrógeno gaseoso.

20 El producto fibroso continuo fué inmediatamente refinado a 10.500 r.p.m. durante 20 minutos en un mezclador Waring con una temperatura inicial de aproximadamente 10°C y una temperatura al final del refinado de aproximadamente
25

407448

21



40°C, con una concentración en el mezclador de 10 gramos de fibras en 1 litro de agua. Se efectuaron un cierto número de experimentos utilizando una progresión de proporciones de hexano/agua de 5/10, 7,5/10 y 10/10 sobre una base volumétrica. Para cada proporción indicada se efectuaron experimentos con la siguiente serie de concentraciones de polímero: 25, 50, 75, 100 y 200 gramos/litro de disolvente.

Las propiedades de extensión a mano para formar láminas del producto refinado fueron ensayadas y los resultados están mostrados en las siguientes Tablas I y II. También se estudió la influencia de la temperatura de batido y está mostrada en la Tabla III.



Tabla I. Propiedades de extensión a mano para formar láminas

Hexano/agua = 5/10	Base ponderal g/m ²	Grueso de calibre 10-5 mm	Densidad aparente	Opacidad %	Desgarramien to g/lámina	Tensión cero km	Ensayo de tracción kg/m.	%
G/L-C6								
25	62,8	418	0,150	97,2	3	0,22	1,25	1,6
50	50,7	312	0,162	95,3	5	0,31	3,39	2,5
75	60,4	346	0,174	97,3	5	0,30	3,75	2,8
100	59,5	357	0,166	96,3	11	0,39	11,07	3,1
200	60,9	301	0,202	97,0	11	1,10	17,86	2,7
Hexano/agua = 7,5/10								
(con 25 G/L-C6 no se podría obtener una lámina extendida a mano con 100% SWP)								
50	60,0	386	0,155	95,9	2	0,38	2,68	2,2
75	55,7	336	0,165	95,8	3	0,55	4,11	3,0
100	59,2	330	0,179	96,6	3	0,77	7,86	2,4
Hexano/agua = 10/10								
No se podría obtener una lámina extendida a mano con 100% SWP								
25 G/L-C6								
50	73,2	468	0,158	94,1	1	0,31	1,07	2,0
75	61,7	367	0,168	95,9	3	0,44	3,57	2,3
100	60,2	306	0,196	95,9	3	0,62	7,68	2,2

Nota: G/L-C6 = gramos de polipropileno/litro de hexano

Tabla II Grado de Libertad

<u>Polipropileno</u> <u>gramos/litro</u>	<u>5/10</u>	<u>7,5/10</u>	<u>10/10</u>	<u>15/10</u>
25	426	559	-	-
50	416	497	520	566
75	-	483	-	-
100	350	417	373	-

407448

21 1972



12.XI.72

- 55 -

407448

21



	Base ponderal g/m ²	Grueso de ca libre 10 ⁻³ mm	Densidad aparente g/cm ³	Opacidad	Desgarra miedo, g/lamina	Tensión cero, km	Ensayo de tracción kg/m	%
(comienzo de refinado)								
(-final de refinado)								
(16-41°C)	60,5	246	0,245	96,1	8	1,01	12,50	1,6
(16-41°C)	60,5	260	0,232	96,7	14	1,07	8,04	0,8
(60-70°C)	57,5	258	0,222	95,6	1	1,03	4,29	0,8
(74-78°C)	54,7	234	0,233	94,8	1	1,03	2,50	0,6
(11-43°C)	52,3	262	0,199	96,0	5	1,03	19,65	4,6
(63-66°C)	49,6	277	0,179	95,2	2	0,83	6,61	1,5
(77-78°C)	46,8	260	0,180	95,0	2	0,85	2,32	0,6

Nota: Una temperatura de refinado más elevada siempre proporciona fibras más largas.

407448



5 Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Japón, el día 12 de Octubre de 1.971, con el nº 79856/71 y 14 de Febrero de 1.972, con el nº 14919/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

Reivindicaciones

10

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

15

20 1.- Un procedimiento para producir una pasta sintética apropiada para producir una tela no tejida, caracterizado por las etapas de: formar una mezcla de (i) una poliolefina, (ii) un disolvente que disuelva la poliolefina a temperatura elevada, (iii) agua, en una cantidad no mayor de dos veces el volumen de disolvente, y (iv) un agente tensioactivo polímero no formador de espuma en una cantidad suficiente para hacer dispersables en agua a las fibras resultantes; disponer la mezcla a una presión sustan-

20

25

19.XI.72



5 cialmente autógena y a una temperatura por encima de la temperatura de disolución de masa fundida de la poliolefina en el disolvente, pero por debajo de la temperatura a la cual la presión autógena excedería de 20 kg/cm^2 ; evaporar el disolvente desde la mezcla haciendo pasar la mezcla desde una zona de presión autógena a una zona de presión menor a través de una tobera dispuesta para provocar turbulencia de la mezcla durante la evaporación de la solución; y recoger la suspensión acuosa resultante de fibras de poliolefina.

10

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la etapa adicional de batir la pasta acuosa resultante para desenmarañar las fibras.

3.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de agente tensioactivo polímero no formador de espuma es hasta de 15% en peso de la poliolefina.

15

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad del agente tensioactivo polímero no formador de espuma está dentro del margen de 0,1% a 5% en peso de la poliolefina.

20

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque la cantidad de poliolefina es de 0,5 a 15% en peso del disolvente.

25

407448



5 6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente tensioactivo polímero no formador de espuma es un alcohol polihidroxilado soluble en agua.

10 7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la poliolefina es una poliolefina cristalina seleccionada entre polietileno, polipropileno y copolímeros de etileno y propileno.

15 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la poliolefina tiene un peso molecular relacionado con su concentración en el disolvente para proporcionar una viscosidad en solución a la temperatura de la mezcla entre 100 y 3.500 centipoises.

20 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la poliolefina es polietileno.

25 10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se pulveriza agua sobre las fibras dejadas por evaporación del disolvente en la zona de presión inferior, encontrándose el agua a una temperatura superior al punto de condensación de los vapores de di-

407448



solvente.

11.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR
UNA PASTA SINTETICA APROPIADA PARA PRODUCIR UNA TELA
NO TEJIDA.

5

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

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

Madrid, 2 OCT. 1974

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes



25-9-74

VGED.

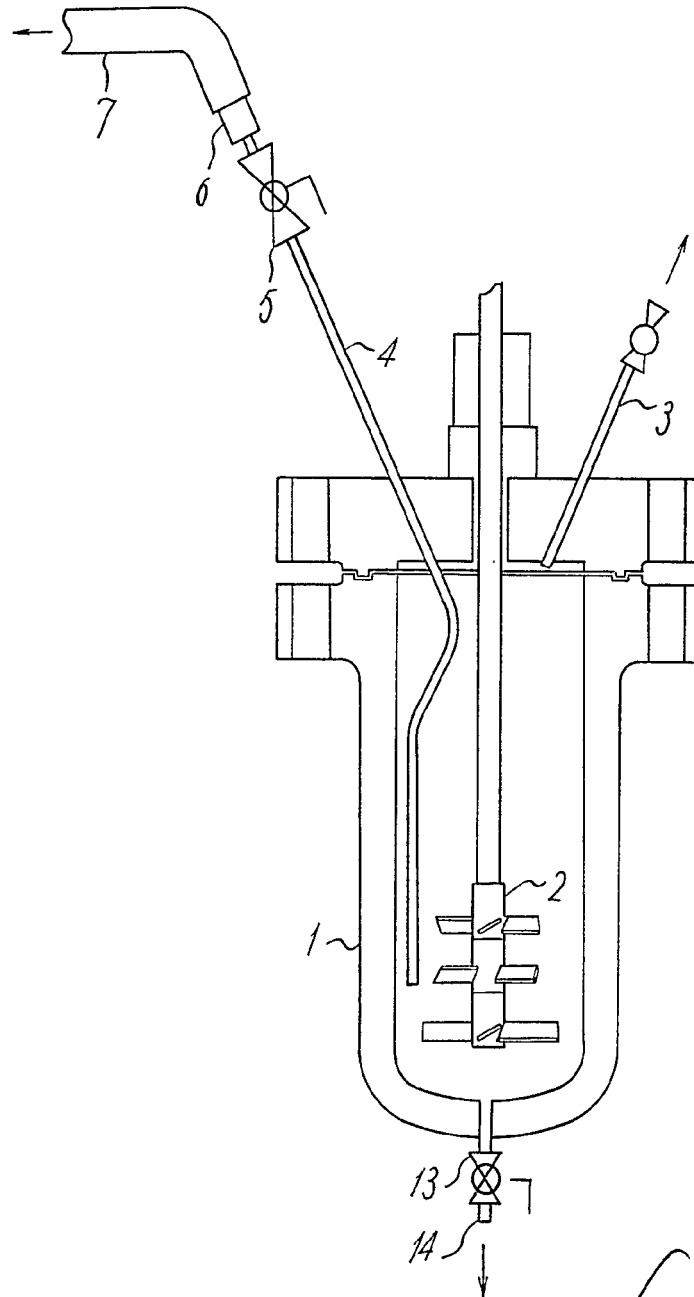


407448

21 NOV 1972



FIG. 1



Alberto de Elizaburu
Por Poder

52303

407448

21 NOV 1972



FIG. 2

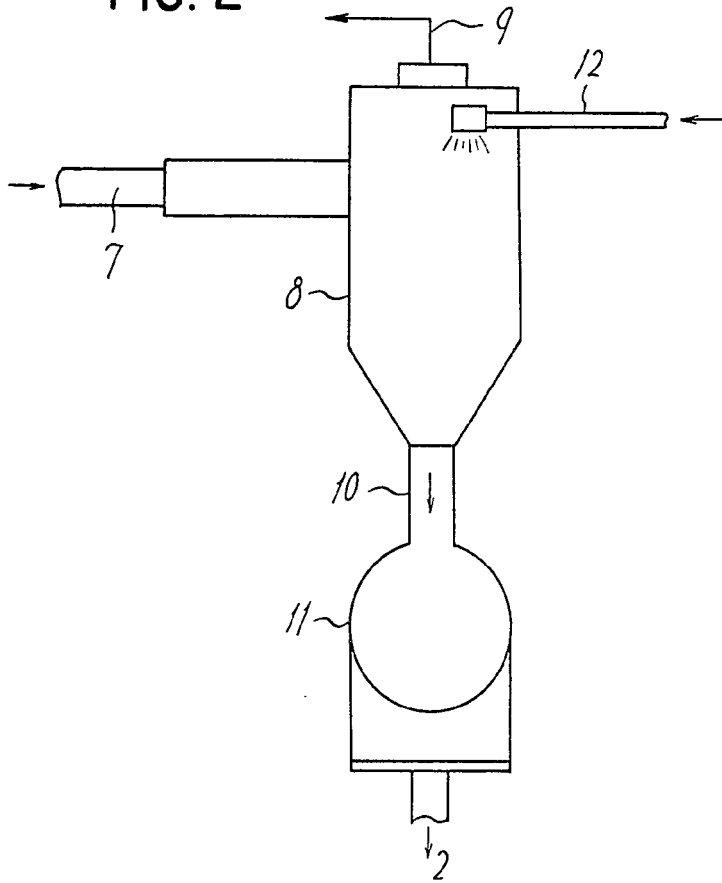
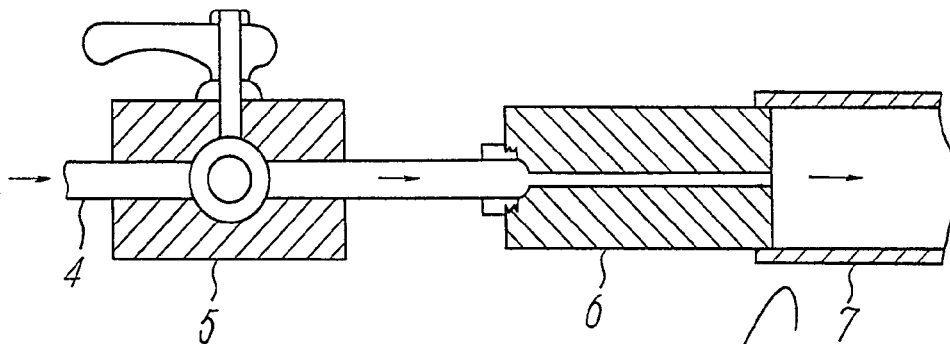


FIG. 3



Alberto de Elia
Por Poder

407448

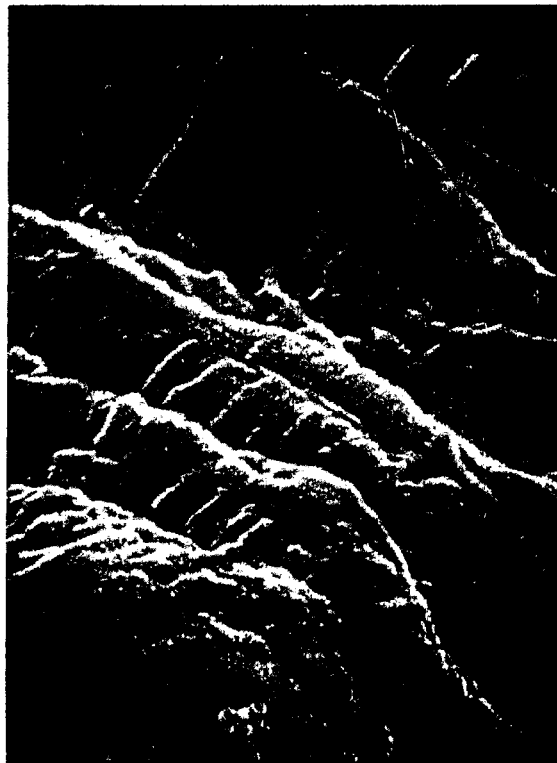
21 NOV 1972



FIG. 4



FIG. 5



Alfredo de Elzaburu
Por Poder