

413009

P.- 53.932
68349/GBR/tw



413009

Memoria descriptiva F. P. 5-11-75

Clase: CO1E; D21H

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FRANKLIN KEY, INC.

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Valley Forge, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR UNA FIBRA MONOCRISTALINA ESTABILIZADA DE SULFATO DE CALCIO HEMIHDRATADO"
(Clase Internacional CO1d)

413009

22



Esta invención se refiere a una nueva clase de fibras monocristalinas y al método para la preparación de las mismas.

5 Las fibras monocristalinas como clase de materiales son bien conocidas por los expertos en la técnica. Las fibras monocristalinas se pueden definir como que son filamentos extremadamente finos constituidos por un cristal simple de un metal o un compuesto inorgánico. Hasta
10 ahora se han propuesto una gran diversidad de materiales para uso como fibras monocristalinas. Estos materiales han incluido, por ejemplo, zafiro, nitruro de boro, boro elemental, titanato de potasio, etcétera.

15 Si se dispusiera de una fibra monocristalina de bajo coste, podrían utilizarse las fibras monocristalinas ventajosamente en una gran diversidad de aplicaciones comunes. Por ejemplo, podrían utilizarse fibras monocristalinas en unidades estructurales, tales como vigas, revestimientos, pavimentos, etcétera, para proporcionar materiales de construcción fuertes y de poco peso.
20 Adicionalmente, podrían utilizarse fibras monocristalinas de bajo coste como refuerzo en artículos de plástico moldeados para obtener productos de poco peso y alta solidez. Asimismo, en la actualidad existe una necesidad apremiante de un material fibroso no tóxico, poco costoso e incombustible para reemplazar al asbesto, destinado
25

413009'

22



a aislamiento e incombustibilización de edificios.

El sulfato de calcio y algunas de sus formas hidratadas son bien conocidos por los expertos en la técnica y han sido extensamente investigados. El sulfato de calcio anhidro en su forma natural es conocido por diversos nombres, tales como sulfato de cal anhidro. Este material se encuentra normalmente en la forma de cristales ortorrómbicos. El sulfato de calcio anhidro insoluble que se conoce también como sulfato de calcio calcinado a muerte, se produce por deshidratación completa de sulfato de calcio dihidratado a 650°C o a temperatura superior. El sulfato de calcio anhidro obtenido, como el sulfato de calcio anhidro que se presenta en estado natural, está constituido por cristales ortorrómbicos. Una forma soluble de sulfato de calcio anhidrita, se puede obtener en una forma granular o de polvo por deshidratación de sulfato de calcio dihidratado a 300°C en un horno eléctrico. El sulfato de calcio anhidrita soluble absorberá rápidamente aproximadamente 6,6% de agua para formar un producto hemihidratado de sulfato de calcio estable.

El sulfato de calcio dihidratado, que se conoce corrientemente como yeso, existe normalmente en la forma de masas o polvo. Es utilizado en gran escala en la fabricación de materiales de construcción tales como fibra prensada, tabla de piedra, etcétera.

413009



El sulfato de calcio hemihidratado es un material pulverulento blanco fino que se utiliza en gran escala para formar sulfato de calcio dihidratado.

Debido a la relativa importancia comercial del sulfato de calcio y sus derivados hidratados, se han realizado considerables investigaciones acerca de métodos de preparación de estos compuestos. Booge y otros, Patente de los EE.UU. 2.006.342, describieron la producción de sulfato de calcio insoluble, sulfato de calcio anhidrita a una temperatura elevada con sulfato de calcio insoluble para producir sulfato de calcio anhidrita insoluble no acicular. Roberts, Patente de los EE.UU. 2.151.331, describió ulteriormente un método adicional para producir sulfato de calcio anhidro insoluble en forma de polvo fino por conversión de la anhidrita de calcio soluble en la forma insoluble tratándola con ácido sulfúrico a una temperatura elevada.

La mayoría de los trabajos realizados en este campo se ha orientado a la producción de sulfato de calcio anhidrita insoluble en una forma pulverulenta finamente dividida adecuada para uso como pigmento o carga. Sin embargo, no todos los trabajos relacionados con el sulfato de calcio se han concentrado en este área. Por ejemplo, Eberl e Ingram, en "Process for Making High Strength Plaster of Paris" (Industrial and Chemical Engineering Chemistry, Vol. 41, pág. 1061, mayo de 1949) publicaron sus esfuerzos para mejorar las propiedades del yeso de París. Se publicaron cierto número de artículos, y diversos esfuerzos de otros investiga-



413009

dores para mejorar las propiedades del yeso de París,
así como los resultados de los experimentos realizados
por Eberl e Ingram. Se publicó, por ejemplo, que los adi
tivos empleados en la preparación del yeso de París tie-
5 nen un efecto definido sobre la forma de los cristales
producidos como resultado de la deshidratación del dihi-
drato a hemihidrato. Se estableció, por ejemplo, que cuan-
do se trataba yeso en autoclave a 115°C en agua, se pro-
ducía una forma extremadamente esponjosa de yeso de Pa-
10 rís que estaba constituida por partículas aciculares al
go alargadas. Eberl e Ingram expusieron, sin embargo, que
cuando estas partículas se mezclaban con agua y se hidra
taban, el producto resultante no se fraguaba en una masa
coherente, y encontraron que estos cristales no eran es-
15 tables en agua. Como resultado de experimentos posterio-
res, Eberl e Ingram llegaron a la conclusión de que la
forma preferida del yeso de París estaba constituida por
cristales ortorrómbicos, ya que este producto, cuando se
20 hidrataba y se dejaba fraguar, daba lugar a un producto
resistente y coherente.

De acuerdo con esta invención, se propor-
cionan fibras monocristalinas de sulfato de calcio, y más
particularmente fibras monocristalinas de sulfato de cal-
25 cio hemihidratado y sulfato de calcio anhidrita, que pue

413009

1 AGO.



den estabilizarse contra la transformación a partir de las fibras monocristalinas.

5 La figura 1 de los dibujos (única figura) es una ilustración gráfica de los efectos del calor sobre la ganancia o pérdida de agua de diversas formas de sulfato de calcio.

10 Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio de esta invención se caracterizan por ser cristales alargados simples que tienen una proporción de diámetro medio a longitud media (d/l) de al menos 1:6 y preferiblemente considerablemente mayor, por ejemplo, de 1:60 a 1:100.

15 Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio pueden estar constituidas por sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio anhídrita soluble, y más preferiblemente, sulfato de calcio anhídrita insoluble. Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio hemihidratado y sulfato de calcio anhídrita soluble se estabilizan para impedir la transformación a partir de la forma de fibra monocristalina. Para ciertas aplicaciones en las que 20 las fibras monocristalinas estarán expuestas a una cantidad considerable de humedad, como una precaución adicional incluso las fibras de sulfato de calcio anhídrita insoluble se tratan para asegurar mejor que las fibras no pierdan su forma de fibra monocristalina. Diversos métodos de 25



413009

estabilización se expondrán con mayor detalle más adelante.

5 Debe señalarse que una micrografía electrónica de examen minucioso de la fibra monocristalina de sulfato de calcio anhidrita insoluble de esta invención, aumentada 5000 veces, permitiría apreciar que las fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita tienen una configuración claramente diferente de las formas ortorrómbicas ordinarias de sulfato de calcio. Las fibras tienen color blanco y un aspecto un tanto lustruso. El material puede tener la forma de una masa con densidad aparente baja que, cogida entre los dedos, produce una sensación sedosa muy definida, lo cual es sorprendente, considerando la naturaleza fibrosa mineral del material. Las fibras de sulfato de calcio anhidrita son incombustibles. Todas las formas previamente publicadas de sulfato de calcio están aceptadas universalmente como material no tóxico, y los ensayos del nuevo material indican asimismo que, como era de esperar, es también no tóxico.

20 Se determinaron la resistencia a la tracción, el alargamiento de rotura y el módulo utilizando fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita insoluble como refuerzo en un bloque de ensayo de resina poliéster. Se compararon las propiedades mecánicas de ar

tículos colados preparados sin el empleo de fibras monocristalinas y con refuerzo de fibras monocristalinas, encontrándose los resultados siguientes:

5	Contenido de fibras (%vol.)	Resistencia a la Tracción (kg/cm ²)	Alargamiento a la Rotura (%)	Módulo, kg/cm ²
	0	166,6	0,73	22.777
10	8,2	307,2	0,67	45.836

Puede hacerse uso de una fórmula normalizada para calcular el módulo de los materiales a partir de los datos anteriores.

La fórmula es:

$$E_c = \frac{E_f}{n} \quad V_f = E_r (1 - V_r)$$

donde:

E_c = módulo de la composición

E_f = módulo de la fibra monocristalina

E_r = módulo del material que constituye la matriz

V_f = porcentaje en volumen de fibras monocristalinas



413009

Vr = porcentaje en volumen del material que constituye la matriz

5 n = un factor que depende de la orientación de la fibra monocristalina. En este cálculo, el factor se toma como 6, lo cual presupone la orientación al azar de las fibras monocristalinas --una suposición razonable en las condiciones del experimento.

10 El valor calculado del módulo es $1,82 \times 10^6$ kg/cm². Sobre la base de los datos anteriores, indica que las fibras de esta invención son verdaderas fibras monocristalinas.

15 Con objeto de establecer adicionalmente que las fibras monocristalinas de sulfato de calcio tienen una estructura físico-química diferente, más exactamente una orientación molecular diferente, que los materiales de sulfato de calcio que se han dado a conocer hasta ahora, se evaluaron cuidadosamente los efectos de la temperatura sobre la pérdida y ganancia del peso y la recuperación de humedad.

20 Como se muestra en la figura 1 de los dibujos, las características de las fibras monocristalinas de esta invención (línea A) son completamente diferentes de las formas previamente conocidas de sulfato de calcio. La porción inicial del ensayo se condujo en una atmósfera con 50% de humedad relativa a la temperatura indicada en el gráfico. El punto O del gráfico de la
25 figura fue el punto de partida del ensayo. Como era de espe-



413009

rar, el sulfato de calcio anhidrita soluble de la configuración ortorrómbica convencional (línea C) se hidrataba rápidamente a la forma dihidratada; después, al continuarse el calentamiento, se deshidrataba a la forma de hemihidrato y, en
5 la recuperación de humedad a 20°C y 65% de humedad relativa, se hidrataba de nuevo a la forma de dihidrato.

El sulfato de calcio Beta hemihidrato (línea D) era relativamente estable tanto en el período de calentamiento como en el período de recuperación de humedad.

10 El sulfato de calcio Alfa hemihidratado (línea B) se deshidrataba a la forma de anhidrita y, al calentarlo a aproximadamente 140°C-200°C, exhibía una característica de calcinación a muerte sustancial en el sentido de que no recuperaba el agua de hidratación perdida.

15 Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio de esta invención se muestran en el gráfico como una línea continua (línea A). Al comienzo del ensayo (punto O), la fibra era una fibra monocristalina de sulfato de calcio hemihidratado. A aproximadamente 80-110°C, la fibra perdía el agua de
20 hidratación y se convertía en lo que se cree son las fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita soluble. A aproximadamente 140-200°C, la fibra se convertía en una fibra monocristalina de sulfato de calcio anhidrita insoluble calcinado a muerte, que es la forma más preferida de fibras
25 monocristalinas de esta invención. Puede verse que esta fi-



413009

bra monocristalina en el ensayo de recuperación no recuperaba humedad alguna y exhibía características de verdadera calcinación a muerte.

5 Los ensayos anteriores de propiedades físicas y químicas, y la forma física de la fibra establecen fuera de toda duda que se han producido nuevas formas de sulfato de calcio.

10 El método general de preparación comprende las etapas de preparación de una mezcla acuosa de sulfato de calcio dihidratado. La pureza del sulfato de calcio dihidratado no es particularmente crítica.

15 La proporción relativa del sulfato de calcio dihidratado y el agua en la mezcla no es crítica. Sin embargo, se ha encontrado que es preferible utilizar una mezcla de aproximadamente 20 a 30 gramos por litro de sulfato de calcio dihidratado, debido a que es más fácil de manipular en el equipo utilizado en el procedimiento. Con mezclas de reacción más diluidas, el producto final tenderá a tener longitudes de fibras mayores, lo cual es deseable en
20 ciertas aplicaciones.

25 La temperatura de reacción se puede variar desde por ejemplo aproximadamente 105°C a 150°C, o aún más alta, utilizando agua como medio de reacción. Las temperaturas y presiones están relacionadas entre sí, dado que para obtener la temperatura más alta y mantener un me

22



413009

5 dio de reacción líquido la presión tiene que aumentar también. El tiempo de reacción depende de la temperatura y presión empleadas. El tiempo de reacción inicial es el tiempo requerido para la formación de las fibras. Una vez que se forman las fibras, se puede continuar el calentamiento si se desea, pero ello no mejora las propiedades de las fibras. Se obtienen típicamente fibras monocristalinas excelentes en tres a cinco minutos a 125°C.

10 Debe apreciarse, sin embargo, que las presiones, los tiempos y las temperaturas a que se ha hecho referencia arriba son una combinación típica que produce fibras monocristalinas satisfactorias de sulfato de calcio. Las condiciones de reacción se pueden modificar considerablemente y obtener sin embargo un producto satisfactorio.

15 El equipo de presión utilizado para la fabricación de las fibras monocristalinas de esta invención debería preferiblemente tener una mirilla de vidrio para poder observar la formación de las fibras. Una vez que se ha completado la formación de las fibras monocristalinas, se puede terminar el calentamiento.

20 Las fibras monocristalinas se pueden producir de un modo discontinuo (por cargas). Es también posible producir continuamente las fibras monocristalinas utilizando, por ejemplo, un reactor de hélice continuo en el que se alimenta la mezcla de agua y sulfato de calcio



413009

dihidratado a la entrada del mismo, haciendo reaccionar la mezcla durante el paso a través del reactor, y separando las fibras monocristalinas del agua en el extremo de salida del transportador.

5 Debe observarse cuidadosamente que, como se ha indicado, las fibras monocristalinas de sulfato de calcio de esta invención se proporcionan en tres formas químicas, a saber, sulfato de calcio hemihidratado, sulfato de calcio anhidrita soluble y sulfato de calcio anhidrita in-

10 soluble, calcinado a muerte.

Las fibras de sulfato de calcio hemihidratado se obtienen recuperando las fibras antes que éstas puedan enfriarse, y tratándolas a fin de estabilizar las fibras monocristalinas contra la rehidratación a la forma de dihi-

15 drato no fibrosa.

El sulfato de calcio anhidrita soluble se obtiene como en el caso anterior, excepto que las fibras de sulfato de calcio hemihidratado se secan a una temperatura elevada para separar cualquier posible proporción de agua superficial y el agua de hidratación. La temperatura se

20 limita a menos de aproximadamente 140°C para producir las fibras monocristalinas de sulfato de calcio solubles en lugar de las insolubles. Este sulfato de calcio anhidrita soluble se puede producir también sembrando la mezcla

25 de partida con aproximadamente 20% en peso de fibras mo-



413009

nocrystalinas de sulfato de calcio insolubles molidas ba-
sado en el peso del sulfato de calcio dihidratado y re-
cuperando luego la anhidrita soluble y secando el produc-
to resultante como se ha descrito arriba. Las fibras mono
5 cristalinas de sulfato de calcio anhidrita soluble se es-
tabilizan luego preferiblemente contra la transformación
a partir de la forma de fibra monocristalina.

El producto preferido está constituido por fi-
bras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita in-
10 soluble y calcinado a muerte, producidas formando ini-
cialmente la fibra de hemihidrato como se ha descrito arri-
ba y calentando luego la fibra de hemihidrato a una tem-
peratura que excede de aproximadamente 140°C y preferi-
blemente de 200°C o superior, hasta que se obtiene una
15 fibra calcinada a muerte.

La estabilización de las fibras monocristalinas
de sulfato de calcio hemihidratado y de anhidrita soluble
se lleva a cabo preferiblemente con el fin de impedir la
transformación de la forma fibrosa a la ortorrómbica, que
20 da como resultado un deterioro sustancial de las propie-
dades físicas, en particular la resistencia a la trac-
ción.

Se pueden utilizar diversos métodos para esta-
bilizar las fibras que impiden la rehidratación y prefe-
25 riblemente no atacan sustancialmente las fibras monocris-

talinas. Pueden utilizarse ciertos materiales de impermeabilización relativamente inertes, tales como parafina. Estos materiales, sin embargo, dependen de la adhesión física, y de acuerdo con ello hay cierta tendencia a que el material se desprenda de las fibras monocristalinas, así como a que las fibras monocristalinas se adhieran unas a otras formando haces.

El sulfato de calcio posee puntos reactivos en las fibras monocristalinas, y reaccionará con ciertos materiales para producir lo que se cree son recubrimientos monomoleculares fuertemente adherentes sobre las fibras. Las fibras exhiben una capacidad de adhesión fuertemente catiónica y aniónica, debido probablemente a los iones sulfato y calcio. Las fibras pueden hacerse reaccionar con proteínas hidrolizadas, que forman un recubrimiento protector sobre las fibras monocristalinas. Resultados típicos obtenidos utilizando hidrolizados de proteínas son como sigue:

Porcentaje en peso de hidrolizados de proteína basado en el peso de fibra monocristalina de hemihidrato	Tiempo requerido para convertir el hemihidrato en dihidrato en solución acuosa a 20°C
0,00%	6 minutos
0,005%	2 horas
0,05%	48 horas
0,50%	más de 2 meses

413009



Las formas de anhídrita de las fibras monocristalinas son más estables, y en particular el tipo de anhídrita calcinada a muerte. Sin estabilizadores, la anhídrita calcinada a muerte no muestra cambio alguno ni siquiera después de permanecer suspendida en agua durante una semana. El uso de 0,05% de hidrolizados de proteína como recubrimiento protector da como resultado que no se observe cambio alguno en la fibra monocristalina ni aun después de permanecer empapada en agua durante más de un mes.

Una clase adicional de estabilizadores que son particularmente efectivos para evitar la rehidratación de la anhídrita y particularmente del hemihidrato al dihidrato, son polímeros aniónicos de poli(ácidos carboxílicos) tales como

poli(etileno-ácido maleico)
poli(ácido acrílico)
poli(éter metil-vínílico-ácido maleico)
poli(ácido d-cloroacrílico)
poli(estireno-ácido fumárico)
poli(acetato de vinilo-ácido crotonico)
poli(éter vinil-metílico-ácido fumárico), y
poli(etileno-ácido acrílico).

Estos ácidos se hacen reaccionar con una base tal como amoníaco, hidróxido de sodio, de potasio, o de

413009¹

litio, o un hidróxido alcalinotérreo, para formar una sal de ácido carboxílico polímera relativamente soluble.

La tabla siguiente da el tiempo de estabilización de polímeros típicos de poli(ácidos carboxílicos).

	Estabilizador (sal de sodio del mismo)	Concentración de estabilizador en peso referida a la fibra	Tiempo para convertir el hemihidrato en dihidrato cuando se sumerge en agua a 20°C
5	Ninguno	0,00%	6 minutos
10	Copolímero de poli(etileno-ácido maleico)	0,08%	90 minutos
	Copolímero de poli(etileno-ácido maleico)	0,16%	6 horas
	Copolímero de poli(etileno-ácido maleico)	0,20%	48 horas
15	Copolímero de poli(etileno-ácido maleico)	0,40%	más de 7 días
	Poli(ácido acrílico)	0,16%	8 horas
	Poli(estireno-ácido maleico)	0,40%	45 minutos

20 Debe observarse detenidamente que este ensayo se llevó a cabo sobre las fibras monocristalinas de hemihidrato. La anhídrita soluble, y en particular la anhídrita insoluble calcinada a muerte, como se ha indicado arriba no son afectadas sustancialmente por el agua, en especial cuando se tratan con un recubrimiento protector.

25 El método de producir las fibras monocristalinas

413009²²



de sulfato de calcio se puede modificar con relación al
descrito arriba, o pueden emplearse procedimientos com-
pletamente diferentes. Es posible utilizar materias de
partida distintas y producir el sulfato de calcio en la
5 reacción. El procedimiento arriba descrito de fabricación
es, no obstante, el método óptimo, en especial cuando se
toman en consideración el coste de los materiales, el
equipo y la sencillez del procedimiento.

Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio
10 de esta invención se pueden emplear, a consecuencia de su
combinación excepcional de propiedades, en una gran diver-
sidad de aplicaciones.

Las fibras monocristalinas de sulfato de calcio
de esta invención se pueden utilizar en sustitución del
15 asbesto para aislamiento en la incombustibilización de
edificios. En esta aplicación es altamente ventajosa la
uniformidad relativa de la longitud de la fibra, ya que
ello da como resultado un producto uniforme.

Las fibras monocristalinas se pueden utilizar
20 en lugar de asbesto en otras aplicaciones, tales como pa-
ra refuerzo de artículos conformados. Pueden utilizarse
como refuerzo en composiciones de cemento de magnesia co-
ladas, y análogas. La cantidad de otra fibra utilizada
puede ser de 5 a 15% basada en el peso total de las fi-
25 bras empleadas sin que ello afecte de manera sustancial-



413009

mente desfavorable a las propiedades finales.

Como se deduce evidentemente de lo que antecede, el sulfato de calcio se puede emplear como refuerzo para artículos hechos de material plástico. Las fibras de esta invención son inherentemente tan resistentes y con una proporción entre dimensiones tan favorable que el producto final, si se desea, puede hacerse con secciones transversales más delgadas sin reducir la solidez. De acuerdo con ello, el empleo de las fibras monocristalinas de esta invención puede dar como resultado una reducción del cos
te del producto, al mismo tiempo que un aumento en la ca
lidad del producto. Los plásticos que se pueden reforzar utilizando las fibras monocristalinas de esta invención incluyen, por ejemplo, polímeros y copolímeros de resinas termoendurecibles y termoplásticas. Se presta una aten
ción particular a resinas tales como resinas urea-formalde
hído y diversas resinas fenólicas y resinas de melamina. Además de ello, resinas termoplásticas tales como poliamida
s, poliésteres, poliuretanos, etcétera, se pueden reforzar
ventajosamente con las fibras monocristalinas. Se cree que la presencia de iones calcio e iones sulfato en las fibras monocristalinas da como resultado que se formen fuertes enlaces químicos entre las resinas y las fibras monocristalinas, lo cual hace que mejoren todavía más las propiedades del producto final.



413009

La incorporación de las fibras monocristalinas de esta invención en materiales plásticos ha producido una mejora sustancial en las propiedades de tracción y en el módulo. Un factor clave en la obtención de las propiedades definitivas de estas composiciones es la formación de un enlace fuerte entre la matriz de material plástico y la fibra monocristalina. La fuerza del enlace se puede aumentar por varios métodos diferentes. Se pueden aplicar a la superficie de las fibras monocristalinas composiciones que mejoran la humectabilidad de las fibras por el material polímero. El ácido esteárico, por ejemplo, reacciona con la superficie de las fibras monocristalinas para producir una fibra que posee una compatibilidad excelente con los polímeros de tipo hidrocarburo. El poli(ácido acrílico) reacciona también con la superficie para mejorar la compatibilidad con los polímeros de tipo acrílico. Los hidrolizados de proteínas reaccionan con o son absorbidos por la superficie de la fibra para mejorar la compatibilidad con los polímeros de tipo amino tales como los polímeros urea-formaldehído, melamina-formaldehído y de uretano. Existen, por supuesto, innumerables combinaciones químicas para obtener la superficie más receptiva para la mejora de la compatibilidad de las fibras monocristalinas con el componente de material plástico.

Es también posible mejorar la adhesión utilizando

413009



do un recubrimiento que contiene un grupo insaturado que se copolimerice con el componente polímero. Los polímeros de ácido linolénico, de ácido acrílico, de ácido metacrílico y de poliéster insaturado terminados en carboxilo de
5 . cadena corta, son ejemplos de composiciones que son adecuadas para la producción de fibras monocristalinas modificadas químicamente activas y unidas en la superficie. Estas fibras, cuando se mezclan con monómeros de tipo vi
nílico, se copolimerizarán con el componente polímero de
10 la matriz y, en efecto, producirán un injerto entre la fi
bra y el polímero. Este tipo de injerto es sumamente ventajoso para reforzar resinas de colada polimerizables, por ejemplo, resinas de poliéster, acrílicas y de estireno.

Muchos plásticos susceptibles de extrusión o mol
15 deables por inyección requieren un plastificante. Las fibras monocristalinas se pueden mezclar con el plastifican
te antes de la adición del plastificante a la resina. Esto permite el mezclado uniforme de las fibras monocristalinas con la resina utilizando el plastifican
te como vehí
20 culo de dispersión. Los polímeros de poli(cloruro de vini
lo) son especialmente adecuados para este procedimiento.

Las composiciones termoplásticas polímeras con fibras monocristalinas se pueden tratar a fin de orientar el componente de fibra para obtener un reforzamiento máxi
25 mo de los productos en filamento o lámina. El estirado del

413009'



filamento dará lugar a la orientación de las fibras monocristalinas. Los productos en lámina pueden orientarse uniaxial o biaxialmente dependiendo de las propiedades deseadas. Los productos orientados biaxialmente tendrán elevados so-
5 lidez y módulo, y poseerán también alta resistencia al desgarramiento en ambas direcciones.

En el caso de las composiciones termoendurecibles, con el fin de evitar el endurecimiento prematuro antes del moldeo, ha sido necesario mantener frías las mezclas de mo-
10 número. Incluso esto no proporciona una vida indefinida de almacenamiento. En cambio, si uno de los componentes del sistema de curado se aplica a las fibras monocristalinas y el otro componente es la fase en masa, cada fase tiene una vida de almacenamiento indefinida. Cuando se mezclan
15 las dos, se inicia el curado y prosigue uniformemente cuando las fibras se dispersan uniformemente a través de toda la mezcla. Además, cuando se curan resinas termoendurecibles se tropieza con frecuencia con un problema en lo referente a dispersar una pequeña cantidad de catalizador
20 uniformemente en el gran volumen de prepolímero. Aplicando en primer lugar el catalizador a las fibras monocristalinas, el catalizador se puede dispersar uniformemente por toda la mezcla, la cual se polimeriza después uniformemente.

25 Debe tenerse presente que si bien la exposición anterior concierne al uso de las fibras monocristalinas de

413009



esta invención para reforzar artículos de plástico sólidos, las fibras monocristalinas han resultado ser también sumamente ventajosas cuando se emplean para reforzar espumas de material plástico. Las fibras soportan inicialmente las espumas a fin de prevenir un aplastamiento prematuro durante el soplado, e imparten también considerables solidez y rigidez al plástico convertido en espuma una vez que se ha solidificado.

Las fibras monocristalinas de esta invención se pueden mezclar ventajosamente con materiales de carga convencionales tales como madera reducida a fibras, por ejemplo fibra de Bauer. Cuando la mezcla se une toda ella, el producto final será más resistente mecánicamente y presentará una mayor resistencia a la llama debido a la presencia de las fibras monocristalinas.

El empleo de las fibras monocristalinas no está limitado a las materias plásticas, sino que aquéllas pueden utilizarse para reforzar prácticamente cualquier material, tal como alquitrán, asfalto, cera, materiales cerámicos, etc. Como ejemplo del efecto reforzador de las fibras monocristalinas de esta invención, se presentan los resultados siguientes, obtenidos con resinas acrílicas:

413009

22



PROPIEDADES DE LAS FIBRAS MONOCRISTALINAS DE SULFATO DE
CALCIO Y DEL POLVO DE SULFATO DE CALCIO EN PELICULAS

ACRILICAS

	Material de carga	Porcentaje en peso	Trabajo de rotura, kg.metros/cm ³	Resistencia a la Trac- ción, kg/cm ²	Exten- sion, %	Módulo Inicial, kg/cm ²
5	Testigo	0	4,72	23,2	320	98,4
10	Polvo de secante de CaSO ₄ (ortorrómbi- co)	18%	5,57	23,2	320	91,4
15	Fibras mono- cristalinas de sulfato de calcio anhidrita in- soluble	18%	5,15	39,4	180	485,1

15

20

25

Las fibras monocristalinas son compatibles con el vidrio fundido, y por esta razón tienen la ventaja de ser dispersables en la masa fundida. Las fibras de vidrio formadas a partir de estas masas fundidas poseen alta solidez, con las fibras monocristalinas orientadas en la dirección del eje de la fibra. Esto produce una fibra de alta solidez, módulo y resistencia al desgarramiento. Se pueden conseguir resultados semejantes por hilado y soplado en estado de fusión de materiales polímeros. Es ahora posible, emplean

413009

22



do técnicas de hilado de fibras de vidrio, producir con muchos sistemas polímeros en estado de fusión, fibras de alta solidez que contienen fibras monocristalinas orientadas a lo largo del eje de la fibra.

5 Las fibras monocristalinas de esta invención se pueden utilizar en papel en combinación con fibras convencionales para fabricación de papel. Las fibras monocristalinas actúan como una carga y mejoran la opacidad, la disposición, la estabilidad dimensional, la inflamabilidad y la susceptibilidad de impresión tipográfica. Comparadas con una carga convencional no fibrosa tal como Ca
10 lapone (CaSO_4 de tipo anhidrita, finamente molido), las propiedades de hinchamiento son excelentes. El gran espesor favorece la susceptibilidad de impresión tipográfica debido a que mejora el contacto con el rodillo de imprimir. Las excelentes propiedades de hinchamiento son útiles también en muchos otros papeles. La superficie uniforme y lisa y la excelente disposición de los papeles que contienen fibras monocristalinas son ventajas importantes.
15 La incorporación de fibras monocristalinas en los papeles higiénicos es altamente ventajosa, dado que las fibras monocristalinas mejoran espectacularmente la sensación al tacto.
20

25 Los datos físicos de papel que contiene fibras monocristalinas, comparados con los de papel que contiene

413009



Calapone, se muestran a continuación:

Propiedades de Papel con Contenidos Diversos de Fibra Monocristalina y Calapone

5	<u>Peso Básico de Papel</u> <u>Kgs. por resma</u> (278,7 m ²)	<u>Composición Porcentual</u>			<u>Solidez</u>	<u>Espesor</u>
		<u>Pasta de papel</u>	<u>Fibra Monocristalina</u>	<u>Calapone</u>	<u>Kg/cm²</u>	<u>mm.</u>
	22,68	100	---	---	61,2	0,145
10	"	90	10.	---	60,6	0,142
	"	75	25	---	36,7	0,155
	"	50	50	---	23,2	0,147
	"	75	---	25	51,0	0,114
	"	50	---	50	42,2	0,096
15						

La adición de las fibras monocristalinas hasta aproximadamente 10 por ciento en peso no da como resultado pérdida apreciable alguna de solidez debida a una adhesión defectuosa de las fibras de fabricación de papel. Si es indeseable la pérdida de solidez, se pueden añadir al papel aditivos mejoradores de la solidez. Estos aditivos pueden encontrarse en forma de solución o de emulsión. La tecnología de este tipo de tratamiento es bien conocida por los expertos en la técnica. Análogamente, se pueden utilizar agentes para aumentar la dispersabilidad de las

17.5.73.

413009'

22



73

5 fibras monocristalinas, así como agentes para hacer que las fibras floculen para una mejor retención sobre la cinta sin fin de la fabricación del papel. Debido a que ciertas de las fibras monocristalinas de esta invención tienen una pequeña pero apreciable solubilidad, es deseable emplear un sistema cerrado de máquinas de fabricación de papel y presaturar el agua de nueva aportación de entrada haciéndola pasar a través de un lecho de yeso molido.

10 Las fibras monocristalinas son especialmente interesantes en papeles que se pueden desechar, debido a que son no tóxicas y añaden simplemente minerales naturales al suelo, los cuales, en condiciones de largo plazo, se disuelven gracias a su pequeña pero apreciable solubilidad.

15 Si han de producirse papeles fuertes provisionales, se prefiere la forma de hemihidrato, dado que si no se utiliza nada o se utiliza una cantidad muy pequeña del estabilizador, una vez puesta la fibra en contacto prolongado con el agua se convierte en un polvo fino y el papel se desintegrará en tales condiciones.

20

Una ventaja adicional de las fibras monocristalinas en los papeles higiénicos es su corta longitud controlada. Los papeles formados sin prensado en fase húmeda tienen alto espesor y bajo módulo (son muy flexibles), como se ve en la tabla siguiente:

25

413009

22



Propiedades del Papel no Prensado en Fase Húmeda

	Peso de Base Kg por resma	Porcentaje de Composición de la Fibra		Espesor mm	Módulo kg/cm ²
		Pasta	Fibra Monocristalina		
	9,07	100		0,114	2.144
5	9,07	50	50	1,09	1.160

Este tipo de composición y tratamiento del papel da lugar a una capa afieltrada flexible de gran espesor que ahora se puede unir por puntos por métodos de unión intermitente bien conocidos en la técnica. La fibra de pasta larga se unirá por esta técnica, pero las fibras monocristalinas cortas se quedan sólo ligeramente adheridas tal como estaban en la capa afieltrada original. Esta estructura produce las características finales de espesor, tacto, flexibilidad, disposición, opacidad y cuerpo para un papel higiénico.

Como las fibras monocristalinas se pueden mezclar fácilmente con fibras de pasta de papel así como con otras fibras en estado seco, es fácilmente posible producir capas afieltradas expuestas al aire que poseen nuevas y útiles propiedades. Si el contenido de fibra monocristalina es suficientemente alto, la capa afieltrada puede ser incluso retardadora del fuego. Dependiendo del tratamiento superficial de las fibras monocristalinas, la capa afieltrada puede ser altamente absorbente o repelente

413009



al agua. Los productos conformados al aire poseen gran
utilidad en pañales, compresas higiénicas, toallas, papel
transparente, aislamiento, embalajes, fieltros, etc. Los
productos pueden permanecer en estado suelto o pueden unir-
5 se por métodos ahora utilizados, por ejemplo, saturación,
pulverización, unión por estampación, mercerización para
afieltrado, etc.

Como el papel producido a partir de fibras mo-
nocristalinas mezcladas con pasta de papel posee una dis-
10 posición excelente, es ideal como papel de saturación. Los
papeles de saturación se impregnan con resinas (fenólicas,
de urea, de melamina, etc.) y se prensan y curan por me-
dio de platos calentados. Esto produce una estructura com-
puesta que tiene una resina como matriz, la cual, cuando
15 se somete a una carga, puede transmitir el esfuerzo al com-
ponente de fibra de la composición. Como las fibras mono-
cristalinas, poseen solidez extremadamente alta y módulo
elevado, y son incombustibles.

Del mismo modo que las fibras monocristalinas de
20 sulfato de calcio son extremadamente efectivas para refor-
zar materiales sólidos, se pueden añadir también a pintu-
ras, esmaltes, lacas, etc., para mejorar la solidez y la
duración útil de la película seca. Como la capacidad de
reforzamiento es función de la proporción entre dimensio-
25 nes más bien que del tamaño de la fibra, las fibras cortas

413009



(< 100 micras) se pueden utilizar para este fin en pinturas que pueden aplicarse a pincel, por pulverización, a rodillo o de cualquier otro modo, como las pinturas convencionales.

5 Geles reforzados con fibras reticuladas que contienen las fibras (tales como el éster de alginato-borato gelificado con fibras monocristalinas) se pueden formular dándoles una consistencia apta para aplicación a pincel. Cuando se evapora el agua, queda una película de dureza
10 pétrea, lavable, y sustancialmente inorgánica. Se produce así una pintura de bajo coste que en sí misma no se ve afectada por las llamas o por el calor, y que no aporta combustible a un incendio.

Una aplicación sumamente inesperada y ventajosa
15 de las fibras monocristalinas de esta invención consiste en reforzar el material gelificado. Los geles acuosos normales están formados con sustancias que provocan la gelificación por reticulación molecular. Se cree que las fibras monocristalinas de sulfato de calcio, cuando se añaden,
20 reaccionan con el agente gelificante para producir un gel reforzado con fibras, reticulado. Los geles resultantes pueden hacerse rígidos y de consistencia similar a la del caucho. Los materiales gelificantes son más estables que los geles convencionales.

25 Las propiedades formadoras de geles y reforzados

413009

22 MAY 1973



ras de las fibras monocristalinas de sulfato de calcio
constituyen la base para nuevos estabilizadores de suelos,
sólidos, impermeables al agua, y duraderos, destinados a
mejorar la resistencia al apoyo de suelos para carreteras,
5 aeropuertos, cimentaciones, pozos de petróleo, etc. Una
forma de estabilizar el suelo consiste en mezclar un gel
semejante al caucho formado a partir de fibras monocrista
linas, éster de alginato-borato de calcio y agua mecánica
mente con el suelo, el cual se compacta después. Otra for
10 ma consiste en preparar una suspensión espesa de fibras
cortas en la solución de alginato, verter ésta sobre el
suelo, y después que dicha suspensión ha penetrado en el
suelo, verter sobre él la solución de borato.

Los ejemplos que siguen se dan a modo de ilus-
15 tración adicional de la presente invención, y no tienen
por objeto limitar el alcance de las reivindicaciones más
allá de lo indicado por las reivindicaciones adjuntas. To
das las partes y porcentajes son partes y porcentajes en
peso, no en volumen, a no ser que se indique otra cosa.

20

Ejemplo 1

Se prepararon 5 litros de una dispersión acuosa
que contenía 100 gramos de sulfato de calcio dihidratado.
Esta dispersión se cargó en un reactor de presión equipa
25 do con una mirilla de vidrio y un agitador vertical. La

413009

22 MAR 1973



dispersión se agitó por medio del agitador a aproximadamen
te 100 revoluciones por minuto. Se cerró herméticamente el
reactor y se calentó a 125°C, manteniéndose a esta tempera
tura durante 5 minutos. Se observó la mezcla de reacción a
5 través de la mirilla de vidrio. La mezcla inicial era una
dispersión que se asemejaba a leche. A medida que la tempe
ratura se aproximó a 125°C, la dispersión cambió notable
mente de aspecto, y se formaron dos fases separadas. La
formación de las fibras era claramente apreciable. Al ca
10 bo de aproximadamente 3 minutos, la formación era sustan
cialmente completa. Al cabo de cinco minutos, no se obser
vó formación adicional de fibras. Se abrió una tubería de
vaciado en el fondo del reactor, y la mezcla acuosa de fi
bras se avacúó del reactor gracias a la presión existente
15 en el interior del reactor. El producto descargado se fil
tró para separar las fibras del agua. Se recuperó una mues
tra de las fibras y se analizó después, encontrándose que
estaba constituida por sulfato de calcio hemihidratado.
Se secó el resto del producto recuperado y se trató después
20 de ello con 0,40% de copolímero de poli(etileno-ácido malei
co) basado en el peso de las fibras. El producto así obteni
do estaba constituido por fibras monocristalinas estabili
zadas de sulfato de calcio hemihidratado. El rendimiento
del producto deseado era superior al 90% del rendimiento
25 teórico. En operaciones subsiguientes, en las que el líqui

413009



do del reactor se recirculo al reactor, el rendimiento se aproximó al 100%.

Ejemplo 2

5 Se repitió el Ejemplo 1, éxcepto que después de retirar las fibras del reactor se calentaron éstas a 125°C en una estufa hasta que el hemihidrato se convirtió en la anhídrita soluble. Esta fibra se estabilizó después de ello como se ha indicado arriba.

10

Ejemplo 3

 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que el producto del reactor se calentó a una temperatura de 200°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvieron fibras de sulfato de calcio anhídrita insolubles.

15

Ejemplo 4

 Una mezcla constituida por 30% en peso de fibras de Bauer y 70% en peso de fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhídrita insoluble se mezcló con 10% en peso referido a la mezcla de una resina urea-formaldehído. Se formó una capa afieltrada y se prensó luego a 28,2 kg/cm² a una temperatura de moldeo de 148,9°C durante 9 minutos. El producto de cartón era incombustible y tenía una estabilidad dimensional que era 300% mejor que la del cartón

25

22 May 1973

413009

fabricado a partir de 100% de fibras de Bauer.

Ejemplo 5

5 Se preparó una mezcla húmeda de fibras de Bauer
y fibras monocristalinas que incluía una resina aglutinan
te, semejante a la del Ejemplo 4 excepto que se utilizó
una resina de fenol-formaldehído en el aglutinante. El
producto de cartón se moldeó a 176,7°C. Se obtuvo un pro
ducto de cartón satisfactorio, incombustible y de alta es
10 tabilidad dimensional.

Ejemplo 6

15 Se preparó un producto de cartón moldeado cons
tituido por 100% de fibras monocristalinas, utilizando
técnicas análogas a las del Ejemplo 4. El producto era
superior en resistencia al fuego, solidez y estabilidad
dimensional, a los productos de los Ejemplos 4 y 5.

Ejemplo 7

20 Se preparó un éster de alginato-borato tomando
5 cm³ de solución de alginato al 6% y añadiendo ésta a 5
cm³ de una solución saturada de borato sódico. A los 10
cm³ de esta mezcla se añadió 1 gramo de fibras monocrista
linas preparadas como en el Ejemplo 1. Resultó un gel con
25 sistente semejante al caucho.

17.5.73.

413009



Ejemplo 8

Se preparó un éster alginato-borato como en el Ejemplo 7, excepto que se evaporó a sequedad y se molió finamente. Un gramo del polvo se mezcló en seco con 10
5 gramos de una mezcla 50-50 de fibras de pasta de papel desfibrada y fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita. La mezcla combinada de éster de alginato-borato, pasta de papel y fibras monocristalinas exhibía una capacidad notable para absorber y retener el agua. Utilizan
10 do pasta de papel desfibrada como testigo para absorber el agua, se observó que el agua se podía eliminar por prensado del medio de absorción de pasta de papel sin modificar. El medio de absorción constituido por pasta de papel-fibras monocristalinas-alginato-borato, por el contrario,
15 retenía el agua en un gel fibroso y no la cedía cuando se aplicaba una presión mecánica moderada.

Pueden utilizarse otros sistemas de formación de gel, actuando las fibras monocristalinas como un refuerzo fibroso activo. Los ésteres de poli(alcohol vinílico)-borato
20 to podrían citarse como otro ejemplo de un tal sistema. Este nuevo principio de gelificación puede ser útil en productos alimenticios, papeles absorbentes, pañales, compresas higiénicas, estabilización de suelos, etc.

Ejemplo 9

25 Se repitió el Ejemplo 2, excepto que las fibras

413009¹

22



se estabilizaron después de ser extraídas del reactor, antes de ser calentadas para convertirlas en anhídrita. El producto obtenido era igual al del Ejemplo 2.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 27 de Marzo de 1972, bajo el N^o 238.048, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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

25 1^a.- Un método de preparar una fibra monocristalina estabilizada de sulfato de calcio hermihidratado

16.1.74

- 36 -



413009



que se forma a partir de un miembro seleccionado del grupo constituido por (1) sulfato de calcio hemihidratado estabilizado, (2) sulfato de calcio anhidrita soluble estabilizado, (3) sulfato de calcio anhidrita insoluble estabilizado, en el que dichas fibras están estabilizadas contra la transformación a partir de la configuración de las fibras monocristalinas, (4) sulfato de calcio anhidrita soluble, y (5) sulfato de calcio anhidrita insoluble, caracterizado dicho método por el hecho de que una mezcla acuosa de sulfato de calcio dihidratado se calienta a una temperatura de aproximadamente 105°C-150°C hasta que se obtienen fibras monocristalinas de sulfato de calcio hemihidratado, se recuperan dichas fibras de sulfato de calcio hemihidratado, y se estabilizan dichas fibras.

2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que una mezcla acuosa de sulfato de calcio dihidratado se calienta a una temperatura de aproximadamente 105°C a 150°C hasta que se forman fibras monocristalinas de sulfato de calcio hemihidratado, se recuperan las fibras de hemihidrato, y se calienta dicho sulfato de calcio hemihidratado hasta que las fibras se convierten en sulfato de calcio anhidrita soluble.

3ª.- Método de acuerdo con la reivindicación

16.1.74

- 37 -



413009



2ª, en el que el sulfato de calcio anhidrita soluble se estabiliza después de ello.

4ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que una dispersión acuosa de una mezcla de al menos aproximadamente 20% en peso de fibras monocristalinas de sulfato de calcio anhidrita insoluble con el resto de sulfato de calcio dihidratado remanente se calienta a una temperatura de aproximadamente 105°C a 150°C hasta que se forman fibras de sulfato de calcio anhidrita soluble, y después de ello se recuperan dichas fibras.

5ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que las fibras de sulfato de calcio soluble se estabilizan posteriormente.

6ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que una mezcla acuosa de sulfato de calcio dihidratado se calienta a una temperatura de aproximadamente 105°C-150°C hasta que se obtienen fibras monocristalinas de sulfato de calcio hemihidratado, se recuperan dichas fibras de sulfato de calcio hemihidratado, y se calientan dichas fibras monocristalinas de sulfato de calcio hemihidratado a aproximadamente 150°C como mínimo hasta que se obtienen fibras de sulfato de calcio anhidrita insoluble.

16.1.74

- 38 -

413009



7ª.- El método de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que dichas fibras de anhídrita de calcio insoluble se estabilizan posteriormente.

5 8ª.- Un método de preparar una fibra monocristalina estabilizada de sulfato de calcio hemihidratado.

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.

10 Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 ENE. 1974
Madrid, Alberto de Elizaburu
P.A. *[Handwritten signature]*

16.1.74
MCM

- 39 -

[Handwritten mark]

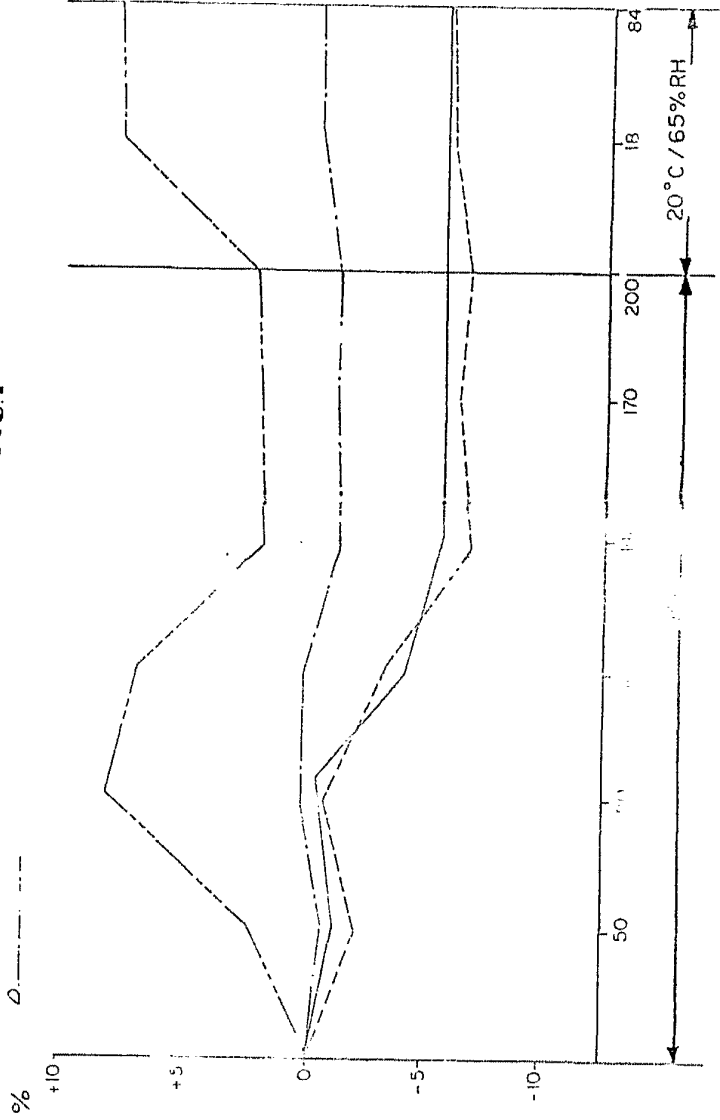
413009

413009



A ———
B - - - -
C ———
D - - - -

FIG 1

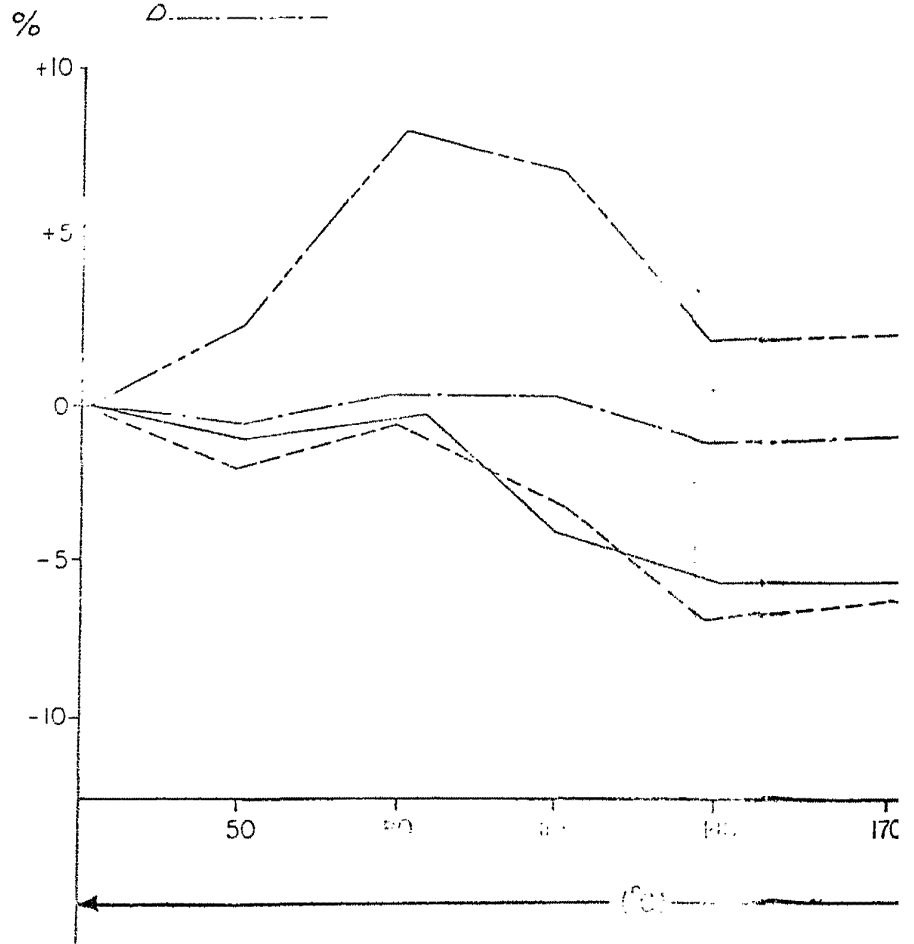


APPROVED FOR RELEASE
BY GDS

413009

A _____
B - - - - -
C - - - - -
D - - - - -

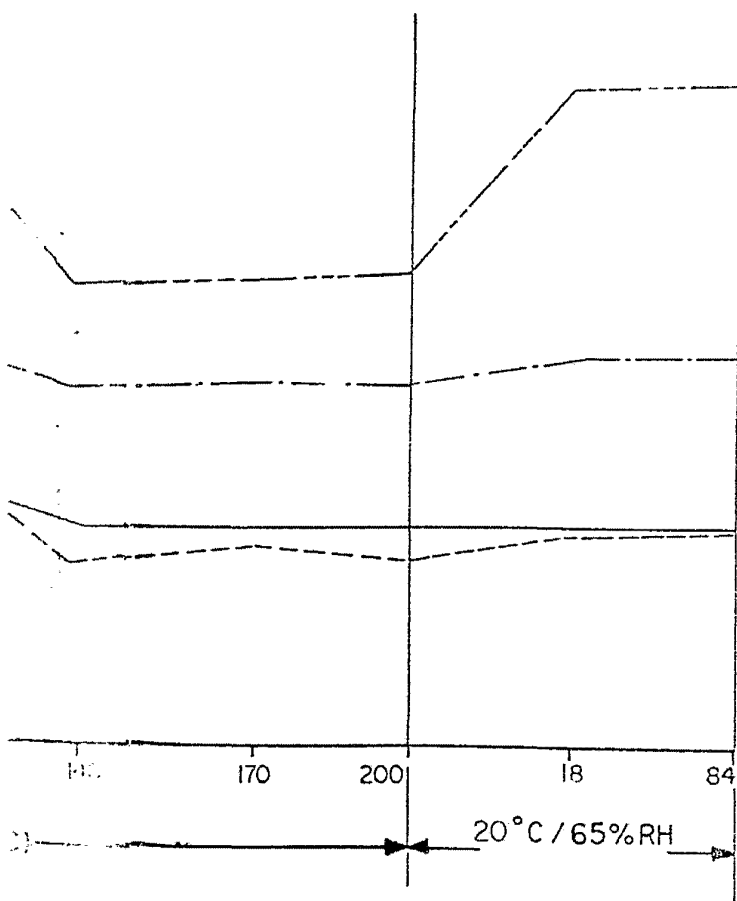
FIG. 1



413009



FIG. 1



Alberto de ~~XXXXXXXXXX~~

Director