

418309

P - 55.360

JGH/ID

Folio No. 21546



MEMORIA DESCRIPTIVA

TR. 012 DOLF // D21B

para solicitar ~~PATENTE DE INVENCIÓN~~ en ESPAÑA por 20 años

A nombre de CROWN ZELLERBACH INTERNATIONAL INC.

entidad norteamericana

con domicilio en One Bush Street, San Francisco, California
94119, Estados Unidos de América.

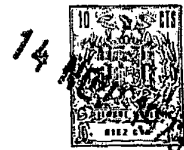
por: "UN PROCEDIMIENTO DE FORMACION DE FIBRAS POLIMERICAS"

(Clase Internacional D21h, B01d)

3.11.73

- 1 -

418309



Esta invención se refiere a la preparación de fibras de una calidad adecuada para fabricación de papel o de una banda no tejida similar.

Anteriormente se han propuesto diversos procedimientos para preparar estas fibras "vaporizando súbitamente" una mezcla de un polímero sintético formador de fibras en un líquido vaporizable. Cuando la mezcla es "vaporizada súbitamente", se expande, a través de una hilera a presión elevada, entrando en una zona de presión inferior, siendo tal la temperatura del líquido antes de la expansión que el líquido hierve por expansión, es decir al menos parte del líquido se evapora a la presión reducida. En la patente de los EE.UU. Nº 3.081.519, en la Patente Británica nº 1.262.531 y en la DOS 19 58 609 se describen procedimientos en los que una disolución del polímero en un disolvente se evapora súbitamente para formar fibras. En la Patente de los EE.UU. Nº 3.402.231 y en la Patente Francesa Nº 1.350.931 se describen procedimientos en los que una dispersión de polímero fundido en agua se evapora súbitamente.

Con el fin de proporcionar una fibra de mejor calidad que la obtenida con los procedimientos anteriores, se han hecho propuestas para evaporar súbitamente una "emulsión" que contiene el polímero, un disolvente del polímero, y agua. Estas propuestas se hacen

418309



en la Memoria descriptiva de la Patente Británica
Nº 1.323.174, en la DOS 21 44 409, y en la anterior soli-
citud de Patente, de los mismos autores que la presente
(USSN 295, 339, Folio Kemp 19929). En estos procedimien-
5 tos anteriores de vaporización súbita en emulsión, el
líquido que es vaporizado súbitamente contiene agua como
fase continua, que tiene dispersada en su interior go-
titas del disolvente que forman una fase dispersada.

Es un objeto de la presente invención
10 proporcionar un procedimiento para preparar fibras po-
límeras, que conduce a fibras, o bien son superiores en
la facilidad para fabricar papel, o de las que se puede
fabricar un papel superior. Se ha encontrado en la in-
vención que las fibras obtenidas vaporizando súbitamen-
15 te una emulsión de polímero, disolvente y agua, son me-
jores cuando el disolvente es la fase continua y el agua
la fase dispersa que cuando el agua es la fase continua
y el disolvente es la fase dispersa.

En general, es más difícil formar una
20 emulsión invertida (agua en aceite), en la que el agua
es la fase dispersa, que las emulsiones que encuentran
más corrientemente en la tecnología de las emulsiones,
que son emulsiones de aceite en agua, y se ha estableci-
do que es posible formar y vaporizar súbitamente emulsio-
25 nes de agua en aceite que contienen un polímero, y que

418309



la vaporización súbita de una emulsión invertida produce fibras muy buenas.

Un efecto sorprendente de la vaporización súbita de una emulsión de agua en aceite que contiene un polímero es que el producto se obtiene en forma de fibras relativamente discretas, en lugar de en hebras continuas. La mayoría de los procedimientos de la técnica anterior tienden a formar hebras continuas, lo que es indeseable para un producto fibroso que está destinado a la fabricación de bandas no tejidas.

Así pues, la presente invención comprende, en primer lugar, formar una mezcla que contiene (i) un polímero, (ii) un líquido orgánico capaz de disolver o hinchar el polímero, y (iii) agua, y en segundo lugar vaporizar súbitamente la mezcla, a una temperatura al menos lo suficientemente elevada para que el polímero se hinche por el líquido, desde una zona de presión elevada a una zona de presión inferior, con lo que el líquido orgánico se evapora y el polímero precipita en forma de fibras, que pueden refinarse con relativa facilidad y transformarse en papel continuo por medio de técnicas convencionales; el procedimiento de la presente invención se caracteriza por mezclar agua con el polímero y el líquido orgánico, de modo que el agua se dispersa en forma de gotitas en una fase continua que

418309



comprende el polímero y el líquido orgánico.

Preferiblemente, el polímero se disuelve en el líquido, de modo que la mezcla formada en la primera operación del procedimiento, y que es vaporizada súbitamente en la segunda operación del procedimiento, comprende una emulsión que tiene el agua como fase dispersa y la disolución como fase continua.

El polímero es, preferiblemente, un polímero termoplástico, y la invención tiene su mayor utilidad para preparar fibras a partir de una poliolefina.

Por razones que no se comprenden plenamente en este momento, se ha encontrado que las fibras producidas por el procedimiento de la presente invención tienden a poseer propiedades superiores en comparación con las fibras producidas vaporizando súbitamente una mezcla semejante en la que la disolución de polímero es la fase dispersa en agua.

Más adelante se da una comparación detallada de propiedades, pero puede indicarse brevemente que, en comparación con las fibras producidas vaporizando súbitamente una mezcla semejante con el agua como fase continua, las fibras del procedimiento de la presente invención tienden a tener un área superficial más elevada, un factor de drenaje superior, superiores propiedades de resistencia mecánica, y producen hojas de papel con pro-

418309



5 propiedades superiores en general. Estas características me-
joradas de las fibras son, no sólo sorprendentes, sino
importantísimas, ya que estas propiedades de las fibras
son esenciales para lograr una pasta adecuada para fa-
bricación de papel. Un área superficial más elevada im-
parte una mayor blancura y brillo a la fibra, y mejores
propiedades de adsorción. Propiedades mecánicas mejora-
das, por ejemplo resistencia a la rotura, al rasgado,
resistencia a la degradación, etc, también hacen a estas
10 fibras más competitivas con las pastas de celulosa na-
tural.

Además, según el procedimiento de la
presente invención, estas fibras mejoradas pueden obte-
nerse "de modo" que también tengan un contenido relativa-
15 mente bajo de fragmentos de polímero y de haces de fi-
bras, Un bajo nivel de fragmentos de polímero y de ha-
ces de fibras es esencial en el uso de las fibras en
muchas calidades de papel, por ejemplo papeles de impre-
sión, ya que las presiones de los cilindros en el proce-
20 dimiento de fabricación de papel convierten a estos frag-
mentos y haces en motas transparentes en el papel.

El polímero que se usa en el procedi-
miento de la presente invención es preferiblemente un
polímero termoplástico formador de fibras. Formador de
25 fibras quiere decir, en esta invención, un polímero ca-

418309



paz de formar fibras por técnicas convencionales de hilado). Se prefiere emplear poliolefinas cristalinas o parcialmente cristalinas, tales como un polietileno de baja presión (Ziegler-Natta), un polipropileno isotáctico o parcialmente isotáctico, y copolímeros de etileno-propileno. Los polibutenos y los polimetilpentanos son otros ejemplos de poliolefinas que pueden emplearse en la práctica de esta invención. Pueden usarse también poliamidas y poliésteres cristalinos o parcialmente cristalinos. Pueden usarse polímeros no cristalinos tales como los policarbonatos, polisulfonas, poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo) y poliestireno. También pueden emplearse mezclas de los anteriores entre sí, o con otros polímeros.

15 Las poliolefinas preferidas empleadas son las que tienen una viscosidad intrínseca superior a aproximadamente 0,7 dl/g, que para el polietileno corresponde a un peso molecular medio por viscosidad de más de aproximadamente 30.000 a 40.000.

20 Los polímeros empleados en la práctica del procedimiento de la presente invención pueden estar en forma de polvo o nódulos secos, o, preferiblemente, en forma de una pasta húmeda, una suspensión o una disolución de poliolefina en el disolvente de reacción, tal
25 como se obtiene tras la polimerización.

418309



Como líquido orgánico del procedimiento de la presente invención puede emplearse, en general, cualquier hidrocarburo alifático, aromático o cíclico, sustituido o no sustituido, que sea disolvente del polímero a temperaturas y presiones elevadas, que sea relativamente inerte en las condiciones de trabajo, que tenga preferiblemente un punto de ebullición, a presión atmosférica, inferior al punto de reblandecimiento del polímero, y que sea sustancialmente inmisible con el agua, o que forme una disolución de polímero que sea sustancialmente inmisible con el agua. El disolvente puede ser líquido o gaseoso a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se prefiere que sea líquido a temperatura y presión normales, porque, en caso contrario, el sistema tendría que ponerse a presión después de la zona de vaporización súbita. Son ejemplos ilustrativos de los disolventes que pueden emplearse los hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno y tolueno); hidrocarburos alifáticos (por ejemplo butano, pentano, hexano, heptano, octano y sus isómeros y homólogos); hidrocarburos alicíclicos (por ejemplo ciclohexano); hidrocarburos clorados (por ejemplo cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de etilo y cloruro de metilo); alcoholes superiores; ésteres; éteres; cetonas; nitrilo; amidas; compuestos fluorados

418309

74



(por ejemplo hidrocarburos fluorados); nitrometano, y mezclas de los disolventes anteriores u otros disolventes.

La mezcla de polímero-disolvente-agua de la presente invención puede formarse, según la concentración de agua, por un método cualquiera de varios posibles. Se puede comenzar con una disolución de polímero en disolvente tal como sale de un procedimiento de polimerización en disolución, bien a la misma concentración de polímero en disolvente, o diluido o concentrado, y después se añade agua a la disolución, o viceversa. En general, en este procedimiento se emplea agua caliente para impedir la precipitación del polímero. Alternativamente, se puede comenzar con una suspensión de partículas de polímero en el disolvente, tal como la que se produce en un procedimiento de polimerización en suspensión, y se añade a la suspensión la cantidad adecuada de agua, o viceversa. Otro método alternativo sería comenzar con un polvo, o con gránulos, de polímero seco, o con una torta húmeda tal como la que podría producirse en alguna etapa de eliminación de disolvente en la fábrica de polímero, y después se mezclan las proporciones adecuadas de disolvente y agua con el polímero seco, en cualquier orden.

Como se explica más adelante, es ventajoso

418309



que el disolvente esté presente antes de la adición de agua, ya que la adición de agua al disolvente, y no al revés, ayuda a asegurar que es el disolvente o la disolución de polímero, el que forma la fase continua de la mezcla que ha de formarse. Este último procedimiento es importante cuando se emplea una cantidad de agua que está próxima al límite de formación de una inversión, es decir próxima al punto en que la cantidad de agua es la cantidad a la que formaría la fase continua. Cuando la cantidad de agua está sustancialmente por debajo del límite de aparición de una inversión, y particularmente por debajo del 30% en volumen de la mezcla, puede emplearse cualquier método conveniente de mezcla, u orden de adición, de los materiales.

La concentración de polímero con relación a la del disolvente no es crítica, estando el disolvente presente en una cantidad mayor del 100% en peso del polímero, y suficiente para dar una viscosidad tal, a la temperatura de disolución empleada, que pueda manejarse fácilmente, es decir una viscosidad menor de aproximadamente 500 poises. En general, la concentración de polímero variará desde aproximadamente 2% a aproximadamente 30% del peso del disolvente más el polímero, y preferiblemente se encuentra en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%.

418309



Una de las funciones del agua es reducir la temperatura de la masa fibrosa en la zona que sigue inmediatamente a la hilera. La adición de agua aumenta la presión de vapor total del sistema, reduciendo así su punto de ebullición. Como regla práctica, el agua se emplearía en una cantidad de al menos aproximadamente el 1%, y preferiblemente más del 10% del volumen de la mezcla disolvente-agua. Al hacer descender de este modo el punto de ebullición de la mezcla, se reduce la temperatura de la masa fibrosa formada por vaporización súbita, y se mejoran las propiedades de la fibra resultante para su aplicación a fabricación de papel.

Otra función del agua es actuar como vehículo de un agente hidrófilo, que dispersa en el agua las fibras que van a formarse. Se ha encontrado que es muy ventajoso que el agente dispersante en agua esté presente durante la vaporización súbita y la precipitación del polímero fibroso. Aunque es ventajosa la presencia del agente dispersante en agua sobre las fibras preparadas por medio de este procedimiento, los mejores de estos agentes son los que podrían considerarse como no deseables para una emulsión de agua en aceite. Se prefiere, no obstante, la presencia en la mezcla de agentes dispersantes en agua hidrófilos antes de la vaporización súbita. Una cantidad equivalente del mismo agente añadida en

418309



una etapa posterior a las fibras ya formadas no da el mismo grado de aptitud de las fibras para ser refinadas. Por lo tanto, el agua ha de estar presente en una proporción suficiente para llevar la proporción del agente hidrófilo empleado para dar al polímero fibroso el grado deseado de dispersabilidad en agua, preferiblemente en forma de una disolución del mismo. Puede emplearse una cantidad adicional de agua, por encima de esta proporción mínima requerida para llevar el agente, para dar una viscosidad adecuada al agente en disolución o dispersión acuosa, es decir, la disolución acuosa del agente de dispersión en agua no ha de ser tan viscosa que presente problemas de manejo o de incorporación en la disolución de polímero como fase dispersa. El agua puede ayudar también a reducir la viscosidad de la mezcla a un valor menor que el de la disolución de polímero sola, permitiendo con ello mayores concentraciones de polímero. Generalmente, la viscosidad de la disolución y/o la mezcla acuosa habría de ser menor de aproximadamente 500 poises a la temperatura empleada.

Otra función del agua es proporcionar energía (entalpía) para ayudar a la vaporización del disolvente durante la vaporización súbita, ya que no es deseable que la temperatura sea tan elevada que se le suministre al disolvente sólo energía suficiente para

418309



causar su vaporización completa. Sin embargo, la cantidad de agua no ha de ser tan alta que requiera el dispendio de una energía calorífica innecesaria para alcanzar la temperatura de vaporización súbita deseada; es decir, una vez que se determina la cantidad de agua que da una viscosidad adecuada, puede emplearse más agua hasta cierta proporción, ya que ayuda a disminuir la viscosidad de la mezcla y a efectuar la vaporización del disolvente, pero no necesita ser demasiado grande la cantidad adicional.

La cantidad de agua que se requiere para realizar las funciones anteriores es siempre menor que la cantidad a la que tiene lugar la inversión, es decir cuando el agua tiene que pasar a ser la fase continua de la mezcla. Una condición necesaria para asegurar que el líquido o disolución orgánica es la fase continua es que la proporción de agua en la mezcla sea bastante baja. Si la proporción de agua es mayor de aproximadamente el 70%, es muy difícil formar una emulsión de agua en aceite, aunque se intente. Incluso a proporciones algo inferiores de agua, por ejemplo de más de 60% de agua, cualquier método usual de mezcla tiende a producir una emulsión de aceite en agua. A medida que se hace menor la proporción de agua se hace más fácil formar una emulsión de agua en aceite. En las mezclas en las que el agua

418309



tendería a ser más estable como fase continua, es deseable emplear técnicas especiales de mezclado, con el fin de fijar el agua en forma de la fase discontinua, menos estable. Las técnicas apropiadas son familiares para los técnicos en emulsiones, y se describen, por ejemplo, en el Volumen 8 de la "Enciclopedia de Tecnología Química" de Kirk-Othmer, 2ª edición revisada.

Un método preferido para asegurar una emulsión de agua en aceite cuando la proporción de agua es suficiente para que tanto el agua como el líquido orgánico pudieran ser la fase continua, es añadir el agua al líquido a una velocidad baja, lo bastante baja para que, incluso en el punto de adición, no haya ningún exceso local de agua con relación al líquido orgánico y a la emulsión ya formada, agitando al mismo tiempo la mezcla para romper el agua en gotitas a medida que se añade. Se puede mantener la adición de agua de modo suficientemente gradual midiendo la conductividad eléctrica del líquido orgánico, y controlando después la conductividad, de tal modo que la velocidad de adición, bajo condiciones de agitación dadas, sea tal que la conductividad permanezca menor que el doble de la conductividad inicial.

Como regla útil, es deseable emplear técnicas especiales de mezclado si el agua va a ser apro-

418309



ximadamente el 30% en volumen o más de la mezcla. Espe-
cíficamente, cuando la cantidad de agua empleada es de
aproximadamente el 30% en volumen o superior, es desea-
ble formar primero una disolución del polímero y el di-
5 solvente, y añadir después el agua a esta disolución
con agitación intensa. A este respecto, se considera que
la expresión "disolución de polímero" significa la mez-
cla hinchada o disuelta resultante del mezclado del di-
solvente con el polímero, usualmente a una temperatura
10 elevada. También es de desear que toda la masa de la
mezcla esté sometida continuamente a esta agitación,
tanto durante la adición de agua como después de la mis-
ma. El recipiente o aparato de mezclado puede diseñarse
de modo que dé esta agitación intensa y uniforme, por
15 ejemplo por configuración apropiada del recipiente, por
medio de placas desviadoras y por medio de técnicas de
agitación. De este modo pueden evitarse las regiones de
agitación muy baja, que podrían causar la inversión de
fases.

20 Es preferible efectuar este procedi-
miento de mezclado cuando tanto el agua como la disolu-
ción de polímero están relativamente calientes. Es desea-
ble que la disolución de polímero esté a una temperatura
superior a la temperatura de disolución de la masa fun-
25 dida, y que el agua que se vaya a añadir esté a una tem-

418309



peratura lo bastante alta para que la mezcla permanezca por encima de esta temperatura de disolución de la masa fundida durante la adición de agua y después de la misma. Este procedimiento ayuda a impedir la inversión de fases durante la adición de agua.

Si se deja que la fase de agua y la fase de disolución de polímero se separen durante la adición de agua o después, puede tener lugar la inversión de fases. La separación de fases puede evitarse añadiendo el agua a baja velocidad y manteniendo una agitación vigorosa, tanto durante la adición del agua como después. Como se ha indicado anteriormente, es preferible añadir el agua gradualmente a una temperatura tal que se mezcla enseguida uniformemente con la disolución de polímero. Es decir, el agua no ha de añadirse con mayor rapidez que aquella con la que se dispersa en forma de gotitas en la fase continua de polímero-disolvente.

Cuando la mezcla contiene aproximadamente 30% o menos de agua, se forma preferentemente una emulsión de agua en aceite, y no es necesario siquiera añadir el agua a los líquidos orgánicos. A bajas concentraciones de agua, incluso se pueden mezclar los dos líquidos y agitarlos después, o añadir la disolución (o una suspensión de partículas de polímero en líquido orgánico) al agua.

418309



Así, en los ejemplos 1-6 siguientes, si la concentración de agua era sólo de 16%, no se siguió ningún procedimiento especial de mezclado. En el experimento nº 1 del Ejemplo 7, en el que la concentración de agua era del 40%, el agua se añadió gradualmente a la disolución. En realidad, para el procedimiento de la presente invención se prefieren concentraciones de agua del orden de 40-50%, aunque haya que tener más cuidado para asegurarse de que el agua es la fase discontinua.

En una operación continua de vaporización súbita, como una parte de la mezcla así formada es vaporizada súbitamente a través de una hilera, pueden añadirse continuamente, con agitación, cantidades adicionales de disolución de polímero y de agua a la mezcla restante en las proporciones adecuadas discutidas anteriormente, para mantener el agua como fase discontinua en la mezcla.

Una de las características de la presente invención es que se ha encontrado que no es necesario formar una "emulsión" estable, eliminando con ello la necesidad de emplear emulsionantes. Sin embargo, en la presente invención sí se considera el empleo de agentes en la mezcla, con el fin de favorecer la dispersabilidad en agua del polímero fibroso formado por vaporización súbita. Preferiblemente, estos agentes son materiales de

418309



alto peso molecular solubles en agua o parcialmente solubles en agua. No obstante, pueden ser también materiales que son solubles o parcialmente solubles en el disolvente. Algunos de estos agentes pueden clasificarse técnicamente como "emulsionantes", pero sólo se emplean en una cantidad suficiente para dar el grado necesario de dispersabilidad, y no en las cantidades que se requieren generalmente para formar una emulsión estable. De hecho, como los agentes de dispersión en agua tienen que ser un poco hidrófilos, no son del tipo que se emplearía normalmente para formar una emulsión del tipo de agua en aceite, es decir normalmente se emplearía un emulsionante hidrófobo (lipófilo) que tiene un HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) relativamente bajo, para formar una emulsión de agua en aceite. La cantidad de agente dispersante en agua empleado puede estar comprendida entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 15% en peso del polímero, y preferiblemente entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 5% en peso. El agente dispersante en agua preferido es un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis mayor de aproximadamente 77%, y preferiblemente mayor de aproximadamente 85%, y que tiene una viscosidad (en una disolución acuosa al 4% a 20°C) mayor de aproximadamente 2 centipoises. El poli(alcohol vinílico) se añade preferiblemente con el agua en el mo-

418309



5 mento en que se forma la mezcla. Son ejemplos de otros
agentes dispersantes en agua que pueden emplearse la
guara catiónica, el almidón catiónico, el almidón de
patata, la metilcelulosa y el Lytron 820 (un copolímero
de estirenoácido maleico).

10 Los ingredientes de la mezcla pueden po-
nerse en cualquier recipiente adecuado que pueda calen-
tarse a una temperatura elevada y a presión elevada. En
general se emplea un autoclave. Es importante, sin em-
bargo, que el recipiente empleado esté provisto de un
aparato de mezclado o agitación capaz de mantener la
mezcla en un estado de constante agitación, porque si-
nó no se forma una emulsión estable, y por reposo la
mezcla se separará rápidamente en dos fases netas y se-
paradas.

15 Los ingredientes, calentados hasta una
temperatura adecuada, se agitan después para formar una
mezcla en la que el agua está presente en forma de fase
discontinua o dispersa, dentro de una fase continua de
20 disolución de polímero. La temperatura empleada es,
preferiblemente, superior a la temperatura de disolu-
ción de la masa fundida del polímero en el disolvente
empleado. La temperatura de disolución de la masa fundi-
da de cualquier polímero particular en un disolvente se
25 determina colocando bajas concentraciones del polímero

418309



(por ejemplo 0,1 y 1,0% en peso) en el disolvente en el interior de una ampolla, y cerrándola después herméticamente y colocándola en un baño de aceite. La temperatura del baño de aceite se eleva lentamente (por ejemplo 5 10°C/hora) hasta que desaparece la última traza de polímero. Esta temperatura es la temperatura de disolución de la masa fundida. En algunos casos puede ser deseable trabajar a una temperatura inferior a la temperatura de disolución de la masa fundida, en cuyo caso el polímero ha de estar presente al menos en un estado hinchado. 10 do.

La temperatura máxima empleada ha de ser menor que la temperatura crítica del disolvente y/o que la temperatura de descomposición del polímero. Sin embargo, se prefiere emplear temperaturas algo inferiores. 15 Para polietileno y polipropileno se prefiere trabajar a entre aproximadamente 120°C y aproximadamente 180°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 130°C y 160°C.

La presión empleada en el recipiente que 20 contiene la mezcla calentada es, preferiblemente, sustancialmente la autógena. No se requieren presiones sustancialmente superiores a la autógena, y, para una configuración dada de la hilera, pueden causar una deficiente formación de la fibra. Puede ser deseable emplear un 25 gas inerte, tal como el nitrógeno, durante la operación

418309



de vaporización súbita, para mantener en un valor suficientemente constante la velocidad de la mezcla a través de la hilera.

5 La vaporización súbita se efectúa preferiblemente a través de una hilera (que, por definición, tiene una dimensión longitudinal) más bien que a través de un orificio de borde afilado (que, por definición, no tiene dimensión longitudinal), porque se ha comprobado que es muy de desear el dar una cizalladura a la
10 mezcla (y particularmente a su componente polímero) inmediatamente antes de la vaporización brusca. Esta acción de cizalla ayuda a la formación de fibras y mejora las propiedades de la fibra para fabricación de papel. La hilera puede ser de sección transversal circular o
15 no circular, y puede ser una corona circular.

La vaporización brusca o súbita se efectúa haciendo pasar la mezcla de polímero, disolvente y agua a través de la hilera, a una zona de presión más baja. Preferiblemente, la presión de la zona de presión
20 inferior es sustancialmente la atmosférica o más baja, ya que cuanto más alta es la presión, más elevada es la temperatura del producto fibroso al formarse. En general, la presión de la emulsión antes de ser vaporizada súbitamente a la zona de presión más baja ha de ser inferior
25 a aproximadamente $3,5 \text{ kg/cm}^2$ manométricos ($4,5 \text{ kg/cm}^2$ ab-

418309



solutos), y preferiblemente inferior a aproximadamente 1 kg/cm^2 manométrico (2 kg/cm^2 absolutos).

5 La vaporización súbita se efectúa de modo sustancialmente adiabático, aunque esta condición puede variarse un poco.

Durante la vaporización súbita, el polímero se precipita en forma de un "tallarín" fibroso, que es una aglomeración suelta de fibras que a veces es continua.

10 En una realización preferida de la presente invención, se añade vapor de baja presión (menos de aproximadamente $1,4 \text{ kg/cm}^2$) al "tallarín" fibroso en la zona posterior a la vaporización súbita, para extraer el disolvente residual del tallarín fibroso. Esto puede rea-
15 lizarse en un depósito, o, preferiblemente, en una conducción situada inmediatamente después de la hilera.

El tallarín fibroso es recogido en un recipiente receptor adecuado, preferiblemente uno que permita al disolvente vaporizado separarse del mismo.

20 En operación a escala comercial, el tallarín fibroso se diluye con agua hasta lograr una consistencia adecuada, menor de aproximadamente 5%, y preferiblemente menor de aproximadamente 2% en peso, y después se hace pasar, en forma de suspensión acuosa, a través de un re-
25 finador de disco, con el fin de colocar las fibras en una

418309



forma óptima para la fabricación de papel. El refinado del tallarín fibroso separa las fibras aisladas, y puede usarse para controlar la longitud de las fibras. Generalmente es deseable hacer múltiples pasos a través del refinador. No obstante, no es esencial el refinado en disco del tallarín fibroso.

Después del refino, las fibras pueden diluirse hasta una consistencia o concentración adecuada y transformarse en papel sintético continuo, bien solas o mezcladas con fibras de celulosa normal para fabricación de papel. Alternativamente, las fibras pueden someterse a extracción del agua, ser prensadas en balas, almacenarse y enviarse a los usuarios finales.

Aunque la descripción anterior ilustra un procedimiento discontinuo, en el que la mezcla de polímero, disolvente y agua se prepara en un recipiente adecuado, también es posible preparar la mezcla en una base continua, mezclando continuamente la disolución de polímero con agua sobrecalentada en un aparato mezclador en línea, inmediatamente antes de la vaporización súbita a través de la hilera.

Puede hacerse una determinación de si el agua está presente en forma de fase discontinua o de fase continua, de la manera siguiente. Se forma la mezcla a la temperatura y presión apropiadas, y con el grado de

418309



agitación que se emplearía normalmente. Se sumergen en la mezcla líquida electrodos que constan de dos metales conductores separados por una distancia de aproximadamente 1,2 centímetros o más. Los electrodos se conectan a los polos de una pila, y el impulso generado se registra por medio de un registrador conectado en serie con los electrodos. La señal o el impulso producido es directamente proporcional a la conductancia de la mezcla. Pueden emplearse trazas de un material ionizable, tal como cloruro de sodio, en el agua, para aumentar la conductividad de la misma. Si el agua es la fase discontinua se obtiene un valor muy bajo, o cero, de conductancia, es decir aproximadamente la misma conductividad que la fase de polímero-disolvente de la mezcla.

Puede verse, por lo tanto, que en la formación de la mezcla discontinua en agua deseada, es deseable que la velocidad de agitación de la mezcla sea lo bastante elevada para mantener la conductividad de la mezcla aproximadamente en el mismo valor que la conductividad de la fase de disolución de polímero. De modo similar, para formar tales mezclas si la concentración de agua es, deseablemente, tan elevada que se favorece la formación de un sistema continuo en agua, el agua ha de añadirse a la disolución de polímero a un ritmo lo bastante gradual para mantener la conductividad de la mezcla

4 18 3 09



a aproximadamente el mismo valor que la conductividad de la fase de disolución de polímero.

En las páginas 146 y 147 del Volumen 8 de la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, Segunda edición revisada, 1965, se describen otros métodos adecuados para determinar si se obtiene una emulsión del tipo de agua en aceite o de aceite en agua.

EJEMPLO

10 El recipiente de disolución empleado en este ejemplo era un depósito con placas desviadoras, revestido interiormente de vidrio, de 3040 litros, que tenía dispuesto en posición central un agitador de 5,6 kilovatios provisto de dos agitadores de tipo turbina de 4 paletas situado sobre el mismo. La turbina inferior tenía 68,5 cm. de punta a punta, y la turbina superior tenía 48,2 cm. de punta a punta. El agitador se tuvo en funcionamiento durante todo el experimento. Se introdujeron en el depósito 228 litros de agua que contenían 20 1% en peso de polialcohol vinílico (Gelvatol de Monsanto, viscosidad 4-6 c.p. e hidrolizado en un 87,7 a 89%) con relación al peso de polietileno a emplear, y después se añadieron 45,4 kg, de polietileno de alta densidad que tenía una viscosidad intrínseca de 1,4 dl/gramo y un índice de fluidez en estado fundido de 5,5 (2200P de Mitsui). 25

418309



El recipiente se cerró herméticamente, y se añadieron 1140 litros de n-hexano. La relación en volumen de agua a hexano en la mezcla era de 1:5, y la concentración de polietileno era de 40 gramos por litro de hexano. Después, el contenido del recipiente fue calentado a 130-135°C a una presión de 8,4 kg/cm² manométricos. Después se abrió una válvula en el fondo del recipiente, y la mezcla se introdujo, a través de una conducción de 7,6 cm de una longitud de 12,7 cm, en una válvula de control Valtek de tipo angular que tenía una abertura con un diámetro de 9,5 mm y una longitud de 7 mm. Un tapón en forma de tetina situado en la abertura de la válvula formaba una corona circular con la pared de la abertura. La válvula se hizo trabajar abierta aproximadamente en una cuarta parte. La mezcla circulaba a través de la corona circular que formaba la hilera de vaporización súbita, a una velocidad de 180 gramos de polietileno por minuto. La mezcla se vaporizó súbitamente entrando en una conducción que tenía un diámetro de 2,5 cm. A una distancia de aproximadamente 15,2 cm después de la hilera, se introdujo vapor de agua de baja presión (0,7 kg/cm² manométricos) en la conducción de 2,5 cm, para arrastrar el disolvente que no había sido vaporizado anteriormente y separado del tallarín fibroso. A una distancia de aproximadamente 5,4 m de la hilera, la conducción de 2,5 cm

418309



desembocaba en un recipiente de separación de vapores, siendo eliminados los vapores desde la parte superior del recipiente. En la parte superior del recipiente de separación de vapores se introdujo agua de dilución ca-
5 liente a 85°C, a una velocidad de aproximadamente 19 litros por minuto. El agua y el tallarín fibroso cayeron al fondo del recipiente de separación de vapores, y se introdujo a una temperatura de 80-90°C y una consisten-
10 cia de aproximadamente 1% en un refinador Jones de doble disco (disco de un diámetro de 30,5 cm) equipado con placas de tipo cepillo (tipo Jones 1, 1, 1,5, +10°). Los discos se hicieron funcionar a 2117 rpm, con una separación de 0,1±0,1 mm. Las fibras se sometieron a un total de cuatro pasadas a través del refinador, siendo los
15 pasos segundo a cuarto a una temperatura del material de 40-50°C. Se añadió al depósito de material 1% en peso más de polialcohol vinílico Gelvatol 20-30 (con relación al peso de polietileno), y se dió al material una quinta pasada por el refinador, con las placas a una separación
20 de 0,254 ± 0,1 mm. Las fibras de polietileno tenían el siguiente fraccionamiento de tamaños, una vez sometidas a ensayo según la norma TAPPI T233 su 64:

418309



Tabla 1A

<u>Malla</u>	<u>Peso</u>
Retenido sobre malla de 841 micras	10,3
Retenido sobre malla de 500 micras	33,8
5 Retenido sobre malla de 230 micras	23,8
Retenido sobre malla de 101 micras	17,4
<u>Retenido sobre malla de 53 micras</u>	5,0
Pasa a través de malla de 53 micras	9,7

10 Las fibras tenían un factor de drenaje de 0,24 segundos/gramo.

Una parte de las fibras resultantes se transformó en hojas de ensayo según la norma TAPPI T-205-m-58, con prensado en húmedo modificado (28 kg/cm^2)
15 y una operación de unión por calentamiento (121°C a presión mínima). Otra parte de las fibras se mezcló en proporción 50/50 con pasta kraft de aliso blanqueada que tenía un Refinado según norma canadiense de 410 cc, y se transformó en hojas de ensayo por el mismo procedi-
20 miento. Las hojas de ensayo resultantes se sometieron a ensayo, y los resultados son los siguientes:

418309

14 NOV



Tabla 1B

Propiedad	Mezcla	
	100%	al 50%
Peso base, g/m ²	61,2	61,2
5 Densidad, g/cc	0,35	0,48
Opacidad, %	83,4	78,9
Brillo, % (Elrepho nº8)	88,9	84,4
Longitud de rotura (propio peso), m	139	2416
Absorción de energía de tracción		
10 (tenacidad) kg.cm/cm ²	0,06	34,3
Adhesión interna, Unidades Scott	14	90
Rasgado, g/hoja	6	28

15 Otra parte de las fibras de polietileno se mezcló con una pasta kraft de aliso blanqueada que tenía un Refinado según normas canadienses de 410 cc, para dar una pasta de papel que contenía 40% en peso de fibras de polietileno y 60% en peso de fibras de kraft. La mezcla resultante fue refinada por procedi-

20 miento Jordan para dar una pasta de papel que tenía un Refinado según normas canadienses de 250 cc, y se transformó en una máquina de fabricación de papel. La máquina de fabricación de papel se hizo trabajar de modo que

25 diera dos niveles de unión por calor (107° y 135°C sobre la hoja). Los papeles continuos resultantes tenían

418309



las características siguientes:

Tabla 1C

<u>Propiedad</u>	<u>Temperatura de unión por calor</u>	
	<u>107°C</u>	<u>135°C</u>
5		
Peso base, g/m ²	66,6	63,3
Espesor (determinado bajo una presión específica en un aparato específico), mm	0,132	0,11
10		
Densidad, g/cc	0,504	0,573
Rasgado, g/hoja	MD 23 XD 26	24 27
Tracción, kg/15 mm	MD 2,93 XD 1,49	3,11 1,70
15		
Alargamiento, %	MD 1,6 XD 3,5	1,7 3,8
Absorción de energía de tracción (tenacidad) kg.cm/cm ²	MD 0,019 XD 0,025	0,020 0,032
20		
Resistencia al doblado (MIT)	MD 3 XD 2	7 3
Rigidez, g/cm (Taber)	MD 1,17 XD 0,46	0,96 0,45
Adhesión interna Scott, kg.		
25		
cm/cm ² x 10 ⁻³	152	285

418309



(continúa Tabla 1C)

Propiedad	Temperatura de unión por calor		
		107°C	135°C
5 Homogeneidad de superficie, cc/min (Sheffield)	WS	328	327
	FS	352	293
Porosidad, cc/min (Sheffield)		249	278
Absorción de aceite, %		45	32
10 Acaramelado, seg.	WS	0	2,1
	FS	0	1,6
Brillo, % (Elrepho nº 8)		85,4	80,9
Opacidad, %		80,4	69,1
Coeficiente de dispersión		408	253
15 Longitud de rotura, m	MD	2931	3271
	XD	1492	1786

Nota

WS = cara de la tela metálica... FS = cara del fieltro

MD = dirección de máquina XD = dirección perpendicular a la de máquina

20 En el ejemplo anterior y en los posteriores, las propiedades de peso base, espesor, rasgado, resistencia al doblado y densidad se determinaron según la Norma TAPPI T-220. Para las hojas hechas en la máquina de fabricación de papel, el peso base se determinó por

25 Norma TAPPI T-410, el espesor según la Norma TAPPI T-411,

418309



la resistencia al rasgado según la Norma TAPPI T-410, la resistencia al doblado por medio de la Norma TAPPI T-511, y la densidad por medio de la Norma TAPPI T-426. La resistencia a la tracción, el alargamiento, la absorción de energía de tracción y la longitud de rotura por su propio peso, tanto para las hojas de prueba como para las hojas hechas en máquina, se determinaron según la Norma TAPPI T-494. La rigidez se determinó, para ambas hojas, según la Norma TAPPI T-489-70. El brillo Elrepho N° 8 se determinó, para ambas hojas, según la Norma TAPPI T-525. La homogeneidad superficial de ambas hojas se determinó por el Método de control rutinario TAPPI N° 285. La absorción de aceite se determinó, para ambas hojas, según el Método de Control rutinario TAPPI N° 26 (1966). La opacidad y el coeficiente de dispersión se determinaron, también para ambas hojas, por medio de la Norma TAPPI T-425. Otros ensayos se indican por la máquina empleada para efectuar los ensayos, que son muy conocidas en la industria papelera. El factor de drenaje, que está estrechamente correlacionado con el área superficial hidrodinámica de las fibras, y que está relacionado más estrechamente con las características de drenaje de las fibras que han de usarse en la fabricación de papel que el área superficial por adsorción de aceite, se determinó siguiendo sustancialmente el ensayo TAPPI T221



OS-63, con una ligera modificación en el método de cálculo. En pocas palabras, se pesan diez gramos aproximadamente de una muestra de fibra y se dispersan en agua. La suspensión se añade después al molde de hojas estándar y se añade agua hasta la marca. La suspensión se agita por medio de cuatro carreras completas hacia arriba y hacia abajo del agitador estándar, que después se retira. Se mide la temperatura del agua en el molde, y se pone en funcionamiento la válvula de drenaje. Se anota el tiempo entre la apertura de la válvula y el primer ruido de succión. El procedimiento se repite con sólo agua (sin fibras) en el molde de hojas, y se anotan la temperatura y el tiempo de drenaje. Después se calcula como sigue el factor de drenaje en segundos por gramo:

$$DF = \frac{[D + 0,3 (\frac{1}{V_T} - 1) (D - 4)]}{W} \dots \dots [d + 0,3 (\frac{1}{V_T} - 1) (d - 4)]$$

siendo

- 20 DF = factor de drenaje, segundos/gramo
 D = tiempo de drenaje con pasta en el molde, segundos
 d = tiempo de drenaje sin pasta en el molde, segundos
 25 V_T = viscosidad del agua a la temperatura T

418309



W = peso de fibras empleado en el ensayo,
gramos

La cantidad se multiplica por 0,3, que ha
sido determinado empíricamente para las fibras de este
5 ensayo.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1,
excepto en lo que sigue:

10 a) La concentración de polietileno era de
80 gramos/litro

b) La mezcla atravesó la hilera a la velo-
cidad de 250 gramos por minuto; y

15 c) las condiciones de refino eran como
sigue:

1) La primera pasada fue a 80-90°C, con
una separación entre placas de 0,1 mm;

2) Las pasadas segunda a sexta fueron a
40-50°C con una separación entre placas de 0,1 mm.

20 No se añadió poli(alcohol vinílico).

Las fibras resultantes tenían el siguiente
fraccionamiento o distribución de tamaños:

4 183 09



Tabla 2A

<u>Malla</u>	<u>% en peso</u>
Retenido sobre malla de 841 micras	6,4
Id. id. id. 500 micras	33,5
5 Id. id. id. 230 micras	29,2
Id. id. id. 101 micras	17,4
Id. id. id. 53 micras	6,3
Atraviesa malla de 53 micras	7,2

10 El factor de drenaje de las fibras era de 0,46 segundos/gramo.

15 Se hicieron hojas de prueba como en el Ejemplo 1, de las que un grupo contenía 100% de fibras de polietileno, y otro grupo se había preparado a partir de una mezcla 50/50 con la pasta kraft de aliso blanqueada descrita en el Ejemplo 1. Las propiedades eran las siguientes:

Tabla 2B

<u>Propiedad</u>	<u>100%</u>	<u>Mezcla de 50%</u>
Peso base, g/m ²	63,5	63,4
20 Densidad, g/cc	0,36	0,44
Opacidad, %	90,3	84,7
Brillo, % (Elrepho N° 8)	92,2	86,0
Longitud de rotura (propio peso), m	145	2036
25 TEA (absorción de energía de tracción, g.cm/cm ²)	0,06	29,8

418309



(continúa la Tabla 2B)

<u>Propiedad</u>	<u>100%</u>	<u>Mezcla de 50%</u>
Adhesión interna, Unidades Scott	25	82
Resist. al rasgado, g/hoja	3	30

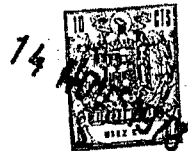
5 Una parte de las fibras se mezcló con la pasta kraft de aliso blanqueada descrita en el Ejemplo 1 (40% en peso de fibras de polietileno, 60% en peso de kraft), y se transformaron en papel continuo sobre una máquina de fabricación de papel, a dos niveles de unión

10 por calor como en el Ejemplo 1. Las propiedades del papel continuo resultante eran las siguientes:

Tabla 2C

<u>Propiedad</u>		<u>Temperatura de unión por calentamiento</u>	
		<u>107°C</u>	<u>135°C</u>
15	Peso base, g/m ²	66,6	63,3
	Espesor, mm	0,132	0,11
	Densidad, g/cc	0,504	0,573
20	Resist. al rasgado, g/hoja	MD 23 XD 26	24 27
	Res. a la tracción, kg/15 mm	MD 2,93 XD 1,49	3,11 1,70
	Alargamiento, %	MD 1,6 XD 3,5	1,7 3,8
25			

418309



(continúa Tabla 2C)

Propiedad		Temperatura de unión por calentamiento	
		107°C	135°C
5	TEA, kg.cm/cm ²	MD 0,019	0,020
		XD 0,025	0,032
	Resist. al doblado (MIT)	MD 3	7
		XD 2	3
10	Rigidez, g/cm (Taber)	MD 1,17	0,96
		XD 0,46	0,45
	Adhesión interna Scott, kg.cm/cm ² x 10 ⁻³	152	285
15	Homogeneidad superficial, cc/min (Sheffield)	WS 328	327
		FS 352	293
	Porosidad, cc/min (Sheffield)	249	278
	Absorción de aceite, %	45	32
20	Acaramelado, seg.	WS 0	2,1
		FS 0	1,6
	Brillo (Elrepho nº 8)	85,4	80,9
	Opacidad, %	80,4	69,1
	Longitud de rotura, m	MD 3155	3714
		XD 1553	1900

418309



Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en lo que sigue:

- a) La concentración de polietileno era de 5 80 gramos/litro
- b) La mezcla atravesó la hilera a 150 gramos por minuto, y
- c) Las condiciones de refinado fueron las siguientes:
 - 10 1) La primera pasada fue a 80-90°C con una separación entre placas de $0,05 \pm 0,1$ mm;
 - 2) Las pasadas segunda a sexta se hicieron a 20°C con una separación entre placas de $0,05 \pm 0,1$ mm. No se añadió poli(alcohol vinílico) adicional.
- 15 Las fibras resultantes tenían la siguiente distribución de tamaños:

Tabla 3A

	<u>Malla</u>	<u>% en peso</u>
20	Retenido sobre malla de 841 micras	2,3
	Id. id. id. 500 micras	21,2
	Id. id. id. 230 micras	32,7
	Id. id. id. 101 micras	26,2
	Id. id. id. 53 micras	9,0
25	Atraviesa malla de 53 micras	8,6

418309



El factor de drenaje de las fibras era de 1,10 segundos/gramo.

Se prepararon hojas de prueba como en el Ejemplo 1, de las que un grupo contenía 100% de fibras de polietileno y otro grupo se preparó con una mezcla 50/50 con la pasta kraft de aliso blanqueada descrita en el ejemplo 1. Las propiedades eran las siguientes:

Tabla 3B

Propiedad	100%	Mezcla 50/50
Peso base, g/m ²	62,2	62,3
Densidad, g/cc	0,41	0,50
Opacidad, %	93,7	88,2
Brillo, % (Elrepho nº 8)	93,7	88,4
Longitud de rotura, m	305	2534
TEA, g.cm/cm ²	2,4	47,6
Adhesión interior, Unidades Scott	20	82
Rasgado, g/hoja	5	29

Una parte de las fibras se mezcló con la pasta kraft de aliso blanqueada descrita en el Ejemplo 1 (40% en peso de fibras de polietileno, 60% en peso de kraft) y se transformó en un papel continuo en una máquina de fabricación de papel, a dos niveles de unión por calentamiento, como en el Ejemplo 1. Las propiedades

418309



del papel continuo resultante eran las siguientes:

Tabla 3C

		Temperatura de unión por calentamiento	
		107°C	135°C
5	<u>Propiedad</u>		
	Peso base, g/m ²	60,3	59,9
	Espesor, mm	0,130	0,118
	Densidad, g/cc	0,461	0,504
10	Rasgado, g/hoja	MD 31	31
		XD 33	36
	Tracción, kg/15 mm.	MD 2,85	3,65
		XD 1,39	1,80
	Alargamiento, %	MD 1,6	1,7
15		XD 3,8	3,5
	TEA, kg.cm/cm ²	MD 0,019	0,025
		XD 0,027	0,034
	Res. al doblado (MIT)	MD 5	12
		XD 2	7
20	Rigidez, g/cm (Taber)	MD 1,2	1,1
		XD 0,51	0,56
	Adhesión interna Scott, kg.cm/cm ² x 10 ⁻³	147	466
	Homogeneidad superficial, cc/min (Sheffield)	WS 329	363
25			

418309



(continúa Tabla 3C)

<u>Propiedad</u>	<u>Temperatura de unión por calentamiento</u>		
	<u>107°C</u>	<u>135°C</u>	
5	FS	325	346
Porosidad, cc/min (Sheffield)		265	400
Absorción de aceite, %		53	35
Acaramelado, seg.	WS	0	14,6
	FS	0	16,9
10		87,4	79,5
Brillo, % (Elrepho N° 8)		85,9	65,4
Opacidad, %			
Longitud de rotura, m	MD	3152	4068
	XD	1543	2108

15

Ejemplo 4

En este ejemplo, el recipiente empleado para preparar la mezcla para vaporización instantánea era un reactor Benco Modelo 575 de 3,8 litros, equipado con camisa para vapor de agua de $10,5 \text{ kg/cm}^2$, una entrada y una salida de nitrógeno, y un eje agitador movido por aire situado en posición central con un cierre estanco mecánico. Una turbina de 6 paletas inclinadas, de un diámetro de 10,2 cm (Bench Scale Equipment Co.) estaba colocada aproximadamente a 12,7 cm del fondo del recipiente, sobre el eje, y se colocó un impulsor de alta

20

25

418309



cizalla a aproximadamente 9 cm. por debajo de la turbina. El recipiente estaba provisto de cuatro placas desviadoras verticales equidistantes entre sí. El recipiente estaba equipado con un electrodo que constaba de una pieza
5 de alambre metálico introducida por un extremo de un fragmento corto de tubo de vidrio, extremo que hacía un cierre hermético con el alambre. El otro extremo del alambre se hizo pasar a través de un trozo de tubo de acero inoxidable de 30,5 cm (diámetro exterior de 6,3 cm), y
10 el tubo de vidrio y el tubo metálico se empalmaron por medio de un empalme Swagelok. El electrodo estaba colocado en el recipiente de modo que el alambre estaba por encima del agua de la mezcla descrita más adelante. El alambre estaba unido a un cable de un ohmímetro en serie con
15 la pila. La vaina de acero inoxidable, que estaba separada del alambre por medio de un aislamiento en toda su longitud, a una distancia entre ellos de aproximadamente 15 mm, se conectó al otro polo. Se determinó que la
20 señal o impulso para agua salada sólo era de aproximadamente 140 milivoltios, mientras que la señal de n-hexano sólo era de aproximadamente 0-1,0 milivoltios. Del fondo del recipiente salía una tubería de 19 mm que tenía situada en su interior una válvula de bola, a 5 cm por debajo del fondo del recipiente. Justamente al lado de la válvula
25 de bola había una hilera. La hilera constaba de un tapón

7.11.73

418309



de latón de 104 mm de longitud, con un orificio central de 3,5 mm de diámetro perforado a su través. El tapón de la hilera estaba insertado en la tubería de 19 mm., que continuaba hasta una distancia de aproximadamente 30,5
5 cm después de la hilera, y desembocaba a la atmósfera. En el recipiente se introdujeron 500 ml de agua, 2.500 ml de n-hexano, 100 gramos de polietileno (Mitsui 2200P descrito en el Ejemplo 1), 2 gramos de polialcohol vinílico Gelvatol 20-30, y 20 gotas de una disolución acuosa
10 de cloruro de sodio al 25%. El recipiente fue cerrado herméticamente, purgado con nitrógeno, y su contenido se calentó a entre 145-150°C, con el agitador funcionando a 650 rpm. El contenido se mantuvo a 145-150°C durante aproximadamente una hora y media para asegurar una
15 disolución completa del polímero. La conductividad de la mezcla era de entre 0,4 y 1,2 milivoltios, lo que mostraba que el agua era una fase discontinua. Se abrió después la válvula de bola, y la mezcla se hizo pasar a través de la hilera, al mismo tiempo que la presión se mantenía
20 constante en el recipiente por adición de nitrógeno. El producto fibroso se recogió por choque contra un tamiz de malla metálica. Las fibras se refinaron haciéndolas pasar, a temperatura ambiente, a través de un refinador de un sólo disco Sprout Waldron, que tenía placas de
25 30,5 cm (Modelo Sprout Waldron C-29-78-B) que funcionaban

418309



7 NOV 1973

a 2.800 rpm y a una separación de placas de 0,05 mm, durante un total de cuatro pasadas.

El fraccionamiento o distribución de tamaños de las fibras resultantes era el siguiente:

5

Tabla 4A

<u>Malla</u>	<u>% en peso</u>
Retenido sobre 841 micras	2,2
Id. id. 500 micras	18,8
10 Id. id. 230 micras	35,3
Id. id. 101 micras	24,6
Id. id. 53 micras	9,5
Atraviesa 53 micras	9,6

15 El factor de drenaje de las fibras era de 4,3 segundos/gramo.

20 Se prepararon hojas de prueba como en el Ejemplo 1, de las que un grupo contenía 100% en peso de fibras de polietileno, preparándose el otro grupo a partir de una mezcla 50/50 con el kraft de aliso blanqueado descrito en el Ejemplo 1. Las propiedades eran las siguientes:

7.11.73

418309



Tabla 4B

<u>Propiedad</u>	<u>100%</u>	<u>Mezcla 50/50</u>
Peso base, g/m ²	58,6	63,3
Densidad, g/cc	0,35	0,55
5 Opacidad, %	95,3	89,5
Brillo, % (Elrepho nº 8)	95,3	88,4
TEA, g.cm/cm ²	0,009	0,06
Adhesión interna Scott, kg.cm/cm ² x 10 ⁻³	76,7	271,0
10 Rasgado, g/hoja	8,8	29,6
Tracción, kg/15 mm.	0,54	3,4
Alargamiento, %	3,4	3,7

Ejemplo 5

15 Se repitió el Ejemplo 4, excepto en que el polialcohol vínfilico se omitió en la mezcla. La conductividad de la mezcla era la misma que en el Ejemplo 4. La agitación se interrumpió brevemente para comprobar el electrodo, y la conductividad aumentó rápidamente

20 hasta aproximadamente 100 milivoltios, lo que mostraba la separación de fases. Al reanudar la agitación, la conductividad volvió rápidamente a 0,4 a 1,2 milivoltios. La mezcla se mantuvo a 140°C durante media hora, y después

25 se hizo pasar a través de la hilera bajo una presión constante de 11,5 kg/cm². Las fibras, tal como se produjeron,

418309



no pudieron refinarse ni transformarse en hojas de prueba hasta que se hubieron tratado con 1% del peso de las fibras de polialcohol vinílico Gelvatol 20-30, mezclándolo con las fibras en una suspensión acuosa. Las fibras, después del tratamiento, fueron refinadas como en el Ejemplo 4, y tenían la siguiente distribución de tamaños:

Tabla 5A

10	<u>Malla</u>	<u>% en peso</u>
	Retenido sobre 841 micras	0,8
	Id. id. 500 micras	11,7
	Id. id. 230 micras	34,1
	Id. id. 101 micras	31,4
15	Id. id. 53 micras	14,0
	Atraviesa 53 micras	8,0

Las fibras tenían un factor de drenaje de 16,5 segundos/gramo.

Se prepararon hojas de prueba según el procedimiento del Ejemplo 1, de las que un grupo se preparó a partir de 100% de fibras de polietileno y el otro a partir de una mezcla 50/50 con la pasta kraft de aliso blanqueada descrita en el Ejemplo 1. Las propiedades eran las siguientes:

418309



Tabla 5B

<u>Propiedad</u>	<u>100%</u>	<u>Mezcla 50/50</u>
Espesor, mm.	0,14	0,10
Peso base, kg/1000 m ²	59,7	59,4
5 Densidad, g/cc	0,43	0,57
Opacidad, %	94,8	39,4
Brillo, % (Elrepho n ^o 8)	94,3	89,0
TEA, kg.m/m ²	2,75	4,44
Adhesión interna, Unidades Scott	600	102
10 Rasgado, g/hoja	16,0	33,0
Tracción, kg/cm	0,56	1,91
Alargamiento, %	6,0	3,4
Longitud de rotura, m	955	3255

15

Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, empleando polipropileno que tenía una viscosidad intrínseca de 1,7 dl/g (profax 6301 de Hercules). En uno de los experimentos, la mezcla contenía 500 ml. de agua, 2.500 ml. de n-hexano, 200 gramos de polipropileno y 2 gramos de polialcohol vinílico Gelvatol 20-30. Esta mezcla se calentó a 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora antes de la vaporización súbita. Se efectuó un segundo experimento idéntico al primero, excepto en que 25 el polipropileno se empleó en una cantidad de 100 gramos.

7.11.73

418309



Un tercer experimento fue idéntico al segundo, excepto en que la temperatura de la mezcla se elevó a 175-180° antes de la vaporización súbita. En todos los casos se obtuvo un producto fibroso.

5

Ejemplo 7 y Ejemplo comparativo

Se realizaron dos experimentos con el fin de comparar los productos fibrosos preparados según esta invención (experimento nº 1) con el producto fibroso producido en condiciones equivalentes de preparación de fibras, pero empleando una mezcla de vaporización súbita en la que el agua está en la fase continua (Experimento nº 2).

En ambos experimentos se empleó un recipiente de 10 litros con camisa para vapor, que tenía una entrada y una salida de nitrógeno, un electrodo para medir la conductividad, y un eje agitador vertical en posición central con una junta de cierre mecánica. Una turbina de paletas inclinadas que bombeaba hacia arriba, de un diámetro de 10,1 cm, se colocó sobre el eje a 5,1 cm del fondo del recipiente. Dos agitadores impulsores de paletas no inclinadas, de un diámetro de 10,1 cm, se colocaron sobre el eje a 15,2 cm y a 25,4 cm, respectivamente, por encima del fondo del recipiente. Se colocaron sobre el eje una turbina de bombeo hacia abajo, de

7.11.73

418309



10,1 cm de diámetro, y una turbina de bombeo hacia abajo, de un diámetro de 7,5 cm, a una distancia por encima del fondo del recipiente de 35,5 cm y 45,6 cm, respectivamente. Tres placas desviadoras verticales estaban colocadas
5 en posiciones radiales equidistantes entre sí, extendiéndose hacia dentro desde la pared del recipiente.

Este diseño asegura que es agitada toda la mezcla, y evita que haya regiones de poca agitación, que podrían favorecer el establecimiento de una fase con-
10 tinua de agua.

Del fondo del recipiente salía una tubería de 19 mm de diámetro, que tenía una válvula de bola de 19 mm situada en su interior, a 5,1 cm por debajo del fondo del recipiente. Inmediatamente adyacente a la vál-
15 vula de bola había una hilera que constaba de un tapón de latón de una longitud de 28 mm, con un orificio en posición central de 1,78 mm de diámetro perforado a su través. El tapón de la hilera estaba insertado en una tu-
bería de 19 mm. de diámetro interior y 2,4 m de longitud,
20 que desemboca en un depósito de vaporización súbita mantenido a presión atmosférica.

Em ambos experimentos, los materiales usados para formar la mezcla para vaporización súbita eran los mismos, es decir 4.800 ml. de n-hexano, 384 g.
25 de polietileno (Hydex 5000P de Mitsui, viscosidad intrín-

418309



seca 2,0), 3.200 ml. de agua y 7,7 g. de polialcohol
vinílico Gelvatol 20-30 (hidrolizado un 88%, peso mole-
cular 10.000). No obstante, la manera de formular esta
mezcla para vaporización súbita a partir de estos mate-
5 riales fue diferente para los dos experimentos.

En el experimento nº 1 (Ejemplo de la
invención), se introdujeron primero en el recipiente
el disolvente y el polímero, después se cerró herméti-
camente el recipiente y se purgó con nitrógeno, y el
10 contenido se calentó a aproximadamente 144°C, y se man-
tuvo a esta temperatura, con el agitador girando a 1000
rpm, durante aproximadamente dos horas, para asegurar la
completa disolución del polímero. Después, el polialcohol
vinílico (PVA) se disolvió en el agua en un recipiente
15 distinto, y esta disolución se calentó a aproximadamente
144°C. Después, la disolución calentada se introdujo bajo
presión en el recipiente que contenía la disolución ca-
lentada de polímero, a una velocidad de aproximadamente
500 ml. por minuto. Esta adición lenta y gradual hizo
20 que el agua adoptara y mantuviera la fase dispersa en la
mezcla. Durante la adición del agua que contenía el PVA,
el agitador del recipiente que contenía la disolución
de polímero se mantuvo a 1000 rpm. La agitación de esta
mezcla se continuó durante 15 minutos, y después se mi-
25 dió la conductividad de la mezcla, encontrándose que

7.11.73

418309



era esencialmente de 0 milivoltios, lo que mostraba que el agua era una fase discontinua en la mezcla.

En el Experimento nº 2 (Ejemplo comparativo), la formulación de la mezcla para vaporización
5 súbita se efectuó por el procedimiento del Ejemplo 4, es decir, en el recipiente usado para el Experimento nº 1 se introdujo todo el material a temperatura ambiente, y después esta mezcla fue agitada y calentada a la misma velocidad usada en el Experimento nº 1 para causar
10 la dispersión del polímero y dispersar el agua que contenía PVA. Tras agitación a entre 110 y 140°C durante dos horas, se midió la conductividad de esta mezcla, encontrándose que era de más de 100 milivoltios, lo que mostraba que el agua era la fase continua y la disolución
15 de polímero la fase discontinua.

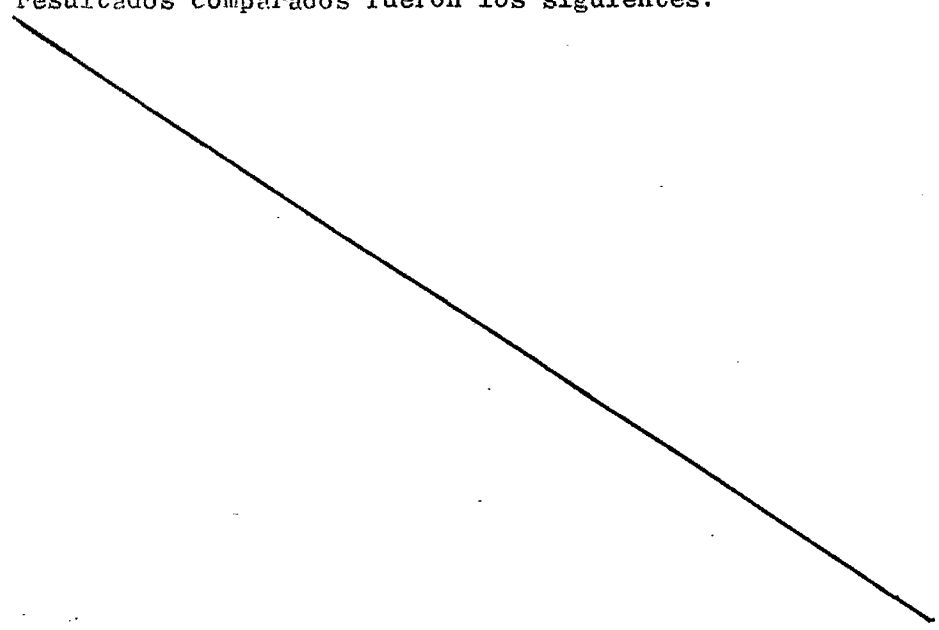
En los dos Experimentos 1 y 2, la mezcla formada como se ha descrito fue calentada después a 144°C y vaporizada súbitamente a esa temperatura y a una presión de 11,2 kg/cm² manométricos por el procedimiento
20 del Ejemplo 4, y el material vaporizado súbitamente se refinó usando el equipo descrito en el Ejemplo 4, excepto en que las placas refinadoras usadas eran Sprout Waldron Modelo P-29-76-B. El refinó se efectuó a una consistencia (concentración) en agua de aproximadamente 3%. Las
25 distancias fijadas entre las placas fueron las siguientes:

74



418309

primera pasada, 6,4 mm; segunda pasada, 0,6 mm; tercera
pasada 0,3 mm; cuarta pasada y pasadas adicionales, 0,05
mm. El material vaporizado súbitamente de cada experimen-
to se refinó de este modo hasta que el producto fibroso
5 alcanzó una longitud de fibra clasificada (CFL) de apro-
ximadamente 1,2 mm. Después se refinó en un grado adi-
cional una parte de los productos de cada experimento
por este procedimiento, para obtener un producto fibroso
que tenía una Longitud de fibra clasificada (CFL) de
10 aproximadamente 0,8 mm. Se midieron las propiedades de
estos productos fibrosos y de hojas de prueba hechas con
los mismos (como se ha descrito en el Ejemplo 1), y los
resultados comparados fueron los siguientes:



418309



Tabla 7A

PROPIEDADES DE LAS FIBRAS

<u>Propiedad</u>	<u>Productos de aproxima-</u> <u>damente 0,8 mm. de CFL</u>		<u>Productos de aproxima-</u> <u>damente 1,2 mm. de CFL</u>	
	<u>Exper. 1</u>	<u>Exper. 2</u>	<u>Exper. 1</u>	<u>Exper. 2</u>
Longitud de fibra clasifica- da (CFL), mm	0,78	0,88	1,17	1,16
Fracciones de fibras				
% sobre tamiz de malla 841 micras	1,6	0,8	14,9	6,9
% sobre tamiz de malla de 500 micras	21,0	25,4	31,6	41,3
% que pasa por tamiz de malla de 101 micras	23,0	17,8	14,2	12,2
Hilo grueso, decidrex	12,6	10,9	13,7	19,5
Area superficial, m ² /g	9,48	8,64	8,94	8,64
Factor de drenaje, seg/g.	31,6	9,2	16,2	6,7

Tabla 7B

Hojas de prueba de 100% de fibras de polietileno de CFL de aprox. 0,8 mm. Hojas de prueba de 100% de fibras de polietileno de CFL de aprox. 1,2 mm. Hojas de prueba de 50% de fibras de polietileno de CFL de aprox. 0,8 mm y 50% de fibras kraft de aliso blanqueadas Hojas de prueba de 50% de fibras de polietileno de CFL de aprox. 1,2 mm. y 50% de fibras kraft de aliso blanqueadas

<u>Propiedad</u>	<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>	<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>	<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>	<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>
Densidad, g/cc	0,484	0,407	0,416	0,381	0,604	0,549	0,539	0,518
Rasgado, g/hoja	48,0	22,4	47,2	23,2	40,8	35,2	48,8	35,2
Longitud de rotu- ra, m	1855	859	1345	758	2914	2621	2763	2504
Alargamiento, %	18,8	9,5	13,0	8,6	3,6	3,6	3,0	3,0
TEA, Kg.cm/cm ²	0,169	0,042	0,087	0,029	0,044	0,04	0,036	0,036
Adhesión interna, unidades Scott (métricas)	153	105	102	110	171	169	173	172

418309



Comparando las propiedades de las fibras y las propiedades de las hojas de prueba de los productos de fibra de los Experimentos 1 y 2 refinados hasta esencialmente la misma longitud de fibra clasificada, se ve fácilmente que los productos de fibra preparados según la invención (Experimento 1) son notablemente superiores a los preparados vaporizando súbitamente una mezcla comparable en la que el agua está en la fase continua (Experimento 2). El factor de drenaje de los productos fibrosos preparados según la invención es mucho mayor, como son también las propiedades de resistencia mecánica de las hojas de prueba hechas con estos productos de fibra. También se observó que los haces de fibras y los grumos o fragmentos de polímero estaban, en estos productos, en una concentración aceptablemente baja.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 30 de Agosto de 1972, bajo el n.º. 285.386, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

8.11.73

418309



REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento de formar fibras
poliméricas, formando primero una mezcla que contiene
agua, el polímero y un líquido orgánico capaz de disol-
ver o hinchar el polímero, y en segundo lugar vaporizan-
do súbitamente la mezcla haciéndola pasar desde una zona
de elevada presión a una zona de presión inferior, con
lo que el líquido orgánico se evapora y el polímero pre-
cipita en forma de fibras, caracterizado porque se mez-
cla el agua con el polímero y el líquido orgánico de tal
modo que el agua se dispersa en forma de gotitas en una
fase continua que comprende el polímero y el líquido or-
gánico.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 1ª, caracterizado porque el polímero es disuelto en
el disolvente y el agua es dispersada en la disolución.

25 3ª.- Un procedimiento según las reivin-
dicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por incluir agua en la
mezcla en una cantidad menor de 30% en volumen con relación

8.11.73

- 55 -

418309



a la mezcla.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por incluir agua en la mezcla en una cantidad de 30% o más del volumen de la mezcla, y suficiente para que el agua pueda formar la fase continua, y por agitar una disolución del polímero en el líquido orgánico mientras se añade el agua a la disolución lentamente.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incluir además en la mezcla un agente al menos parcialmente soluble en agua y que es dispersante de las fibras que han de formarse, en una cantidad de aproximadamente 0,1% a 15% del peso del polímero.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el agente dispersante es predominantemente hidrófilo.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el agente dispersante es poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis mayor de aproximadamente 77%, y que tiene una viscosidad, en disolución acuosa al 4% a 20°C, mayor de aproximadamente 2 centipoises.

8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por-

8.11.73

- 56 -



418309

que dicho polímero es un polímero al menos parcialmente cristalino, y está presente en una cantidad de entre aproximadamente 2% y 30% del peso de disolvente más polímero.

5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque dicho polímero es una poliolefina.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque dicha poliolefina es un polietileno o un polipropileno que tiene una viscosidad intrínseca mayor de aproximadamente 0,7 dl/gramo, y está presente en una cantidad de entre aproximadamente 5% y 15% del peso del disolvente.

15 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente tiene un punto de ebullición, a la presión de la zona de inferior presión, que es inferior al intervalo de fusión del polímero.

20 12ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9ª y 10ª, caracterizado porque la mezcla se calienta a entre aproximadamente 120°C y 160°C.

25 13ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por vaporizar súbitamente la mezcla en la segunda operación, a una temperatura superior a la temperatura de disolu-

8.11.73

- 57 -

Re

418309

74



que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14 NOV. 1973

P. A. Alberto de Elzaburu
Per Pedem *Arle*

8.11.73

BPD/.

- 59 -

Arle