

CASE 19/73

Int Cl. D21H 5/20

Int. Cl. D21H 5/00



431/30

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PULPA MICROFIBROSA APTA PARA LA FABRICACION DE PAPEL SINTETICO", a favor de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R., S.p.A., residente en 33, Via Grazioli MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de pulpa con estructura microfibrrosa apta para su empleo en la fabricación de papel sintético.

5. En lo sucesivo y con el fin de abreviar la pulpa se denominará pulpa microfibrrosa.

10. Sabido es que en la fabricación del papel convencional se utiliza pulpa de celulosa. El aumento del consumo del papel, que crece excepcionalmente, y el agotamiento mundial de los recursos forestales, justifica la preocupación de que la pulpa de celulosa



pueda ser pronto insuficiente para cubrir las exigencias.

5. Por este motivo se ha propuesto fabricar papel a partir de compuestos poliméricos sintéticos. Con esta finalidad se han desarrollado una serie de procedimientos para obtener materias sintéticas a las que se ha denominado papel sintético debido a su similitud al papel tanto en el aspecto como en su comportamiento en la impresión.

10. Una de las técnicas mejor conocidas es la fabricación de papeles sintéticos a partir de película o, mas simplemente, de papel plástico.

15. Según esta técnica se convierte en película un polímero, que se elige normalmente entre el polietileno de elevada densidad y el poliestireno y luego se estira, por lo general, en dos direcciones ortogonales.

Para que la película sea similar al papel de pasta de celulosa y apta para el mismo empleo, se somete el polímero de partida o la película estirada biaxialmente a tratamientos especiales.

20. Mas concretamente, el polímero puede mezclarse, antes de la extrusión, con rellenos y, sobre todo, con pigmentos tales como el dióxido de titanio, dióxido de silicón y carbonato cálcico y puede combinarse con agentes intumescentes.

25. El papel plástico obtenido de película pigmentada se encuentra entre los mas simples y el menos costoso pero adolece de ciertos inconvenientes inapreciables, tales como la formación de zonas internas de debilitamiento debido a la insatisfactoria homogeneización del



- pigmento, menor orientación biaxial de la película, insatisfactorios valores de opacidad, insatisfactorias propiedades de recepción de la tinta y aptitud frente a la impresión, formación de cargas electrostáticas durante la elaboración. Por lo general se obtienen mejores resultados con respecto a la opacidad e impresión mezclando el polímero, antes de la extrusión, con agentes intumescentes que crean microporos distribuidos por todo el espesor del papel plástico.
- 5.
10. La estructura porosa confiere al papel plástico propiedades altamente similares a las del papel de pulpa de celulosa pero reduce considerablemente sus propiedades mecánicas.
15. La película de estirado biaxial puede hacerse que sea similar al papel mediante tratamientos superficiales apropiados (paperización) de tipo mecánico o químico o bien revistiendo ambas caras con sustancias adhesivas que contengan agentes opacificantes.
20. Sin embargo, los productos resultantes no son homogéneos en cuanto al espesor, o sea, comprenden capas de distintos materiales cada una de las cuales imparte al producto propiedades específicas, dependiendo las propiedades mecánicas de la capa intermedia, y las propiedades ópticas y la aptitud para la impresión de las capas superficiales. Esto hace que sea más difícil y delicado cualquier tratamiento al que deba someterse el papel plástico y en particular la impresión.
25. Sin embargo, en comparación con el papel de celulosa, el papel plástico derivado del tratamiento del



polímero y del tratamiento superficial de la película estirada biaxialmente presenta, por lo general, propiedades mejoradas con respecto al agua y los reactivos químicos, la resistencia a la tracción, la estabilidad dimensional y la capacidad de enrollamiento.

5.

Entre los inconvenientes, además de los antes indicados, pueden mencionarse una baja resistencia al desgarro, reducida facultad de plegado debido a la impermeabilidad al aire y un elevado costo de fabricación.

10.

Estos inconvenientes hacen que el papel plástico se utilice únicamente para fines especiales, sobre todo para usos en los que es ventajosa la resistencia contra el arrugado y el agua y justifica los elevados costos; especialmente carteles, rótulos plegables y folletos publicitarios.

15.

Otra técnica conocida estriba en la fabricación de papel sintético a partir de filamentos continuos o, mas simplemente, papel "spun bonded".

20.

Este artículo está constituido por un fieltro de filamentos continuos cuyas fibras individuales se encolan en varios puntos y se disponen uniformemente en todas las direcciones.

25.

Para fabricar el papel "spun bonded" se extruye el polímero fundido a través de los orificios de una hilera de forma similar a los procedimientos convencionales para la fabricación de fibras sintéticas.

Se estira continuamente el hilo y luego se extiende sobre una banda en donde se somete a un trata-



- miento térmico para que el papel resultante obtenga el grado deseado de compacidad. Luego el papel "spun bonded" puede revestirse con una laca apropiada que mejore su propiedad frente a la impresión. La ventaja importante del papel "spun bonded" consiste en que este papel se obtiene siguiendo un procedimiento continuo con una elevada velocidad de producción. El papel "spun bonded" tiene un aspecto muy parecido a un tejido sin tejer y, por consiguiente, debe someterse a una serie de tratamientos engorrosos para conferirle un aspecto similar al papel de celulosa.
- 5.
- 10.

El coste de fabricación del papel "spun bonded" es muy elevado de modo que éste se utiliza también únicamente para fines especiales como es el papel de pared, rótulos y cubiertas de libros.

15.

- Otra técnica conocida es la fabricación de papel sintético a partir de fibras cortadas. Este método se lleva a cabo mediante un procedimiento en seco o en húmedo. Con el método en seco las fibras cortadas y preparadas convencionalmente a partir del polímero, unos pocos milímetros o unos pocos centímetros de longitud, se dispersan, por ejemplo, mediante un sistema aerodinámico. Las fibras separadas resultantes se soplan mediante una corriente de gas contra una superficie formadora de papel para constituir una especie de fieltro formado por fibras entrelazadas de modo diverso.
- 20.
- 25.

El material resultante es de baja resistencia a la tracción lo que hace necesario una adhesión parcial de las fibras individuales en sus puntos de interconexión



y entrelazado mediante fusión entre sí. Para mejorar la adhesión se recurre también a sustancias adhesivas, que pueden, por ejemplo pulverizarse, como el latex, sobre el artículo final o entrelazarse con las fibras cortadas en calidad de fibras ligantes fusibles durante el tratamiento térmico final.

5. Sin embargo, este procedimiento escasamente utilizado por la dificultad de obtener espesores uniformes y por las deficientes propiedades del papel del producto final con respecto al aspecto y a las propiedades mecánicas.

10. Con el método en húmedo las fibras cortadas se suspenden inicialmente en agua y a continuación se abren y dispersan por medio de la propia agua. Se procede luego como en la preparación del papel de celulosa a partir de suspensiones de celulosa.

15. Este método se distingue por una elevada velocidad de producción y por la uniformidad del espesor del producto resultante, pero adolece todavía numerosos inconvenientes.

20. Mas concretamente, las fibras cortadas, o sea haces de 10^3 hasta 10^6 de fibras interconectadas, deben abrirse y fibrilarse. Esto requiere, normalmente, un régimen de turbulencia. Por el contrario, el transporte de la suspensión del material se efectúa, ventajosamente mediante una corriente laminar.

25. Debido a que estas exigencias no son prácticamente realizables, el procedimiento debe llevarse a cabo con una baja densidad de material, o sea, un reducido número



de fibras por unidad de volumen de agua, con el fin de evitar la nueva formación de haces que afecten adversamente la calidad del producto final.

Otros inconvenientes se derivan del hecho que

5. las fibras de celulosa y las fibras cortadas son tan radicalmente distintas que estas últimas no pueden elaborarse prácticamente con los equipos existentes en las fábricas de elaboración de papel de pulpa de celulosa.

Mas concretamente, las fibras de celulosa convencionales poseen las propiedades fundamentales necesarias para fabricar láminas de papel, o sea, son facilmente dispersables en agua de forma uniforme, son de longitud suficiente, generalmente de 3 a 6 mm, siendo esta longitud uniforme de modo que las hojas resultantes tienen una

10. resistencia satisfactoria y pueden, además, fibrilarse y formar ligantes de hidrógeno.

15.

Por el contrario, las fibras sintéticas no poseen ninguna de estas propiedades.

La longitud de las fibras sintéticas cortadas

20. excede, por lo general, de 6 mm y dichas fibras dificilmente presentan una longitud sustancialmente uniforme y, con frecuencia, se funden entre sí por sus extremos.

Por último, debido a que los haces que se derivan de cortar filamentos continuos generalmente utilizados

25. en el campo textil, las fibras que los componen normalmente se rizan. Todo esto crea notables inconvenientes por cuanto que las fibras en estas condiciones tienden a unirse entre sí y forman enredos y nudos en la hoja acabada.



Las fibras sintéticas son de difícil suspensión en agua, en forma uniforme, debido a sus propiedades impermeable, por lo que el medio de suspensión debe mezclarse con un agente tensioactivo.

5. Debido a que las fibras sintéticas difícilmente pueden fibrilarse deben omitirse necesariamente ciertas etapas del procedimiento de fabricación del papel de celulosa, mas concretamente la etapa de plegado ya que ello degrada la fibra.
10. Otros inconvenientes se derivan del hecho de que en los equipos convencionales de fabricación de papel las fibras sintéticas tienden, debido a sus propiedades antes expuestas, a entrelazarse y formar acumulaciones y obstrucciones.
15. Por este motivo el procedimiento en húmedo difícilmente puede llevarse a cabo con equipos convencionales de fabricar papel para elaborar pulpa de celulosa.

Las propiedades del papel obtenido de fibras mediante el procedimiento en húmedo no son totalmente satisfactorias, mas particularmente con respecto a la resistencia a la tracción.
20. Por todas estas razones, si bien el procedimiento en húmedo es, en teoría, de interés considerable, no puede utilizarse ampliamente en el campo del papel, y se ha utilizado para la fabricación de tejidos sin tejer empleados sobre todo en el campo textil, como por ejemplo productos desechables (pañuelos, servilletas, prendas desechables, lencería), soportes para impregnación
- 25.



y revestimiento, fieltros y similares.

Recientemente se ha dedicado mucho esfuerzo al desarrollo de microfibras sintéticas, representando pulpas químicas de facil empleo en pulpas de papel como un

5. sustituto generalmente parcial de la pulpa de celulosa.

Se han desarrollado procedimientos que se basan esencialmente en disolver bajo presión compuestos poliméricos, generalmente del tipo de la poliolefina, en un disolvente orgánico y pulverizar la solución resultante a través de

10. una tobera en un medio mantenido bajo condiciones de temperatura y de presión tales que se evapore el disolvente. De este modo se obtiene una pulpa sintética que puede mezclarse con pulpa de celulosa para la fabricación de papel.

15. Una de las ventajas de esta técnica estriba en que no se altera el ciclo de producción de papel por cuanto que la mezcla de pulpa de celulosa y pulpa sintética no implica cambios sustanciales en la línea de fabricación de papel.

20. El procedimiento para la producción de pulpas sintéticas microfibrosas, tal como se ha descrito anteriormente, adolece empero de inconvenientes no despreciables.

25. En primer lugar el costo es muy elevado debido a la limitada posibilidad de elegir un disolvente apropiado, y por la gran cantidad de disolvente que se utiliza, y, por tanto, las engorrosas etapas de recuperación y el cuidado que se requiere en las diversas etapas de elaboración. Sin embargo, el inconveniente principal reside, sobre todo, en el hecho de que el empleo de pulpas micro-



- fibrosas preparadas con este procedimiento no resulta en modo alguno sencillo en la fabricación de papel. Por este motivo, por ejemplo, las pulpas sintéticas obtenidas utilizando un disolvente orgánico no pueden sustituir totalmente
5. la pulpa de celulosa, pero se utilizan siempre en mezcla con ésta, normalmente en proporciones muy reducidas. Todo esto es probablemente imputable al hecho de que las microfibras que componen la pulpa sintética obtenida cuando se utiliza un disolvente orgánico no poseen
10. propiedades hidrofílicas y, por consiguiente, difícilmente pueden suspenderse en agua, son de reducida homogeneidad y tienen una estructura muy distinta de la microfibras de celulosa, por lo que, en definitiva, son poco compatibles con ésta. Por último, el producto obtenido mediante pulverización adopta frecuentemente forma
15. de una masa fibrosa de estructura continua que no puede disgregarse con medios convencionales para formar microfibras elementales y es altamente humectada por el disolvente, siendo por tanto sus propiedades tales que no
20. puede convertirse en láminas siguiendo las técnicas convencionales de fabricación de papel.

- Se han propuesto otros procedimientos que se basan esencialmente en la preparación inicial de emulsiones acuosas de soluciones de compuestos poliméricos que son cristalinos a elevada temperatura y presión y la ulterior pulverización de dichas emulsiones en un medio a presión y temperatura inferiores.
- 25.

De este modo se obtienen microfibras cristalinas que presentan, por consiguiente, un elevado grado de



orientación molecular y gran fibrilación.

5. En comparación con los productos obtenidos con el empleo de un disolvente orgánico, estas microfibras se distinguen por una considerable mejora de su capacidad para suspender en agua, compatibilidad con la pulpa de celulosa y posibilidad de empleo en el campo del papel mediante técnicas convencionales.

10. Por consiguiente, se considera que una condición altamente importante para el empleo de pulpas de microfibras sintéticas en el campo de fabricación de papel consiste en proporcionar fibras de un grado de orientación muy elevado. Sin embargo, esta última técnica adolece también de inconvenientes no despreciables. Mas concretamente la pulverización no proporciona directamente las microfibras elementales, tal como se requiere para el empleo en el campo de la fabricación de papel, sino que proporciona un agregado fibroso que no puede utilizarse directamente en la preparación del papel
15. sin llevarse a cabo la disgregación para obtener sus microfibras elementales; sin embargo, para esta finalidad, son necesarias operaciones mecánicas engorrosas de difícil realización.

20. Por otra parte, estas pulpas microfibrosas, si bien proporcionan mejores resultados en el campo del papel que las pulpas microfibrosas obtenidas con el empleo de un disolvente orgánico se utilizan, para tal fin, únicamente en mezcla con pulpa celulósica que constituye todavía, en cualquier caso, el componente presente en mayor proporción en la mezcla.
- 25.



Por último, las hojas de papel obtenidas utilizando solo pulpa sintética, preparada mediante emulsión acuosa sin adición alguna de pulpa celulósica, son de una consistencia muy reducida y para su empleo requieren

5. tratamientos adicionales que convierten en engorroso el procedimiento.

Como contrapartida de los procedimientos antes expuestos, el invento tiene como objeto principal la preparación de una pulpa microfibrosa sintética para la

10. fabricación de papel exenta de los inconvenientes antes descritos y que cuyas propiedades se aproximan mucho a las que presenta la pulpa de celulosa.

Otro objeto del invento consiste en proporcionar un procedimiento para la obtención de una pulpa microfibrosa sintética apta para sustituir total o parcialmente

15. la pulpa de celulosa para la fabricación de papel.

Así pues, el invento proporciona un procedimiento para la preparación de una pulpa microfibrosa apta para ser utilizada en la fabricación de papel sintético mediante

20. la formación de una emulsión acuosa de una solución de un producto de polimerización sintético en un disolvente orgánico relativamente volátil y la pulverización de dicha emulsión en una zona en donde se evapora de la pulverización el agua y el disolvente orgánico, cuyo

25. procedimiento se caracteriza porque:

- (a) dicho producto de polimerización está constituido por, a lo menos, un polímero que tiene un peso molecular comprendido entre 10^3 y 10^6 elegido entre homopolímeros olefínicos, copolímeros de olefinas



y copolímeros de, por lo menos, un monómero olefínico con, por lo menos, otro monómero copolimerizable con éste,

5. (b) se calienta dicha emulsión antes de pulverizarla a una temperatura por encima del punto de fusión de dicho producto de polimerización,

(c) se pulveriza la emulsión caliente en dicha zona en forma de un chorro tubular,

10. (d) se inyecta una corriente de gas inerte en la cavidad del chorro tubular sustancialmente coaxial con éste para pulverizar el chorro en sentido transversal a su longitud.

15. La corriente de gas inerte se inyecta, de preferencia concurrentemente con el chorro tubular de emulsión en la zona de base del chorro.

20. La pulverización de la emulsión acuosa en dicha zona puede efectuarse conduciendo la emulsión hasta la zona interna del chorro en forma de una corriente tubular que circunda una corriente central independiente de gas inerte, obteniéndose así en la zona interna del chorro tubular una corriente central de gas inerte en íntimo contacto con el chorro tubular.

25. Los mejores resultados se obtienen haciendo que la emulsión fluya hacia dicha zona de base del chorro según una corriente anular concéntrica que circunde una corriente de gas inerte independiente con sección transversal circular.

Operando según las condiciones del invento, las exigencias para obtener una pulpa microfibrosa apta



para la fabricación de papel se obtienen, ventajosamente, poniendo en contacto una corriente de gas inerte que tiene en la zona interna del chorro una sección transversal circular de 0,5 a 5 mm de diámetro con una corriente tubular concéntrica de emulsión que tiene en la zona de base del chorro un área de sección transversal de 0,1 a 10mm².

5. En una realización práctica del procedimiento según el invento la emulsión se pulveriza a partir de un orificio anular y entra en contacto con la corriente de gas inerte en una posición próxima al orificio con lo que un flujo tubular de emulsión dirigido al orificio circunda la corriente de gas y de este modo se expande el chorro tubular de emulsión pulverizado por el orificio y se desintegra por la corriente de gas.
10. Operando de este modo y, de preferencia, en las condiciones descritas anteriormente se obtiene una pulpa microfibrosa que puede utilizarse directamente en la fabricación de papel con técnicas convencionales, ya sea sola o en mezcla con pulpa celulósica, sin que sea necesaria operación mecánica alguna para subdividir las microfibras que constituyen la pulpa.
15. La pulpa microfibrosa resultante se distingue por su idoneidad para suspenderse en agua, su compatibilidad con la pulpa de celulosa y por proporcionar, sola o mezclada con pulpa de celulosa, suspensiones acuosas homogéneas y estables.
20. Operando según el presente invento se obtiene una pulpa microfibrosa amorfa a partir de polímeros cristalinos o no cristalinos.

25. Operando según el presente invento se obtiene una pulpa microfibrosa amorfa a partir de polímeros cristalinos o no cristalinos.



5. Por pulpa microfibrosa amorfa se entiende una pulpa de un grado de cristalinidad medido por rayos X inferior al 50%, preferentemente inferior al 30%. Por consiguiente, las microfibras que constituyen la pulpa microfibrosa según el presente invento se distinguen por poseer un grado muy bajo de orientación.

10. Contrariamente a cuanto se conoce por el arte anterior se ha encontrado que la pulpa microfibrosa amorfa obtenida según el invento no solo presenta elevadas propiedades desde un punto de vista de fabricación de papel, sino que proporciona papeles de aspecto y propiedades mecánicas y ópticas superiores a las pulpas microfibrosas cristalinas.

15. Sin que se exponga ninguna teoría, se considera que la acción de explosión del "tubo" de emulsión a la salida del orificio, debido a la rápida evaporación del disolvente y del agua, junto con el empleo de gas inerte bajo las condiciones del procedimiento, hace que la emulsión salga por el orificio en un estado subdividido tal que
20. promueve la formación de microfibras individuales no agregadas, de una estructura y propiedades tales que las hacen compatibles con la pulpa de celulosa.

25. Cualquiera que sea el mecanismo que se utilice, el procedimiento del invento proporciona de forma simple y conveniente pulpas constituidas por microfibras no agregadas con propiedades no obtenibles con los procedimientos conocidos.

Debe hacerse constar también que el efecto del flujo gaseoso de gas inerte se muestra asimismo activo



sobre soluciones de polímero en un disolvente orgánico.

Sin embargo, a diferencia de cuando se emplean emulsiones, no se obtienen pulpas de microfibras con propiedades deseables para los fines antes indicados.

5. El producto de polimerización utilizado en el procedimiento según el invento puede ser de naturaleza cristalina o no. Los productos de polimerización preferidos son los homopolímeros de etileno, propileno y 1-buteno; los copolímeros de dos monómeros, por lo menos, elegidos entre etileno, propileno y 1-buteno; los copolímeros de uno o mas monómeros elegidos entre etileno, propileno y 1-buteno con otros monómeros copolimerizables, tales como acetato de vinilo y cloruro de vinilo. Estos polímeros y copolímeros pueden utilizarse solos o en forma de mezclas de dos o mas componentes. Los mejores resultados para los fines del invento se obtienen utilizando polipropileno cristalino y, sobre todo, polietileno de elevada densidad.
- 10.
- 15.

20. El polietileno de elevada densidad se prepara a baja presión, principalmente en forma de una solución o suspensión en un disolvente orgánico, de forma típica en presencia de trióxido de cromo o de un sistema catalítico constituido por un derivado halogenado de un metal de transición, eventualmente del tipo soportado, en combinación con un compuesto organometálico.
- 25.

El polipropileno se prepara de modo similar al polietileno de elevada densidad, pero solo en presencia de un sistema catalítico que comprende un derivado halo-



genado de un metal de transición en combinación con un compuesto organometálico (sistema de Ziegler).

- Los polímeros y copolímeros pueden prepararse introduciendo los monómeros en forma de gases o líquidos en la solución o suspensión catalítica en un disolvente orgánico, normalmente a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 35 atmósferas y a una temperatura comprendida entre 40 y 100°C bajo condiciones alejadas de la saturación del disolvente. El disolvente orgánico inerte utilizado puede ser, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y monoclorobenceno, por separado o conjuntamente.
- 5.
- 10.

- Debe hacerse constar que, según se ha encontrado, la preparación de una pulpa de papel sintética a partir de una solución, en vez de una emulsión acuosa, de un polímero ofrece dificultades que surgen de la presencia en el polímero de residuos de catalizador que afectan adversamente las propiedades de la pulpa de "papel". Por consiguiente, cuando se utilizan catalizadores del tipo Ziegler para la preparación de polímeros, o sea, catalizadores no soportados obtenidos poniendo en contacto derivados halogenados de metales de transición con compuestos organometálicos es necesaria una molesta purificación del polímero resultante. Se ha encontrado, principalmente, que las poliolefinas, a menos que sean extremadamente puras, cuando se disuelven en un disolvente orgánico producen microfibras con propiedades deficientes. Por consiguiente, estas poliolefinas deben purificarse a fondo. Se toleran vestigios de catalizador,
- 15.
- 20.
- 25.



pero entonces las propiedades de las microfibras resultantes no son de calidad superior.

5. Operando según el invento, o sea en presencia de agua, no solo se convierten los catalizadores en sustancias que no perjudican al polímero, y por tanto la pulpa microfibrosa final, sino también en sustancias útiles como rellenos inertes cuando se utilizan en la polimerización catalizadores soportados.

10. Además, la presencia de sólidos inertes suspendidos originados por el catalizador no es objetable debido a la presencia de la corriente de gas inerte que impide obstrucciones y acumulaciones.

15. Los productos de polimerización de partida, además de los productos derivados directamente de la polimerización, pueden ser también productos poliolefinicos que se encuentran en el mercado, así como desechos de las industrias de elaboración.

20. En ningún caso se mejoran sustancialmente las propiedades de la pulpa final cuando se purifican previamente los productos de partida de su contenido de catalizador.

25. Según el invento se prepara inicialmente una emulsión acuosa de una solución del producto de polimerización en un disolvente orgánico. Se prefiere preparar la emulsión de modo que presente un contenido de producto de polimerización comprendido entre el 5 y el 35% en peso, de preferencia del 7 al 15% en peso, con respecto al disolvente orgánico y un contenido de agua comprendido entre 0,2 y 2 kg, de preferencia de



0,5 a 1,5 kg por un litro de solución de dicho producto de polimerización en dicho disolvente.

- Para esta finalidad la emulsión puede prepararse inicialmente disolviendo el producto de polimerización
5. en el disolvente orgánico en las proporciones requeridas para la emulsión final y adicionando a continuación, mientras se agita, la cantidad de agua necesaria o, alternativamente, poniendo en contacto directo, mientras se agita vigorosamente, el agua, el disolvente y el
10. polímero en las proporciones finales requeridas. La emulsión que ha de pulverizarse se lleva a una temperatura superior al punto de fusión del producto de polimerización. La presión puede ser igual al valor de presión establecido en el sistema a la temperatura implicada, pero debe exceder, de preferencia, dicho valor.
- 15.

- La elección de la temperatura y de la presión en la primera zona que contiene la emulsión depende en la práctica de la temperatura y la presión en la zona en la que se pulveriza la emulsión. En cualquier caso debe producirse la rápida evaporación del disolvente y el agua
20. y, al propio tiempo, la formación de la pulpa microfibrrosa.

- La temperatura y la presión en la zona de evaporación (cámara de expansión) varían según una serie de factores (composición de la emulsión, naturaleza del
25. polímero y del disolvente y similares), pero generalmente están comprendidas entre 15 y 100°C y entre 0,5 y 1,5 atmósferas absolutas, respectivamente.

Por lo general, cuando en la zona donde se forma la pulpa microfibrrosa se encuentra a la presión atmosférica



rica y a la temperatura del ambiente (20-25°C), como es convenientemente el caso donde se utilizan los productos de polimerización antes expuestos, se mantiene en la primera zona que contiene la emulsión una temperatura

5. de 150 a 250°C y una presión de 15 a 60 atmósferas.

Para alcanzar y mantener dichas condiciones de presión en la primera zona puede emplearse cualquier generador de presión. Por ejemplo puede utilizarse un gas de presión que no reaccione con la emulsión o,

10. alternativamente, puede calentarse la emulsión en una zona cerrada hasta que se alcance la presión deseada en virtud de los vapores originados. Todavía alternativamente puede utilizarse una bomba.

Los disolventes apropiados para el producto de

15. polimerización son los disolventes orgánicos aptos de disolver uniformemente el producto sin reaccionar con éste. Mas concretamente, se utilizan de forma altamente ventajosa los disolventes orgánicos que tienen las propiedades generales siguientes:

20. a) bajo las condiciones de temperatura y de presión por encima del orificio el disolvente debe exhibir una solubilidad fuertemente reducida frente al agua y, siempre que sea posible, debe ser totalmente inmisible en agua,
25. b) bajo las condiciones de temperatura y de presión pasado el orificio (zona de expansión) el disolvente no produce una intumescencia apreciable de los productos de polimerización,
- c) dentro de los límites de temperatura de 150 a 250°C



y de presión de 15 a 60 atmósferas, el sistema binario disolvente-producto de polimerización exhibe una zona de recíproca solubilidad, por lo menos para la gama de concentraciones de polímero comprendida entre 5 y 30% en peso.

5.

Todavía mas particularmente, los disolventes preferidos pueden ser hidrocarburos aromáticos, como el benceno, el tolueno y el xileno; los hidrocarburos alifáticos como el n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, sus isómeros y sus cortes de destilación, los hidrocarburos alicíclicos como el ciclohexano y metilciclopentano, hidrocarburos clorados como el diclorometano y el cloroformo. Estos disolventes pueden utilizarse independientemente o combinados.

10.

15.

Los mejores resultados se obtienen utilizando n-heptano, metilciclopentano o una mezcla de ambos.

La emulsión puede combinarse con un agente tensoactivo, sobre todo para mejorar la estabilidad de la emulsión y contribuir también a la humectabilidad del producto microfibrroso resultante en caso de que el agente -tensoactivo se encuentre disuelto, por lo menos en parte, en dicho producto.

20.

25.

Según sean las propiedades y el estado físico que se encuentren en el momento de uso, el agente tensoactivo puede adicionarse al agua, al polímero o al disolvente o aún directamente a la emulsión antes de iniciar el calentamiento, en una cantidad de, por lo menos el 2%, pero sin exceder del 5% con respecto al peso del producto de polimerización.



Pueden utilizarse los agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos, anfotéricos y no iónicos pero, especialmente cuando la pulpa microfibrosa no debe someterse a tratamientos ulteriores o adiciones para

5. utilizarse como papel, se prefieren los agentes tensoactivos no iónicos como, por ejemplo, polioxietilensorbitan-monooleato y sorbitan-monooleato.

Sin embargo, el empleo de un agente tensoactivo no es crítico para la obtención de la pulpa microfibrosa en el procedimiento según el invento.

10.

La emulsión puede combinarse ventajosamente también con un relleno como el carbonato cálcico, talco y dióxido de titanio. El relleno presenta, normalmente, un tamaño del grado inferior a 1 micra y puede adicionarse en una cantidad que no exceda del 20% del peso del producto de polimerización. El relleno mejora la compacidad y las propiedades receptoras de impresión del papel fabricado con la pulpa microfibrosa.

15.

Según sea el empleo a que estén destinados los papeles fabricados con pulpa microfibrosa, la emulsión puede combinarse también con un colorante, un antioxidante, un agente antiestático, un retardador de la propagación de la combustión u otras sustancias conocidas en el campo del papel.

20.

25. El gas inerte puede ser un gas que no reaccione bajo las condiciones antes indicadas con la emulsión, de preferencia nitrógeno, helio o una mezcla de ambos.

Por cada litro de emulsión pulverizada se utiliza, de preferencia, de 0,1 a 1 Nm³ de gas inerte



a una presión de 20 a 200 kg/cm² y a una temperatura que es, típicamente, la temperatura del ambiente (20-25°C) pero que en caso necesario puede ser superior.

5. La pulverización de la emulsión acuosa desde la zona de elevada presión a la zona de baja presión se efectúa, ventajosamente, a través de un pequeño orificio dotado con medios que ofrezcan contacto directo de la emulsión con la corriente de gas inerte cerca del orificio y que conduzcan la emulsión a través del
10. orificio en forma de un flujo tubular que circunde coaxialmente la corriente de gas inerte.

- Los mejores resultados se obtienen con un dispositivo dotado de dos pasos circulares concéntricos, fluyendo a través del interior la corriente de gas
15. inerte, mientras que el exterior conduce el flujo de la emulsión.

- En el extremo de descarga el paso interior tiene, de preferencia, un diámetro de 0,5-5 mm y el área de la sección transversal del paso exterior está comprendida
20. entre 0,1 y 10 mm².

En los dibujos que se acompañan:

La figura 1 es una vista en sección transversal longitudinal y esquemática de una tobera para pulverizar la emulsión, y

25. La figura 2 es una vista esquemática de un sistema de pulverización que incluye la tobera de la figura 1.

En la realización representada en la figura 1 el gas inerte que penetra por el tubo 1 entra en contacto,



cerca del orificio 3, con la emulsión suministrada por el tubo 2.

5. La configuración del dispositivo es tal que la emulsión fluye entorno del tubo 1, luego entra en contacto con el gas cerca del orificio 3 y fluye a través de éste hacia la zona de expansión en forma de un "tubo" de líquido que circunda la corriente de gas inerte interior.

10. En la salida del orificio 3 hacia la zona de expansión el "tubo" de emulsión se expande por la corriente de gas y se desintegra hasta una forma finamente subdividida que origina la pulpa microfibrosa de las propiedades descritas.

15. Mas concretamente, la emulsión es forzada a desplazarse a través del orificio 3 en forma de un flujo tubular cuya área en sección transversal están comprendida entre 0,1 y 10 mm² y dicho flujo contacta directamente la corriente de gas inerte en el corto espacio existente entre el extremo libre del tubo 1
20. y el orificio 3, siendo el diámetro inicial de la corriente de gas de 0,5 a 5 mm. En la descarga del orificio 3 se expande el flujo de emulsión transversalmente a su eje por la corriente de gas con lo que el flujo adopta una configuración cónica y, por último, se esparce
25. bajo el efecto del gas expansor.

Haciendo referencia a la figura 2, la emulsión se prepara en una autoclave de acero inoxidable 4, equipada con agitador 5, tal como un tornillo-propulsor accionado magnéticamente, una vaina termométrica 6, un



manómetro y un tubo de acero de inmersión 2 que se extiende a lo largo de la pared interna hasta el fondo de la autoclave y se conecta mediante una válvula reguladora de flujo 8 con el orificio de pulverización 3.

5. Esta válvula desemboca en la cámara de expansión 12 que es del tipo ciclónico.

La autoclave puede calentarse por inmersión en un baño 9 calentado por medio de resistencias eléctricas 10. El gas inerte se suministra al tubo 1 y su flujo es controlado por una válvula 11.

10.

Cuando se ha preparado y calentado la emulsión las válvulas de control de flujo 8 y 11 se abren simultáneamente y el "tubo" de emulsión que sale por el orificio 3 "estalla" en la cámara de expansión 12.

En esta cámara se pulveriza la emulsión en un estado finamente subdividido como resultado de la rápida evaporación del disolvente y el agua y por la corriente central de gas inerte. De este modo se forma la pulpa microfibrosa, con las propiedades antes expuestas, que se separa en el fondo 13 de la cámara de expansión, por cuya parte superior 14 sale nitrógeno junto con el disolvente y vapores de agua.

15.

20.

Una mirilla 15 sirve para controlar visualmente la pulverización.

El invento se ilustrará con mayor detalle en los ejemplos siguientes.

25.

EJEMPLO 1

La prueba se llevó a cabo utilizando, de conformidad con la figura 2, una autoclave de acero inoxidable



- de 5 litros, probada a una presión de 300 atmósferas, equipada con un agitador de tornillo propulsor (600 revoluciones por minuto) accionado por un manguito magnético, una vaina para el termómetro, un manómetro y un tubo de acero en forma de "L" de inmersión y 8 mm de diámetro que se extiende a lo largo de la pared interna hasta el fondo de la autoclave. La tobera de pulverización, tal como se ha descrito con referencia a las figuras 1 y 2, se conectó con el tubo de inmersión y en la línea de alimentación del nitrógeno por dos válvulas de aguja con orificio de 3/8", que se abren simultáneamente para la pulverización.
- 5.
- 10.

- El tamaño de la tobera fue el siguiente: diámetro de la sección central de flujo de nitrógeno 2 mm y el área en sección transversal disponible para el flujo tubular de la emulsión 1,9 mm².
- 15.

- Se calentó la autoclave por medio de resistencias eléctricas dispuestas en un baño de aceite circundando la autoclave. Un control termostático ofreció una precisión del ajuste de la temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ para temperaturas hasta 300°C.
- 20.

- La autoclave se cargó con la secuencia siguiente: 1.000 g de agua desionizada, 100 g de polietileno de elevada densidad en polvo, 6 g de un copolímero de etileno-acetato de vinilo conteniendo acetato de vinilo al 40% y 1.400 g de heptano para uso industrial del tipo que se describirá mas adelante.
- 25.

El polietileno de elevada densidad utilizado fue un producto con un índice de fusión de 0,86



(ASTM-D 1238), un peso molecular medio de 29.500, una densidad de 0,96 g/cm³ y un punto de fusión de 136,2°C.

5. En calidad de copolímero de etileno-acetato de vinilo se utilizó el producto comercial distribuido bajo el nombre comercial ELVAX-40 de Du Pont.

En calidad de heptano para uso industrial se utilizó el "corte de destilación" 92-98°C (ASTM-D 835) con una densidad de 0,71 g/cc y la composición siguiente:

10.	n-heptano	21%
	metilciclopentano	30%
	iso-octanos (aparte del 2,2,4-trimetilpentano)	14%
	3-metilhexano	14%
15.	2,2,4-trimetilpentano	8%
	1,3-cis,trans-dimetilciclopentanos	9%
	azufre	1-20 ppm.

vestigios de hidrocarburos aromáticos y diversos hidrocarburos: equilibrio hasta el 100%.

20. Además se adicionó g de polioxisorbitalmonooleato con HLB=15 distribuido bajo el nombre comercial TWEEN-80 por Atlas Chemical Industries Inc. y 2 g de sorbitan-monooleato con HLB = 4,3 distribuido bajo el nombre comercial SPAN-80 por Atlas Chemical Industries Inc.

25.

Después de cerrar apretadamente la autoclave se llevó el sistema, durante 150 minutos, a una temperatura de 193°C mediante calentamiento por la resistencia en el baño fuera de la autoclave, con lo que la presión



en el interior de la autoclave se elevó inherentemente a 22 atmósferas.

5. Después de mantener las condiciones antes expuestas durante 20 minutos se abrieron simultáneamente las válvulas que conectan la tobera al tubo de inmersión en la autoclave y el conducto de alimentación de nitrógeno mantenido a una presión de 60 atmósferas.

10. Con la acción de la presión en el interior de la autoclave fluyó la emulsión hacia la tobera y se pulverizó en la cámara de expansión mantenida a la presión atmosférica y a una temperatura de 20-25°C. El producto microfibrroso se separó en el fondo de la cámara y salió el nitrógeno por la parte superior junto con el disolvente y vapores de agua. El período de pulverización fue de 140 segundos. El consumo de nitrógeno fue de 0,18 Nm³ por cada litro de emulsión pulverizada.

15. La pulpa microfibrrosa obtenida resultó fácilmente suspendible en agua y escasamente orientada, con una cristalinidad medida por rayos X inferior al 50%. Se suspendieron en agua 30 partes en peso de la pulpa microfibrrosa resultante y se combinó con 70 partes en peso de celulosa de abedul refinada (modo HUSUMBIRCH) con un grado de refinamiento de 43° S.R. determinado con el aparato SHOPPER-RIEGLER.

20. Las hojas de papel obtenidas con esta pulpa según la técnica convencional por medio de un equipo de laboratorio del tipo RAPID-KOETHEN resultaron de aspecto muy similar a las hojas obtenidas con el mismo



equipo RAPID-KOETHEN cuando se utiliza solamente la celulosa antes expuesta.

5. El aparato RAPID-KOETHEN se construye siguiendo normas específicas para producir hojas de papel que se someten a pruebas. El aparato se describe en el libro "L'INDUSTRIA DELLA CARTA" por E. Gianni, Ed. Hoepli, Vol. I (págs. 386-392).

10. La tabla 1 que sigue resume las propiedades mecánicas y ópticas medias de las hojas preparadas en la forma antes expuesta. En la tabla 1 la resistencia al plegado se determinó siguiendo la norma TAPPI T 423 m/50 con un aparato "ARMONIC" producido por TONICLO, Milan. Las otras determinaciones se llevaron a cabo siguiendo los métodos de ATICELCA, publicados por
15. ATICELCA, Associazione Tecnica Italiana per la Cellulosa e la Carta, Milan. Para la determinación de la blancura se utilizó un aparato del tipo ELREPHO producido por ZEISS.

	<u>Tabla 1</u>	Método ATICELCA
20.	peso (g/m^2)	59,8 MC 3-68
	volumen específico aparente (cc/g)	1,15 MC 4-68
	Longitud de rotura (m)	6,670 MC 2-68
	alargamiento a la rotura (%)	4,4 MC 2-68
	resistencia al resquebrajamiento (kg/cm^2)	2,46 MC 6-68
25.	resistencia a la rotura (g)	54 MC 7-68
	blancura (ELREPHO)	87,4 MC 12-72
	opacidad (%)	74,0 MC 13-72
	resistencia al plegado (doble plegado)	691



5. Las hojas de pulpa microfibrrosa sola preparadas por separado en el equipo RAPID-KOETHEN no difieren sustancialmente en aspecto de las obtenidas a partir de la combinación que contiene el 30% en peso de pulpa microfibrrosa o de las obtenidas a partir de pulpa de celulosa.

EJEMPLO 2

10. Se cargó el aparato del ejemplo 1 con la secuencia siguiente: 1.400 g de agua desionizada, 100 g de polietileno de elevada densidad en polvo y 1.400 g de heptano para uso industrial. Todo ello del mismo tipo que en el ejemplo 1.

15. Además se adicionó 2 g de polioxietilensorbitan--monooleato y 1 g de sorbitan--monooleato, ambos del mismo tipo que los del ejemplo 1.

20. Después de cerrar apretadamente la autoclave se llevó el sistema, durante 120 minutos, a una temperatura de 193°C, con lo que la presión del interior de la autoclave se elevó, inherentemente, a 22 atmósferas.

20. Después de mantener las condiciones antes descritas durante 15 minutos se abrieron simultáneamente las válvulas que conectan la tobera con el tubo de inmersión en la autoclave y el conducto de suministro de nitrógeno mantenido a una presión de 80 atmósferas.

25. La pulverización en la cámara de expansión mantenida a la presión atmosférica se efectuó en 150 segundos. El consumo de nitrógeno fue de 0,20 Nm³ por cada litro de emulsión pulverizada.

La pulpa microfibrrosa recogida en el fondo



del ciclón resultó fácilmente suspendible en agua y escasamente orientada, siendo su cristalinidad medida por rayos X inferior al 50%.

5. Se suspendieron en agua 30 partes en peso de la pulpa microfibrosa resultante y se combinó con 70 partes en peso de celulosa de abedul refinada (modo HUSUMBIRCH) con un grado de refinamiento de 43^o S.R., determinado con el aparato de SHOPPER-RIEGLER.

10. Las hojas de papel, obtenidas con esta mezcla de pulpa de igual modo que en el ejemplo 1, resultaron de un aspecto muy similar a las hojas obtenidas utilizando únicamente celulosa, tal como se ha descrito anteriormente.

15. La tabla 2 que sigue resume las propiedades mecánicas y ópticas medias de las láminas preparadas tal como se ha expuesto anteriormente:

	<u>Tabla 2</u>	Método ATICELCA
	peso (g/m ²)	60,6 MC 3-68
20.	volumen específico aparente (cc/g)	1,19 MC 4-68
	longitud de rotura (m)	5,340 MC 2-68
	alargamiento a la rotura (%)	3,5 MC 2-68
	resistencia al resquebrajamiento (kg/cm ²)	1,97 MC 6-68
25.	resistencia a la rotura (g)	55 MC 7-68
	resistencia al plegado (doble plegado)	395 ---



En este caso todas las determinaciones se efectuaron según los métodos indicados en el ejemplo 1.

5. Se prepararon por separado láminas de pulpa microfibrosa sola y éstas no se diferenciaron sustancialmente de las obtenidas a partir de la mezcla conteniendo 30% en peso de pulpa microfibrosa o de las obtenidas a partir de pulpa de celulosa.

EJEMPLO 3

10. Se repitió fielmente la prueba del ejemplo 2, pero no se alimentó nitrógeno a la tobera de pulverización.

15. Después de cargar los componentes en la autoclave se llevó la temperatura del sistema, durante 120 minutos, a 193°C, con lo que la presión en el interior de la autoclave ascendió a 22 atmósferas.

20. Después de mantener las condiciones antes expuestas durante 15 minutos únicamente se abrió rápidamente la válvula que conecta la tobera al tubo sumergido en la autoclave, dirigiendo naturalmente la pulverización siempre en la cámara de expansión del tipo ciclónico mantenida a la presión atmosférica. El producto resultante se presentó en forma de un agregado fibroso de difícil división en microfibras elementales sin llevar a cabo dificultosas operaciones mecánicas.

25. En ningún caso presentó el producto propiedades tales que facilitaran el empleo directo para la preparación de suspensiones acuosas y, por consiguiente, hojas de papel.



EJEMPLO 4 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 2 sin cargar agua a la autoclave y sin suministrar subsiguientemente nitrógeno a la tobera de pulverización.

5. Se cargó la autoclave, en la secuencia que sigue, con 100 g de polietileno de elevada densidad en polvo, 1,400 g de heptano para uso industrial y 1 g del sorbitan-monooleato utilizado en el ejemplo 1.

10. Después de cerrar apretadamente la autoclave se llevó el sistema, mediante calentamiento durante 90 minutos, a una temperatura de 193°C.

15. Después de mantener las condiciones descritas anteriormente durante 15 minutos únicamente se abrió rápidamente la válvula que conecta la tobera con el tubo sumergido en la autoclave, dirigiéndose todavía la pulverización a la cámara de expansión del tipo ciclónico mantenida a la presión atmosférica.

20. El producto resultante adoptó forma de una masa fibrosa con estructura continua, imposible de subdividirse para obtener microfibras elementales con medios convencionales y además se hinchó con el disolvente de forma considerable. Debido a estas propiedades el producto no resultó transformable en hojas de papel con las técnicas convencionales de fabricación de papel.

25. EJEMPLO 5

Esta prueba se llevó a cabo como en los ejemplos 1 y 2, con la diferencia de que el polietileno de elevada densidad fue un producto granulado con un índice de fusión = 17,0 y una densidad de 0,96 g/cm³.



Se cargó el equipo del ejemplo 1, en la secuencia que sigue, con 1.400 g de agua desionizada, 1,0 g de polioxi-etilensorbitan-monooleato con HLB=15, 100 g del polietileno especificado y 1.400 g de heptano para uso industrial.

5.

En esta etapa se repitieron fielmente las condiciones del ejemplo 2.

Con el fin de abreviar se resumen a continuación las condiciones impuestas y las alcanzadas en la prueba:

10.

período de calentamiento	130 minutos
período de permanencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
presión alcanzada	22 atmósferas
presión de nitrógeno	80 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,13 Nm ³ /litro
	de emulsión
duración de la pulverización	130 segundos.

15.

20.

Se obtuvo una pulpa constituida por microfibras fácilmente suspendibles en agua, escasamente orientadas, con una cristalinidad medida por rayos X inferior al 50%.

25.

Se mezclaron 30 partes en peso de la pulpa microfibrrosa suspendida en agua con 70 partes en peso de celulosa de abedul refinada (modo HUSUMBIRCH) de un grado de refinamiento de 43° S.R. determinado con el aparato SHOPPER-RIEGLER.

Las hojas de papel obtenidas con esta mezcla de pulpa resultaron de aspecto muy similar a las láminas obtenidas empleando únicamente celulosa.



EJEMPLO 6

5. Esta prueba se llevó a cabo siguiendo el ejemplo precedente, pero utilizando un polietileno granulado de elevada densidad con un índice de fusión = 8,0 y una densidad de 0,96 g/cm³.

Las condiciones fueron las siguientes:

período de calentamiento	135 minutos
tiempo de resistencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
10. presión alcanzada	22 atmósferas
presión de nitrógeno	80 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,15 N m ³ /litro de emulsión
15. duración de la pulverización	140 segundos.

El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras fácilmente suspendibles en agua y escasamente orientadas, con una cristalinidad medida por rayos X inferior al 50%.

20. Las hojas de papel obtenidas con la mezcla que comprende el 70% en peso de pulpa de celulosa resultaron de aspecto muy similar a las hojas obtenidas utilizando únicamente la celulosa empleada en la mezcla de pulpa.

EJEMPLO 7

25. Esta prueba se llevó a cabo siguiendo la prueba descrita en el ejemplo 5, pero utilizando un polietileno granulado de elevada densidad con un índice de fusión = 0,4 y una densidad de 0,96 g/cm³. Las condiciones impuestas y alcanzadas fueron sustancialmente



como las del ejemplo 6 precedente.

5. El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras facilmente suspendibles en agua y escasamente orientadas, con una cristalinidad medida segun rayos X inferior al 50%. En este caso las laminas de papel obtenidas con la mezcla que comprende el 70% en peso de pulpa de celulosa resultaron de aspecto muy similar al de las hojas obtenidas utilizando unicamente la celulosa utilizada en la mezcla de pulpa.

10.

EJEMPLO 8

Esta prueba se llev6 a cabo siguiendo la prueba descrita en el ejemplo 7, pero la autoclave se carg6 tambien, adem6s del mismo tipo de polietileno de elevada densidad, con un relleno inerte constituido por di6xido de titanio.

15.

La secuencia de carga fue: 800 g de agua desionizada, 1,5 g de polioxietilensorbitan-monooleato con HLB = 15, 98g de polietileno del ejemplo 7, 2 g de TiO₂ y 1.400 g del heptano para uso industrial.

20.

Las condiciones impuestas y obtenidas fueron las siguientes:

25.

período de calentamiento	100 minutos
período de resistencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
presión alcanzada	22 atmósferas
presión de nitrógeno	50 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,15 N m ³ /litro de emulsión
período de pulverización	120 segundos.



5. El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras facilmente suspendibles en agua y escasamente orientadas. En este caso las hojas de papel obtenidas con la mezcla que comprende el 70% en peso de celulosa resultaron tambien de aspecto muy similar a las hojas obtenidas utilizando unicamente la celulosa empleada en la mezcla.

10. Una lamina de papel constituida totalmente por la pulpa microfibrosa y fundida mediante calandrado en caliente proporciono el aspecto de una pelicula de polietileno convencional con relleno de agentes opacificantes.

EJEMPLO 9

15. Se repitio fielmente el ejemplo 5, pero se cargo la autoclave con 2 g de polioxietilensorbitan-monooleato de HLB = 15 y 200 g de polietileno de elevada densidad con un indice de fusion de 17 y una densidad de 0,96 g/cm³.

20. Las condiciones impuestas y obtenidas fueron las siguientes:

período de calentamiento	140 minutos
período de resistencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
presión alcanzada	22 atmósferas
25. presión de nitrógeno	150 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,20 N m ³ /litro de emulsión
período de pulverización	160 segundos.

El producto resultante fue una pulpa constituida



por microfibras de propiedades sustancialmente idénticas a las del ejemplo 5.

EJEMPLO 10

5. Se cargó el equipo del ejemplo 1, en la secuencia que sigue, con 1.400 g de agua desionizada, 1 g del polioxietilensorbiten-monooléato utilizado en el ejemplo 1, 100 g de polipropileno isotáctico granulado con un índice de fusión = 5,6 y una densidad de 0,907, y 1,400 g de heptano para uso industrial.

10. En esta etapa se repitió fielmente la prueba del ejemplo 2.

Las condiciones impuestas y alcanzadas fueron las siguientes:

15.	período de calentamiento	120 minutos
	período de permanencia	15 minutos
	temperatura alcanzada	193°C
	presión alcanzada	22 atmósferas
	presión de nitrógeno	40 atmósferas
20.	consumo de nitrógeno	0,13 N m ³ /litro de emulsión
	período de pulverización	150 segundos.

25. El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras escasamente orientadas y fácilmente suspendibles en agua. Las microfibras resultaron mas bien rígidas en comparación con las obtenidas bajo condiciones similares a partir de polietileno de elevada densidad.

Las hojas de papel obtenidas a partir de la mezcla de pulpa que comprende el 30% en peso de pulpa



microfibrosa y el 70% en peso de celulosa del ejemplo 2 ofrecieron un aspecto similar a las hojas obtenidas utilizando únicamente la celulosa empleada en la mezcla de pulpa.

5.

EJEMPLO 11

Esta prueba se llevó a cabo siguiendo el ejemplo precedente. Sin embargo, directamente después de la introducción de propileno isotáctico y antes de añadir heptano, se introdujo en la autoclave 6 g de copolímero de etileno y acetato de vinilo conteniendo el 40% de acetato de vinilo, siendo el copolímero un producto comercial distribuido bajo el nombre de ELVAX-40 por Du Pont.

10.

15.

Las condiciones impuestas y alcanzadas, respectivamente, fueron las siguientes:

período de calentamiento	120 minutos
período de permanencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
presión alcanzada	22 atmósferas
presión de nitrógeno	50 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,12 N m ³ /litro de emulsión
período de pulverización	145 segundos.

25.

El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras escasamente orientadas y fácilmente suspendibles en agua. Estas microfibras comparadas con las obtenidas en el ejemplo precedente resultaron menos rígidas y muy similares a las obtenidas bajo condiciones similares a partir de polietileno de elevada densidad.



Las láminas de papel obtenidas a partir de la mezcla que comprende el 70% en peso de celulosa, como en el ejemplo precedente, resultaron de aspecto muy similar a las hojas obtenidas utilizando únicamente la celulosa empleada en la mezcla.

5.

EJEMPLO 12

Esta prueba se llevó a cabo de conformidad con el ejemplo 10. Sin embargo en lugar de 100 g de propileno isotáctico de índice de fusión 5,6, se adicionó 50 g de este propileno y 50 g de polietileno granulado de elevada densidad con un índice de fusión de 0,4 y una densidad de 0,96 g/cm³, del ejemplo 7.

10.

Las condiciones impuestas y alcanzadas, respectivamente, fueron las siguientes:

15.

período de calentamiento	130 minutos
período de permanencia	15 minutos
temperatura alcanzada	193°C
presión alcanzada	22 atmósferas
presión de nitrógeno	80 atmósferas
consumo de nitrógeno	0,15 N m ³ /litro de emulsión
período de pulverización	140 segundos.

20.

Como resultado se obtuvo una pulpa constituida por microfibras escasamente orientadas y facilmente suspendibles en agua.

25.

Las hojas de papel obtenidas con la técnica antes expuesta a partir de una mezcla que comprende el 70% en peso de celulosa resultaron de aspecto muy similar



a las hojas obtenidas únicamente con celulosa.

EJEMPLO 13

5. Se cargó el equipo del ejemplo 1, en la secuencia que sigue, con 800 g de agua desionizada, 1 g del polioxetilensorbitan-monooleato utilizado en el ejemplo 1, 100 g de polietileno granulado de baja densidad con un índice de fusión de 5,3, una densidad de $0,91 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión de 102°C (distribuido por S.I.R. bajo el nombre comercial SIRTENE) y 1.400 g de heptano para uso industrial.

10.

En esta etapa se repitió la prueba del ejemplo 2.

Las condiciones impuestas y alcanzadas, respectivamente, fueron las siguientes:

15.	período de calentamiento	160 minutos
	período de permanencia	15 minutos
	temperatura alcanzada	193°C
	presión alcanzada	22 atmósferas
	presión de nitrógeno	60 atmósferas
20.	consumo de nitrógeno	$0,12 \text{ N m}^3/\text{litro de emulsión}$
	período de pulverización	120 segundos.

El producto resultante fue una pulpa constituida por microfibras fácilmente suspendibles en agua.

25. Las hojas de papel obtenidas con la técnica antes expuesta, a partir de una mezcla que comprende el 70% en peso de celulosa, resultaron de aspecto similar a las hojas producidas a partir de celulosa sola, como la utilizada en la mezcla, pero



sus propiedades mecánicas no resultaron particularmente elevadas.

EJEMPLO 14

5. Se repitió la prueba del ejemplo precedente pero se utilizó 100 g de polietileno de baja densidad con un índice de fusión de 0,5, una densidad de 0,915 g/cm³ y un punto de fusión de 132°C (distribuido por S.I.R. bajo el nombre comercial SIRTENE).

10. Las condiciones impuestas y alcanzadas, respectivamente, fueron sustancialmente iguales que las del ejemplo precedente con la excepción de que el período de calentamiento fue de 150 minutos y el consumo de nitrógeno de 0,13 N m³/litro de emulsión.

15. Las hojas obtenidas con la técnica antes expuesta a partir de la mezcla constituida por el 70% en peso de celulosa resultaron de aspecto similar a las hojas obtenidas a partir de celulosa sola del mismo tipo, pero sus propiedades mecánicas no fueron particularmente elevadas.

20. EJEMPLO 15

25. Se cargó el equipo del ejemplo 1, en la secuencia que sigue, con 1.400 g de agua desionizada, 1 g del polioxietilensorbitan-monocoleato del ejemplo 1, 50 g de polipropileno isotáctico con un índice de fusión de 5,6 del ejemplo 10, 50 g de polietileno de baja densidad con un índice de fusión de 5,3 del ejemplo 13 y 1.400 g del heptano para uso industrial.

Operando como en el ejemplo 1 las condiciones impuestas y alcanzadas fueron las siguientes:



	período de calentamiento	140 minutos
	período de permanencia	15 minutos
	temperatura alcanzada	193°C
	presión alcanzada	22 atmósferas
5.	presión de nitrógeno	80 atmósferas
	consumo de nitrógeno	0,13 N m ³ /litro de emulsión
	período de pulverización	130 segundos.

10. Se obtuvo, de nuevo, una pulpa constituida por fibras escasamente orientadas y facilmente suspendibles en agua.

15. Las hojas de papel resultantes, obtenidas según la técnica anteriormente expuesta a partir de una mezcla que comprende el 70% en peso de celulosa, resultaron de aspecto similar a las hojas obtenidas con solo celulosa, pero sus propiedades mecánicas no resultaron particularmente elevadas.

EJEMPLO 16

20. Esta prueba se llevó a cabo, de modo análogo a los ejemplos precedentes que ilustran el invento, cargando el equipo del ejemplo 1 en la secuencia siguiente: 1.400 g de agua desionizada, 1 g del polioxi-
25. etilensorbitan-monocoleato del ejemplo 1, 70 g del polietileno de elevada densidad con un índice de fusión de 0,4, del ejemplo 7, 30 g del polipropileno isotáctico con índice de fusión 5,6 del ejemplo 10, 6 g de copolímero de etileno-acetato de vinilo del ejemplo 11 y 1.400 g de heptano para uso industrial.

Las condiciones impuestas y alcanzadas fueron



las siguientes:

- | | | |
|-----|--------------------------|--|
| | período de calentamiento | 140 minutos |
| | período de permanencia | 15 minutos |
| 5. | temperatura alcanzada | 193°C |
| | presión alcanzada | 22 atmósferas |
| | presión de nitrógeno | 60 atmósferas |
| | consumo de nitrógeno | 0,13 N m ³ /litro de emulsión |
| 10. | período de pulverización | 130 segundos. |
- Se obtuvo de nuevo una pulpa constituida por microfibras facilmente suspendibles en agua.

- Las hojas de papel obtenidas con la técnica anteriormente descrita, a paryir de la mezcla constituida por el 70% en peso de celulosa, resultaron muy similares en aspecto a las láminas obtenidas a partir de celulosa sola.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 31051 A/73 del 8 de Noviembre de 1973.

25. 1.- Un procedimiento para preparar una pulpa microfibrosa apta para la fabricación de papel sintético, cuyo procedimiento comprende la formación de una emulsión acuosa de una solución de un producto de polimerización sintético en un disolvente orgánico relativamente volátil y la pulverización de dicha emulsión en una zona en donde se evapora de la pulverización el

me



- agua y el disolvente orgánico, caracterizado porque:
- en una primera fase se constituye dicho producto
- de polimerización por, a lo menos, un polímero
- que tiene un peso molecular comprendido entre 10^3
5. y 10^6 elegido entre homopolímeros olefínicos,
- copolímeros de olefinas y copolímeros de, por lo
- menos, un monómero olefínico con, por lo menos,
- otro monómero copolimerizable con éste,
10. en una segunda fase se calienta dicha emulsión
- antes de pulverizarla a una temperatura por encima
- del punto de fusión de dicho producto de polimerización,
- en una tercera fase se pulveriza la emulsión caliente
15. en dicha zona en forma de un chorro tubular
- y en una última fase se inyecta una corriente
- de gas inerte en la cavidad del chorro tubular
- sustancialmente coaxial con éste para pulverizar
- el chorro en sentido transversal a su longitud.
20. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la
- reivindicación 1, caracterizado porque la emulsión
- acuosa contiene del 5 al 35% en peso de producto de
- polimerización con respecto al disolvente orgánico y
- de 0,2 a 2 kg de agua por cada litro de solución del
25. producto de polimerización en el disolvente orgánico.
- 3.- Un procedimiento, de conformidad con la
- reivindicación 1, caracterizado porque la emulsión
- acuosa contiene del 7 al 15% en peso de producto de
- polimerización con respecto al disolvente orgánico y
- de 0,5 a 1,5 kg de agua por cada litro de la solución

me



del producto de polimerización en el disolvente orgánico.

4.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque las olefinas son etileno, propileno o 1-buteno.

5. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente orgánico comprende, por lo menos, un compuesto orgánico elegido entre el benceno, tolueno, xileno; n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, sus isómeros y sus cortes de destilación; ciclohexano, metilciclopentano, diclorometano y cloroformo.

10. 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente orgánico es n-heptano, metilciclopentano o una mezcla de ambos.
15. 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la emulsión contiene también, adicionalmente, un agente tensoactivo en una proporción comprendida

20. entre el 0,2 y el 5% en peso con respecto al peso del producto de polimerización.

8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el agente tensoactivo es no iónico.

25. 9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque el agente tensoactivo es polioxietilensorbitan-monocoleato y/o sorbitan-monocoleato.

10.- Un procedimiento, de conformidad con

amE



- cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la emulsión contiene también, adicionalmente, un relleno inerte de un tamaño del grano inferior a 1 micra y una proporción que no excede del 20% en peso con respecto al peso del producto de polimerización.
5. 11.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el relleno inerte es carbonato cálcico, talco y/o dióxido de titanio.
10. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la emulsión contiene, adicionalmente, un colorante, un antioxidante, un agente antiestático y/o un retardador de la propagación de la llama.
15. 13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mantiene la emulsión, antes de la pulverización, a una temperatura comprendida entre 150 y 250°C y una presión comprendida entre 15 y 60 atmósferas, encontrándose la zona en la que se pulveriza la emulsión
20. a la presión atmosférica y a una temperatura de 20-25°C.
25. 14.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la corriente de gas inerte se inyecta concurrentemente con el chorro tubular de emulsión en la zona de base del chorro.
- 15.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la emulsión se conduce hasta la zona de base del chorro en forma de un flujo tubular que circunda una corriente central

ME



independiente del gas inerte, obteniéndose así en la zona de base del chorro tubular de emulsión una corriente central de gas inerte en contacto expansor con el chorro tubular.

5. 16.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque la emulsión se conduce hacia la zona de base del chorro en forma de un flujo tubular concéntrico que circunda la corriente de gas inerte independiente que tiene una sección transversal circular.
10. 17.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque la corriente de gas inerte presenta en la zona de base del chorro una forma en sección transversal circular con un diámetro de 0,5 a 5 mm y el flujo concéntrico de la emulsión presenta un área de sección transversal comprendida entre 0,1 y 10 mm².
15. 18.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el otro monómero copolimerizable es acetato de vinilo o cloruro de vinilo.
20. 19.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza por cada litro de emulsión pulverizada de 0,1 a 1 Nm³ de gas inerte a una presión comprendida entre 20 y 200 kg/cm².
25. 20.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas inerte se encuentra a una

ME



temperatura comprendida entre 20 y 25°C.

21.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas inerte es nitrógeno o helio o ambos.

5.

22.- Un procedimiento para preparar una pulpa microfibrosa apta para la fabricación de papel sintético.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 NOV. 1974

p.a. JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

fm.



FIG. 1

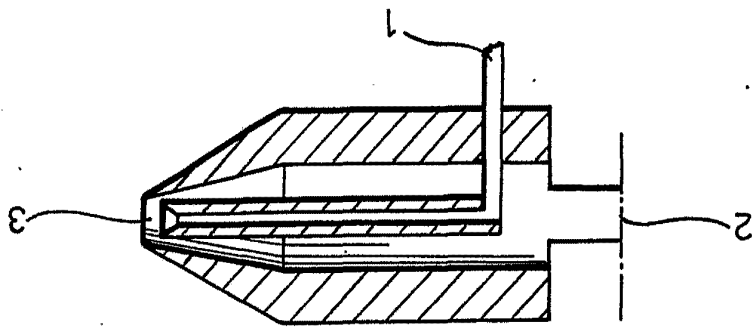
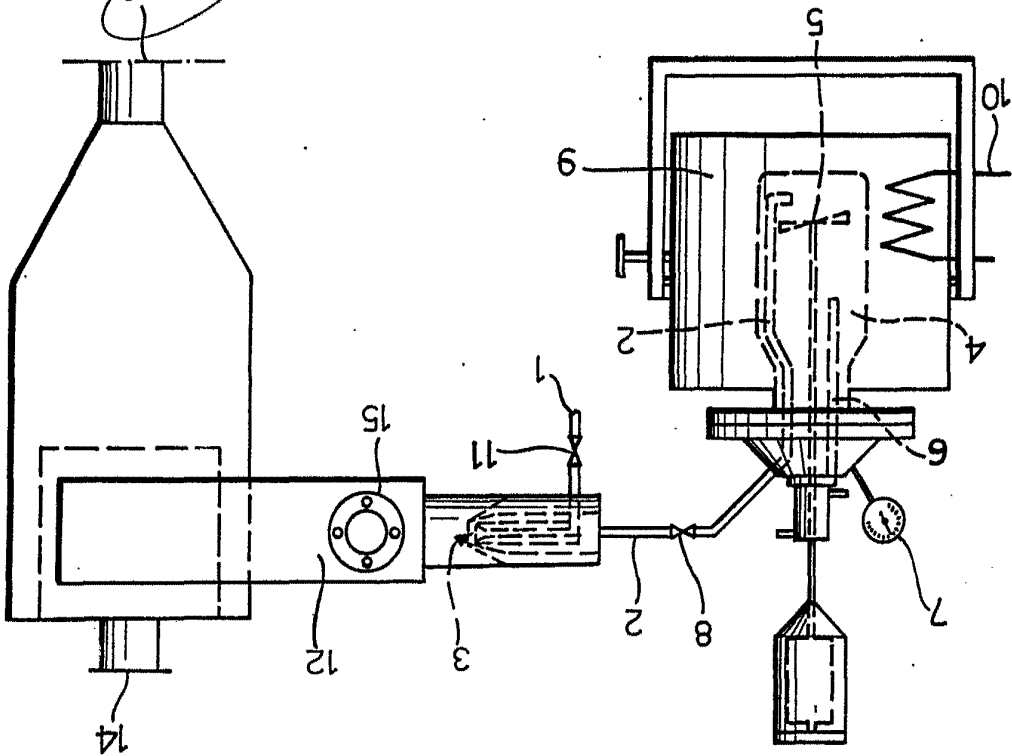


FIG. 2



Firmando: JOSÉ L. MORÁ

p. p. J. MORÁ

7 NOV 1974 13

Modificado

p. a.