

1er. CERTIFICADO DE ADICION

ICI CASE Q/P. 26.728-SPAIN.

434002

Int. Cl. B28F; D01D

Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 419.109, presentada el 26 de septiembre de 1.973, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PRODUCCION DE FIBRILAS DE UN POLIMERO TERMOPLASTICO.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención, que se relaciona con la producción de fibrilas de polímeros termoplásticos, en especial con la producción de fibrilas de polímeros cristalizables en los cuales las cadenas poliméricas están altamente orientadas, es una mejora de la Solicitud de patente española

No. 419.109.

Dicha solicitud copendiente proporciona un procedimiento para la producción de fibrilas (como más adelante se definen) de un polímero termoplástico, cuyo proceso comprende forzar una dispersión de partículas fundidas o reblandecidas termicamente del polímero, en un medio líquido que es un no disolvente para el polímero bajo las condiciones reinantes, a través de uno o más orificios (como más adelante se indicará) con lo que las partículas poliméricas se alargen en forma fibrilar.

En este contexto, el término "fibrilas" significa fibras cortas, por ejemplo, con diámetros de $< 50 \mu\text{m}$, con preferencia de $< 10 \mu\text{m}$ y relaciones de aspecto de > 20 y preferiblemente de > 100 .

El orificio u orificios empleados en este proceso, pueden ser toberas, con preferencia de sección transversal circular, o ranuras, a condición de que la dimensión más pequeña (es decir el diámetro de la tobera o el ancho de la ranura) sea lo suficientemente pequeña para generar un campo hidrodinámico que causará la deformación de las partículas en fibrilas alargadas. Generalmente, en el caso de orificios circulares, sus diámetros serán del orden de 0,2 a 2 mm, pero en el caso de una ranura, el ancho será en general del orden de 0,1 a 3 mm.

Dentro del término "ranura" se incluye un hueco entre dos superficies espaciadas sustancialmente paralelas. Por ejemplo, pueden estar separadas entre sí dos placas circulares, cara con cara, para definir un hueco o ranura estrecha. Al interior del hueco puede alimentarse una dispersión por vía de una tubería de alimentación que pasa a través del centro de

una de las placas, de modo que la dispersión sea forzada a través del hueco en una serie de trayectorias radiales. Igualmente, es posible forzar la dispersión a través de una serie de huecos o ranuras.

5 Se ha descubierto ahora una modificación del procedimiento descrito en la solicitud principal, cuya modificación consiste en forzar la dispersión a través de una ranura.

 Según la presente invención, un proceso para la producción de fibrilas de un polímero termoplástico, comprende forzar una dispersión de partículas fundidas o termo-reblandecidas del polímero en un medio líquido que es un no disolvente para el polímero bajo las condiciones reinantes, a través de una abertura alargada de tipo ranura, cuya geometría es tal que se hace que la dispersión efectúe por lo menos un cambio sustancial de dirección durante su paso a través de la misma.

10

15

 Podrá apreciarse que aunque la dispersión comprenderá partículas poliméricas solamente cuando entre en la abertura, se comprimirá una elevada proporción de fibrilas de polímero dispersadas en el medio líquido cuando salga de la abertura. Por razones de conveniencia, el término "dispersión" se utiliza aquí para hacer referencia a todas las dispersiones poliméricas en donde el polímero se encuentra en forma de partículas, fibrilas o mezclas de ambos.

20

 Preferiblemente, la geometría de la abertura es tal que la trayectoria de la dispersión cambia en unos 90° por lo menos una vez durante su paso a través de dicha abertura.

25

 La anchura de la ranura es generalmente de 0,1 a 3 mm y, preferiblemente, entre 0,5 y 2 mm, de modo que el campo dinámico de fluido requerido se genera por la fase líquida de la dispersión. En el contexto de esta Memoria, el

30

término "ancho" se utiliza para indicar el espacio entre las paredes definidoras de la ranura.

La abertura de tipo ranura necesaria puede ser proporcionada por cualquier medio adecuado, que será referido, por conveniencia, como un fibrilador.

Una forma conveniente de fibrilador comprende un par de miembros rígidos, cada uno de los cuales tiene una superficie plana, estando separadas dichas superficies, cara con cara, para definir entre las mismas una abertura similar a una ranura, estando dotado uno de dichos miembros con un conducto de alimentación que conecta con un orificio en su superficie plana para permitir la alimentación de una dispersión polimérica al área central de la abertura, estando dotada cada una de las citadas superficies, en su periferia, con medios por los cuales se puede hacer que la dispersión ejecute un cambio sustancial de dirección antes de salir de la abertura de tipo ranura.

En una forma preferida de fibrilador, las superficies que definen la ranura comprenden las superficies extremas planas de dos miembros sólidos, complementarios, generalmente cilíndricos, uno macho y otro hembra, estando dispuesto el miembro macho verticalmente dentro del miembro hembra y separado del mismo para proporcionar una abertura de tipo ranura en forma de un hueco anular escalonado, conectándose un conducto de alimentación a un orificio central en la base del miembro hembra, de modo que la dispersión pueda fluir a través del citado hueco anular escalonado.

Podrá apreciarse que durante el flujo a través del hueco anular, la dispersión efectuará un cambio sustancial de dirección a medida que pasa sobre el borde del hueco anular.

En una forma modificada del fibrilador antes descrito, la superficie exterior del miembro macho y la superficie interior del miembro hembra se pueden reducir en una serie de etapas complementarias separadas de incremento o disminución del radio, unidas por unas superficies anulares verticales adecuadas, proporcionando así un hueco anular de escalones múltiples que hará que la dispersión cambie de dirección varias veces durante su paso a través del mismo.

Según otra disposición, los citados miembros sólidos comprenden un par de placas circulares, dispuestas cara con cara, y proporcionadas con un conducto de alimentación central como antes se ha descrito, estando dotado cada placa, en su periferia, con un faldón dependiente, proporcionando así el espacio entre los faldones el componente vertical del hueco anular escalonado. Además, cada faldón puede extenderse hacia abajo en una serie de etapas anulares de radio en aumento, para proporcionar un hueco anular de escalones múltiples, como en el caso de los miembros sólidos apareados anteriormente descritos.

Según otra disposición, las placas separadas están dotadas de estrías y ranuras anulares complementarias, estando situadas las estrías de una de las placas verticalmente por encima de las ranuras de la otra, definiendo así una ranura que proporcionaría los cambios necesarios de dirección a medida que la dispersión se fuerza radialmente a través del hueco desde el tubo de alimentación central.

Podrá apreciarse que en cada una de las disposiciones, las dimensiones de las dos placas u otros miembros sólidos y la separación entre las mismas, se eligen para proporcionar una ranura del ancho deseado. Normalmente es posible disponer el ancho de la ranura de un modo tal que varíe por movimien

to relativo de los dos miembros.

5 También podrá apreciarse que en cada una de las formas anteriores de fibrilador, es necesario que los dos miembros que definen la ranura estén separados entre sí rigidamente y, con preferencia, deberá existir alguna provisión para variar su posición relativa por lo menos al objeto de proporcionar un ajuste fino con el ancho de la ranura.

10 Esto se puede conseguir por cualquier medio de situación conveniente que no impida la salida de la abertura de tipo ranura. Preferiblemente, los medios de situación se proporcionan dentro de la abertura tipo ranura en un punto antes de que la dispersión efectúe su cambio de dirección, de manera que cualquier obstrucción que pueda causar al flujo los medios de situación tendrá un efecto mínimo sobre el proceso de fibrilación. Por ejemplo, puede fijarse una varilla de situación
15 en el centro de la cara definidora de la ranura de uno de los miembros y anclarse dentro del conducto de alimentación central del otro miembro.

20 Sin embargo, en una versión preferida, los medios de situación toman la forma de dos o más varillas o espárragos de situación que pasan a través de uno de los miembros y se atornillan en agujeros cónicos existentes en el otro miembro. Preferiblemente, los espárragos están dotados de arandelas que se sujetan entre los dos miembros y, de este modo, proporcionan la separación entre los dos miembros citados. La ventaja de esta forma de construcción reside en que el ancho de la ranura se puede variar fácilmente de un modo exacto empleando arandelas que tienen espesores diferentes. Con preferencia, se proporcionan tres espárragos, dispuestos equidistantemente
25 alrededor del tubo de alimentación central.
30

El polímero termoplástico es con preferencia un polímero cristalizabile. Los polímeros particularmente adecuados son las poliolefinas y copolímeros de las mismas, en especial polietileno de alta y baja densidad y polipropileno isotáctico. Sin embargo, el presente proceso puede aplicarse también a otros termoplásticos, por ejemplo poliamidas, tales como los nylons; poliésteres, tales como tereftalato y policarbonato de polietileno; polímeros vinílicos, tales como cloruro de polivinilo, poliestireno y metacrilato de polimetilo; y polímeros fluorados, tales como politetrafluoretileno, polimonoclorofluoretileno y copolímeros de tetrafluoretileno y hexafluorpropileno. En el presente procedimiento pueden emplearse también homopolímeros, y si es adecuado, copolímeros de tales materiales.

Es esencial que el medio líquido sea un no disolvente para el polímero a la temperatura del proceso, de modo que el polímero y el líquido permanezcan como dos fases distintas durante todo el proceso. Líquidos adecuados incluyen agua, alcoholes inferiores e hidrocarburos. Sin embargo, podrá apreciarse que la elección del medio líquido estará gobernada por la naturaleza del polímero y por la temperatura de operación del proceso. Esto es especialmente exacto en los medios orgánicos, por ejemplo los hidrocarburos, que pueden ser disolventes para los polímeros a temperaturas superiores. Por esta razón, en el presente procedimiento el agua constituye un medio líquido preferido. Sin embargo, en ciertos casos (cuando se usan ciertas poliamidas o poliésteres) el medio líquido preferido es un hidrocarburo. No obstante, puede ser ventajoso añadir compuestos miscibles en agua al agua para modificar su viscosidad, tensión superficial, densidad y/o punto de ebulli-

ción.

Aunque las partículas de polímero están con preferencia fundidas durante este proceso, es posible operar con partículas reblandecidas termicamente, a condición de que sean suficientemente flexibles para ser deformadas por tratamiento de la dispersión según este proceso.

Puesto que es difícil mantener una dispersión estable de polímero fundido durante largos periodos de tiempo, en especial en medios acuosos, con frecuencia es deseable la adición de un agente estabilizante apropiado. En esta memoria, puede utilizarse cualquier surfactante adecuado, pero un agente estabilizante preferido, en especial cuando se usan medios acuosos, comprende un material polimérico bifuncional, del cual parte es soluble en el medio líquido y parte es insoluble. Se cree que dicho material estabiliza la dispersión de partículas fundidas formando un revestimiento soluble en el medio líquido, alrededor de las partículas, el cual evita o reduce la tendencia de las partículas fundidas o termo-reblandecidas adyacentes, hacia la coalescencia tras ponerse en contacto. Un ejemplo de dicho material estabilizante es un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno que tiene un peso molecular aproximado de 6.000, que es adecuado para usarse con dispersiones de poliolefinas en medios acuosos.

Los estabilizadores que son adecuados para emplearse en medios no acuosos, por ejemplo medios hidrocarbonados, pueden comprender una espina dorsal polimérica que tiene cadenas laterales que son solvatables por el medio líquido y, opcionalmente, otras cadenas laterales que tienen una afinidad para el material de las partículas dispersadas, en los casos en donde la espina dorsal misma no tiene dicha afinidad. Por ejemplo,

5 las dispersiones de tereftalato de polietileno (PET) en un hidrocarburo, se pueden estabilizar por un material que comprende una espina dorsal de un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de glicidilo y cadenas laterales solvatables de poli(ácido 12-hidroxi esteárico). En este caso, la espina dorsal misma tiene afinidad para el PET. Por otro lado, se puede estabilizar una dispersión hidrocarbonada de nylon mediante un material que comprende una espina dorsal de metacrilato de polimetilo que tiene cadenas laterales de poli(ácido 10 12-hidroxi esteárico) y también de poli(etilenglicol) que tiene afinidad para el nylon.

15 Otro modo de mantener una dispersión estable de partículas poliméricas fundidas comprende la fuerte agitación mecánica. Desde luego, podrá apreciarse que la agitación mecánica se puede emplear también en combinación con agentes poliméricos u otros agentes estabilizantes adecuados.

20 Igualmente, se puede preparar una dispersión de partículas fundidas o termo-reblandecidas de ciertos polímeros, dispersando partículas sólidas del polímero en el medio líquido, sin agente estabilizante, y elevando luego la temperatura del líquido hasta que las partículas del polímero fundan o reblandezcan al grado deseado, inmediatamente antes de que la dispersión se pase al fibrilador, de modo que las partículas no tengan practicamente oportunidad de coalescer.

25 Podrá apreciarse que una vez que las partículas fundidas o reblandecidas termicamente han sido deformadas en fibrilas, su temperatura deberá ser disminuída tan pronto como sea posible, para hacer que las mismas solidifiquen y, en el caso de que se haya inducido una orientación molecular en las 30 fibrilas, para asegurar que por lo menos parte de la misma es

retenida. La temperatura a la cual se elevará el medio líquido dependerá de las propiedades del polímero a procesar. Por ejemplo, la temperatura del medio líquido estará generalmente en las siguientes gamas durante el proceso, cuando se procesan los polímeros establecidos:

5

<u>Polímero</u>	<u>Gama de temp. °C</u>
Poliétileno	140-250
Polipropileno	170-280
Cloruro de polivinilo	100-200
Poliestireno	150-250
Poliámidas	180-300
Poliésteres	200-350

10

15

El hecho de trabajar a dichas temperaturas implicará frecuentemente el mantener el medio líquido (por ejemplo agua) bajo una presión elevada, para evitar la ebullición, ya que es esencial que el medio permanezca en estado líquido durante la deformación de las partículas poliméricas. Por ejemplo, pueden emplearse presiones de hasta 175 kg/cm^2 e incluso superiores.

20

Las partículas de polímero deberán tener con preferencia un diámetro del orden de 0,1 a $1.000 \mu\text{m}$.

25

En una forma preferida del presente procedimiento, se coloca, en un recipiente a presión agitado, una lechada de partículas poliméricas en un medio líquido no disolvente, junto con un agente estabilizante adecuado, y se calienta a una temperatura superior al punto de fusión o de reblandecimiento del polímero. La dispersión así producida se fuerza entonces bajo presión, al interior de un fibrilador, cuyo cuerpo se mantiene a una temperatura superior al punto de fusión del polímero, forzándose a través de la abertura tipo ranura del fibrilador.

30

Podrá apreciarse que el procedimiento de esta invención puede combinarse fácilmente con cualquier proceso en el cual pueda producirse un polímero en forma particulada o en polvo. Estos procesos pueden implicar polimerizaciones que darán lugar a polímeros en forma particulada, o pueden implicar una primera etapa en la cual se produce un polímero en forma de masa el cual se somete entonces, en una segunda etapa, a una transformación del mismo en la forma particulada deseada.

Ejemplos de las polimerizaciones primeramente mencionadas son la polimerización en emulsión, por ejemplo de poliestireno, y la polimerización de poliolefinas empleando ciertos catalizadores organometálicos en polimerización en fase líquida o gaseosa.

Cuando se polimerizan poliolefinas, los procesos preferidos son los que emplean los llamados catalizadores organometálicos "soportados" que pueden ser del tipo Ziegler soportado, pero con preferencia comprenden un catalizador de hidrocarbilo de metal de transición, soportado, como se describe y reivindica en la patente británica No. 1.314.828.

Por ejemplo, puede enlecharse un polímero en polvo seco con un no disolvente adecuado y estabilizador en un recipiente a presión, elevarse a la temperatura y presión necesarias y forzarlo a través de un fibrilador para formar fibrilas como anteriormente se ha indicado.

Alternativamente, el producto de polímero puede ser extraído continuamente del recipiente de polimerización (normalmente en forma de una lechada en un diluyente hidrocarbonado, tal como hexano), separándose el diluyente, por ejemplo, por evaporación instantánea, y enlechándose el producto en polvo resultante con un no disolvente adecuado, tras lo

cual se pasa directamente al recipiente a presión.

Operando de éste modo, se obtiene un procedimiento continuo para la formación de fibrilas poliméricas a partir del monómero. Podrá apreciarse que puede ser no necesario separar todas las trazas del diluyente hidrocarbonado del polímero, antes de que se enleche con el no disolvente. Por ejemplo, parte del diluyente hidrocarbonado (es decir, hasta un 1 % aproximadamente) puede permanecer en el producto durante la etapa de formación de fibrilas.

Al objeto de facilitar el enfriamiento de las fibrilas según salen de la abertura del fibrilador, es preferible separarlas de la fase líquida no disolvente tan pronto como sea posible. Esto puede efectuarse fácilmente alimentando la dispersión saliente sobre una malla o tamiz que posea una numeración de tamaño adecuada. Esto permite separar la masa de la fase líquida de las fibrilas, las cuales permanecen en la malla. Sin embargo, puesto que la fase líquida estará normalmente bajo una elevada presión, durante el proceso de fibrilación, esta presión puede liberarse convenientemente a la salida del fibrilador, facilitando con ello la evaporación rápida de la fase líquida. De este modo, es posible conducir la corriente de líquido y fibrilas desde el fibrilador al interior de un recipiente de expansión, de modo que el líquido se evapora rápidamente, reuniéndose una mezcla de fibrilas en el medio líquido enfriado, en la parte inferior del recipiente de expansión. Esto es especialmente conveniente cuando los medios de situación para los miembros formadores de la ranura del fibrilador, están contenidos dentro de la abertura, ya que esto permite el flujo completamente libre del líquido y fibrilas desde el fibrilador directamente al interior

del recipiente de expansión. Por el contrario, cuando se utilizan medios de situación externos, frecuentemente estos llegan a obstruirse con fibrilas y a menudo tienen que ser situados en una cámara de expansión comparativamente pequeña que reduce la eficacia del proceso.

Sería deseable utilizar las fibrilas producidas por el proceso para fabricar materiales laminares no tejidos, por ejemplo papeles o similares, pudiendo comprender convenientemente la malla antes citada los alambres Fourdrinier de una maquina de fabricación de papel. Alternativamente, la lechada fria de fibrilas en el medio líquido puede incorporarse en la alimentación a dicha máquina. Esto es particularmente conveniente cuando el medio dispersante no disolvente es agua, ta que los procesos de fabricación de papel están normalmente basados en agua. Las fibrilas del presente procedimiento se pueden utilizar solas o en combinación con otros materiales de fabricación de papel, por ejemplo pulpa de madera.

El proceso de la invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

Aparato

El aparato usado en los siguientes ejemplos se ilustra en los dibujos adjuntos, en los cuales la figura 1 es un alzado en sección transversal de una vista general del aparato; la figura 2 es un alzado en sección transversal de parte del aparato de la figura 1, a escala aumentada; la figura 3 es una modificación de la parte del aparato ilustrada en la figura 2; la figura 4 es un alzado en sección transversal de una forma modificada del aparato de la figura 1; la figura 5 es un alzado en sección transversal de parte del aparato de

la figura 4, a escala aumentada; y la figura 6 es una vista en planta del aparato de la figura 5. Las partes iguales están indicadas por números de referencia también iguales.

5 Con referencia a las figuras 1 y 2, el recipiente a presión 1, está dotado de un agitador 2, una entrada 3 y una salida 4 que comunica con el fibrilador 5 por vía de la válvula de bola 6 y tubo de alimentación 7. El recipiente 1 está dotado también con medios de calentamiento eléctrico (no mostrados). El fibrilador 5 comprende un recipiente a
10 presión de paredes gruesas 8 que tiene una cavidad interna 9 generalmente cilíndrica, cuyo extremo superior es en general de forma troncocónica, consistiendo los lados inclinados en una serie de escalones anulares 10 de diámetro en aumento, estando unidos los escalones sucesivos por superficies verti-
15 cales anulares 11. El miembro interno sólido 12 es también troncocónico generalmente teniendo una superficie exterior escalonada que es complementaria a la de la parte de la ca-
20 vidad 9 definida por las superficies 10 y 11, pero de dimensiones más pequeñas, de modo que se define un hueco o abertu-
25 ra anular de escalones múltiples 13 por las superficies internas 10 y 11 de la cavidad 9 y la superficie exterior escalonada del miembro interno 12. El miembro interno 12 es-
30 tá soportado dentro de la cavidad 9 por la varilla 14 que se proporciona con medios (no mostrados) por los cuales puede subirse o bajarse dentro de la cavidad 9 para variar el hueco u orificio entre las superficies superiores de la cavidad 9 y el medio interno 12. El recipiente a presión 8 está do-
tado además de medios de calentamiento eléctrico (no mos-
trado) y un conducto de salida 15 que conduce al recipiente de expansión de cristal 16 el cual está dotado, en su extremo

superior, con un intercambiador de calor 17 que comunica con el recipiente 16 por via del sistema de tabiques 18. El conducto de salida 19 descarga en un recipiente de recogida 20.

La figura 3 muestra una forma modificada del fibrilador 5, en donde la superficie superior de la cavidad 9 del recipiente a presión 8 comprende una serie de estrias 21 y ranuras 22 anulares, estando los lados de las estrias/ranuras en un ángulo de aproximadamente 45° con respecto al eje del recipiente a presión 8, e incluyendo los lados opuestos de cualquier ranura particular un ángulo de 90° . En esta modificación, el miembro interno 12 está soportado nuevamente por la varilla 14 dentro de la cavidad 9; pero su superficie superior está dotada con una serie de estrias y ranuras anulares que son complementarias a las existentes en la superficie superior de la cavidad 9. El miembro interno 12 está separado de la superficie superior de la cavidad 9 para definir un hueco o abertura 13 escalonada.

La figura 4 muestra una forma modificada de aparato de la figura 1, en donde se utiliza una forma modificada de fibrilador 5, habiéndose reemplazado la varilla soporte 14 por protuberancias 28 situadas dentro de una abertura de tipo ranura 27. Como anteriormente se ha mencionado, esta forma de fibrilador proporciona un flujo no restringido a la mezcla de fibrilas en medio líquido que sale de la abertura 27 y permite su conducción directamente al interior del gran recipiente de expansión 23. El fibrilador usado en esta versión preferida, que se ilustra a escala aumentada en las figuras 5 y 6, comprende una abertura de tipo ranura 27, de un solo escalón, definida por el miembro exterior de paredes gruesas 24, que está dotado con la cavidad cilíndrica 25 que

conecta con el tubo de alimentación central 7. El miembro interno cilíndrico 26 se acopla dentro de la cavidad 25 y está separado de la misma para proporcionar una abertura de tipo ranura 27, de un solo escalón. El miembro interno 26 está sujeto en su sitio por tres espárragos 28 que pasan a través de agujeros existentes en el miembro interno 26 y que están atornillados en los correspondientes agujeros cónicos del miembro exterior 24. El miembro interno 26 está separado del miembro externo 24 por medio de arandelas circulares 29 que se acoplan alrededor de los espárragos 28 y que se sujetan entre el miembro interno 26 y el miembro externo 24. El espesor de las arandelas 29 se elige para que corresponda con el ancho deseado de la parte horizontal de la abertura escalonada 27.

Con referencia de nuevo a la figura 4, el fibrilador 5 ilustrado en las figuras 5 y 6 está conectado a la válvula de bola 6 por vía del conducto de alimentación 7 y, a su vez, al recipiente agitado 1 (no mostrado en la figura 4) como se ilustra en la figura 1. El recipiente de expansión 23 está dotado con un ventilador de aire ecualizador de presión 30 y una cubierta circular 31 dotada con un agujero 32 en el cual se acopla el fibrilador 5. El borde superior del recipiente 23 se acopla dentro del borde superior de la cubierta 31 y se sella mediante una empaquetadura de caucho circular 33.

Procedimiento General

Una lechada del polímero particulado adecuado se coloca en el recipiente 1 y se agita y calienta para producir una dispersión de partículas poliméricas fundidas en el medio líquido a emplear. El recipiente 1 se mantiene bajo

5 nitrógeno durante el calentamiento, de modo que el contenido
esté bajo una elevada presión de nitrógeno/vapor cuando
se libere a la atmósfera. La válvula 6 se abre entonces du-
rante un periodo dado de tiempo, de modo que la dispersión
se force a través de una abertura de tipo ranura 13 al inte-
rior de la cavidad 9. Puesto que la presión se reduce al pasar
a través del orificio 13, se forma una vapor de agua y fibrillas
poliméricas en la cavidad 9 que se pasa entonces a través del
conducto de salida 15 al interior de la cámara de expansión 16,
10 en donde el vapor de agua se condensa por el intercambiador
de calor 17. El sistema de tabiques 18 evita que las fibrillas
pasen al interior de intercambiador de calor 17. En el reci-
piente 11 se recoge una mezcla de fibrillas, medio líquido y
estabilizador (si está presente).

15 Podrá apreciarse que cuando la dispersión se fuerza
a través de una abertura 13 de escalones múltiples, como se
muestra en la figura 2 ó 3, la dispersión pasa descendentemente
por el tubo de entrada central 7 y se fuerza entonces hacia
afuera en una serie de trayectorias radiales, teniendo que eje-
20 cutar cada trayectoria una serie de cambios sustanciales de di-
rección para circunnavegar los escalones mostrados en la figu-
ra 2.

 Cuando se emplea el aparato ilustrado en las figuras
4 a 6, la dispersión de polímero se fuerza hacia abajo por el
25 conducto de alimentación 7 y se pasa a través de la abertura 27
del fibrilador 5 en una serie de trayectorias radiales que
cambian de dirección en 90° al pasar sobre el borde del miem-
bro interno 26 antes de salir de la abertura 27 y pasar direc-
tamente al interior del recipiente 23. Antes del comienzo del
30 proceso se coloca, en el recipiente 23, un volúmen de agua

(equivalente a 10-15 % aproximadamente del volumen del recipiente), causando ésto el rápido enfriamiento de las fibrillas producidas y facilitando condensación del vapor de agua. Una vez que se ha pasado la totalidad de la dispersión de polímero a través del fibrilador, se extrae del recipiente todas las fibrillas producidas como una torta húmeda que puede o bien alimentarse directamente a un equipo de preparación convencional usado en la fabricación del papel o bien secarse para producir fibrillas que pueden ser usadas para otras aplicaciones.

EJEMPLO 1

En 2 litros de agua desionizada, se disuelven 200 g de un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno ("Pluronic" P123 suministrado por BASF Wyandotte Corporation). A continuación se añaden 100 g de polipropileno en forma de polvo (I.C.I. "Propathene" HM 100) de un tamaño de partícula de 100-400 μm , con un índice de flujo en fundido (MFI) de 6 (todas las mediciones del MFI anotadas en esta memoria se realizaron a 190°C bajo una carga de 2,16 kg). Esta dispersión se transfiere al recipiente 1 de un aparato como el mostrado en la figura 4 y se calienta a 270°C. El fibrilador tenía un huelgo horizontal de 2,2 mm y un huelgo vertical anular de 0,7 mm.

La presión del recipiente 1 se lleva a 63 kg/cm^2 relativos por medio de gas nitrógeno. Se abre entonces, durante 10 segundos, la válvula de bola 6. Al término del experimento, se extrae, del recipiente de expansión, una masa fibrilar tridimensional. Los diámetros de las fibrillas individuales son del orden de 1 a 20 μm . Esta masa se bate y se refina utilizando un equipo convencional para la manipulación de pulpa de madera y se producen láminas de papel tanto a partir de las

fibrilas de polipropileno solas como también cuando se mezcla con pulpa de madera en cantidades de 25, 50 y 75 % en peso.

EJEMPLO 2

5 Se prepara una dispersión como en el ejemplo 1, excepto que se usan 200 g de polvo de polipropileno. La dispersión se calienta a 254°C y la presión se eleva a 57,4 kg/cm² relativos. El aparato usado fue como el ilustrado en la figura 1, siendo establecido el huelgo horizontal del fibrilador en 0,4 mm y el vertical en 1 mm. Se abre la válvula 6 durante 10 17 segundos y en el recipiente 20 se recoge una masa de fibrilas de polipropileno.

EJEMPLO 3

15 En 1.500 ml de agua desionizada, se disuelve un agente estabilizante que comprende 140 g de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno ("Pluronic" 123 suministrado por BASF Wyandotte Corp.). Se añaden entonces partículas de polietileno de alta densidad (75 g) que tiene un índice de flujo en fundido (MFI) de 50 (2,16 kg a 190°C) y una gama de tamaños de partícula de 50 a 150 μm, para formar una 20 lechada que se introduce en el recipiente a presión, agitado, 1. La dispersión se calienta a 200°C y la presión se eleva a 38,5 kg/cm² relativos.

25 Se abre entonces la válvula 6 durante 5 segundos y se fuerza parte de la dispersión a través de la abertura 13 de un fibrilador del tipo ilustrado en la figura 2. El huelgo entre cada escalón horizontal 10 y la correspondiente superficie horizontal del miembro interno 12, es de 150 μm.

30 El producto, recogido en el recipiente 20, contiene 34 g de polietileno fibrilar. El examen microscópico del producto sólido demuestra que no contiene partículas poliméricas

sin deformar y que practicamente la totalidad del mismo se encuentra en forma de fibrilas que tienen diámetros del orden de 1 a 15 μ m y relaciones de aspecto > 100 .

EJEMPLO 4

5 Se prepara una dispersión como en el ejemplo 1, excepto que se añaden 24 g de polipropileno (HM 100) y 24 g de polietileno de alta densidad (MFI 31).

10 La dispersión se calienta a 270°C a una presión de 68,6 kg/cm^2 relativos. El aparato y los huelgos son los utilizados en el ejemplo 1.

Se abre la válvula 6 durante 10 segundos y del recipiente de expansión se recupera una masa fibrilar.

15 Esta masa se bate para producir fibrilas que tienen longitudes de 1 a 10 mm y que se utilizan para preparar una esterilla de material fibrilar. Esta esterilla se calienta luego a 130°C y se prensa ligeramente. Este tratamiento produce un material similar a un género.

EJEMPLO 5

20 Se prepara una dispersión como en el ejemplo 1 excepto que se usan 45 g de polipropileno (HM 100) y 5 g de polietileno de baja densidad. La dispersión se calienta a 270°C a una presión de 63 kg/cm^2 relativos y se fibrila como se ha descrito en el ejemplo 4.

25 El producto se bate para producir fibrilas que tienen longitudes de 1 a 10 mm, las cuales se conforman en una esterilla que se calienta a 120°C y se prensa ligeramente, produciendo un material similar a un género.

EJEMPLO 6

30 Se prepara una dispersión como en el ejemplo 1, excepto que se usan 48 g de gránulos de polipropileno de MFI 6

y un tamaño medio de partículas de 3 mm. Esta dispersión se calienta a 270°C a una presión de 67,9 kg/cm² relativos y se fibrila como se ha descrito en el ejemplo 4.

5 Se abre la válvula 6 durante 10 segundos y del recipiente de expansión se recupera una masa fibrilar, teniendo las fibrilas diámetros del orden de 1 a 100 μm.

Las fibrilas se baten y se refinan utilizando equipos convencionales para el manejo de pulpa de madera y se preparan láminas de material similar al papel.

10 EJEMPLO 7

Se prepara una dispersión como en el ejemplo 1, excepto que se usan 50 g de un copolímero de polietileno-acetato de vinilo (I.C.I. "Alkathene" 14246) de un MFI de 33 y una densidad de 0,937. El tamaño medio de partículas es de 300 μm.

15 La dispersión se calienta a 250°C a una presión de 68,6 kg/cm² relativos y se fibrila como se ha descrito en el ejemplo 4, abriéndose la válvula 6 durante 14 segundos. Los diámetros de las fibrilas son del orden de 1 a 50 μm y las longitudes de las mismas son del orden de 1 a 10 mm.

20 EJEMPLO 8

En 1,5 litros de agua desionizada, se disuelven 150 g de un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno ("Fluronic" F127 suministrado por BASF Wyandotte). Se añaden entonces 75 g de un polvo de copolímero de PVC/acetato de vinilo (I.C.I. "Corvic" R46/88).

25 La dispersión se calienta a 200°C a una presión de 39,2 kg/cm² relativos y se fibrila como se ha descrito en el ejemplo 2, siendo el huevo horizontal fijado en 0,15 mm. La válvula se abre durante 15 segundos y del recipiente de expansión se recoge una masa fibrilar.

30

EJEMPLO 9

Se prepara una dispersión que comprende 2 litros de un hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de 220 a 250°C, 100 g de tereftalato de polietileno, "Terylene", partículas de una gama de tamaño de 1 a 25 μm , y 6 g de un estabilizador "peine". Este estabilizador es del tipo descrito en el ejemplo 21 de la OLS alemana No. 2.215.732 y posee cadenas laterales de poli(ácido 1,2-hidroxiesteárico) de peso molecular 2000 sobre una espina dorsal de un copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo de peso molecular 15.000.

Esta dispersión se calienta a 280°C bajo una presión de 42 kg/cm^2 relativos y se fibrila como en el ejemplo 1, siendo el huelgo horizontal de 0,5 mm y el vertical de 0,7 mm. La válvula 6 se abre durante 25 segundos y del recipiente de expansión se recoge una masa de fibrilas finas. Estas fibrilas se secan y una proporción se convierte en esterillas no tejidas. Algunas de las fibrilas son también torsionadas para formar un hilo útil en la fabricación de géneros.

EJEMPLO 10

Se prepara una dispersión que comprende 2 litros de un hidrocarburo alifático de punto de ebullición 160 a 180°C, 100 g de nylon 6,6, partículas de una gama de tamaños de 1 a 25 μm , y 6 g de un estabilizador de "doble peine". Este estabilizador es del tipo descrito en el ejemplo 2 de la OLS alemana No. 2.429.200 y comprende cadenas laterales de (a) poli(ácido 1,2-hidroxiesteárico) de peso molecular 1.500 y (b) metoxipolietilenglicol de peso molecular 750, sobre una espina dorsal de polimetacrilato de metilo.

Esta dispersión se calienta a 250°C bajo una presión de 56 kg/cm^2 relativos. Se fibrila usando un aparato y fija-

ciones de huelgos como en el ejemplo 9,

La válvula se abre durante 25 segundos y se recoge una masa de fibrilas finas. Estas fibrilas se secan y una proporción de las mismas se transforma en esterillas no tejidas. Otras se torsionan en hilos para la fabricación de géneros.

Puede observarse que los estabilizadores utilizados en los procesos anteriores, se pueden recuperar fácilmente del producto fibrilar y volverse a emplear. Esto se efectúa más convenientemente reciclando el medio líquido que contiene los estabilizadores.

Como anteriormente se ha mencionado, en especial cuando se usa un aparato sustancialmente como el descrito en la figura 4, el proceso se puede adaptar fácilmente a una operación continua. Por ejemplo, la dispersión se puede preparar inicialmente en el recipiente agitado 1 y calentarse entonces mediante bombeo de la misma a través de un intercambiador de calor situado entre la válvula 6 y el recipiente 1. Las fibrilas y el medio líquido pueden extraerse entonces continuamente del recipiente de expansión 23, separarse las fibrilas del medio líquido, por ejemplo por filtración, y reciclarse el medio líquido al recipiente 1.

En adición, debe observarse que cuando se usa agua como medio líquido, puede llegar a asociarse con las fibrilas una pequeña cantidad del estabilizador. Esto tiene la ventaja de proporcionar características hidrofílicas lo cual es de una gran conveniencia cuando se han de utilizar en procesos de fabricación de papel los cuales están tradicionalmente basados en agua.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
5 corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 27P3/74 de 21 de enero de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención
10 por 20 años en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 419.109 presentada el 26 de septiembre de 1.973, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA PRODUCCION DE FIBRILAS DE UN POLIMERO TERMOPLASTICO; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 419.109, presentada el 26 de septiembre de 1.973, sobre: Procedimiento y aparato para la producción de fibrilas de un polímero termoplástico, caracterizadas porque, según el procedimiento, una dispersión de partículas fundidas o termoreblandecidas del polímero en un medio líquido que es un no-
20 disolvente para el polímero bajo las condiciones reinantes, se fuerza a través de una abertura similar a una ranura alargada, cuya geometría es tal que hace que la dispersión efectue por lo menos un cambio sustancial de dirección durante su paso
25 a través de la misma.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se hace que la dispersión cambie de dirección en unos 90°.

30 3.- Mejoras según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque la dispersión se estabiliza por la presencia de

un surfactante adecuado.

5 4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque el surfactante comprende un material polimérico bifuncional parte del cual es soluble en el medio líquido y parte es insoluble.

5.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el polímero es una poliolefina o un copolímero de la misma.

10 6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque la poliolefina es polipropileno.

7.- Mejoras según la reivindicación 5 ó 6, caracterizadas porque el medio líquido es agua.

15 8.- Mejoras introducidas en el aparato para la realización del procedimiento mejorado según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque comprende un par de miembros rígidos, teniendo cada uno una superficie plana, estando dichas superficies separadas cara con cara para definir entre las mismas una abertura similar a una ranura, estando dotado uno de dichos miembros con un conducto de alimentación que conecta con un orificio en su superficie plana para permitir la alimentación de una dispersión de polímero al área central de la abertura, estando dotada cada una de dichas superficies, en la periferia, con medios por los cuales se puede hacer que la dispersión efectue un cambio sustancial de dirección antes de salir de la abertura similar a una ranura.

20

25

30 9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque las superficies que definen la ranura comprenden las superficies extremas planas de dos miembros sólidos complementarios, generalmente cilíndricos, uno macho y otro hembra, estando dispuesto el macho verticalmente dentro del miembro

bro hembra y separado del mismo para proporcionar una abertura similar a una ranura en forma de un huelgo anular progresivo, estando conectado el conducto de alimentación a un orificio central en la base del miembro hembra.

5 10.- Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque la superficie exterior del miembro macho y la superficie interior del miembro hembra se reducen en una serie de etapas complementarias separadas para incrementar o disminuir el radio, estando unidas dichas etapas por superficies anulares verticales adecuadas.

10 11.- Mejoras según la reivindicación 9 ó 10, caracterizadas porque los dos miembros sólidos están localizados, relativamente entre sí, por medio de dos o más protuberancias de situación que pasan a través de agujeros de uno de los miembros y se atornillan en agujeros cónicos en el otro miembro, pasando dichas protuberancias a través de las superficies extremas planas de los miembros y estando dotadas con arandelas que tienen un espesor igual al ancho deseado de la ranura, estando sujetas dichas arandelas entre los dos miembros por lo que los separan.

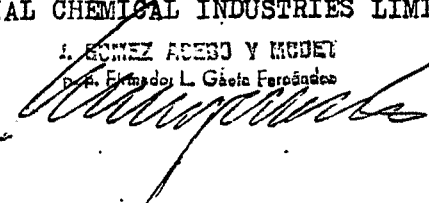
15 12.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 419.109, presentada el 26 de septiembre de 1.973, sobre: Procedimiento y aparato para la producción de fibrillas de un polímero termoplástico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20 Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

A. ECHEZ ACESSO Y MODET
c.p. Elvador L. Gáez Faróndez



5

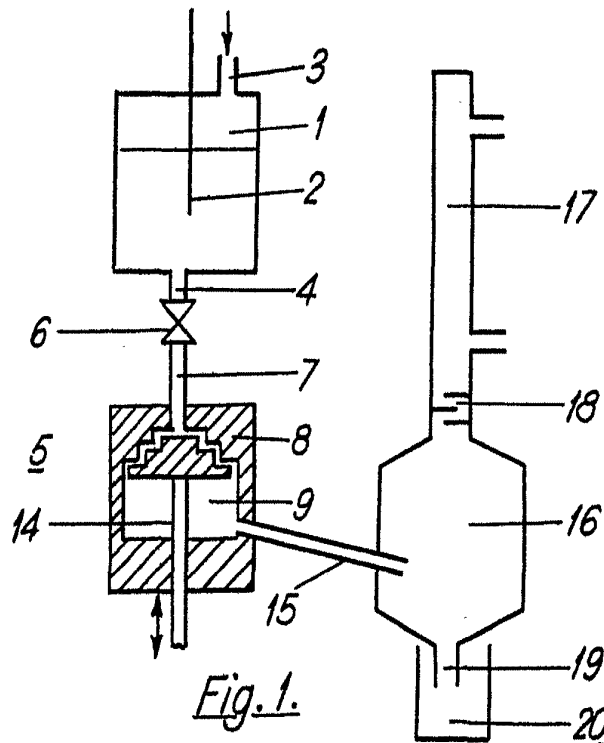
10

15

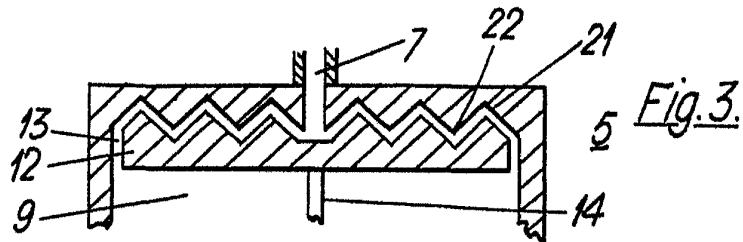
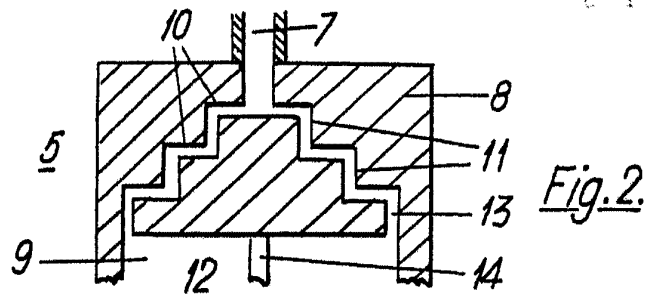
20

25

30



ESCALA
VARIABLE



25 JUN 1975
L. GONZALEZ TORRES Y ROJAS
Por p. Firmado L. Gonz. Fernández

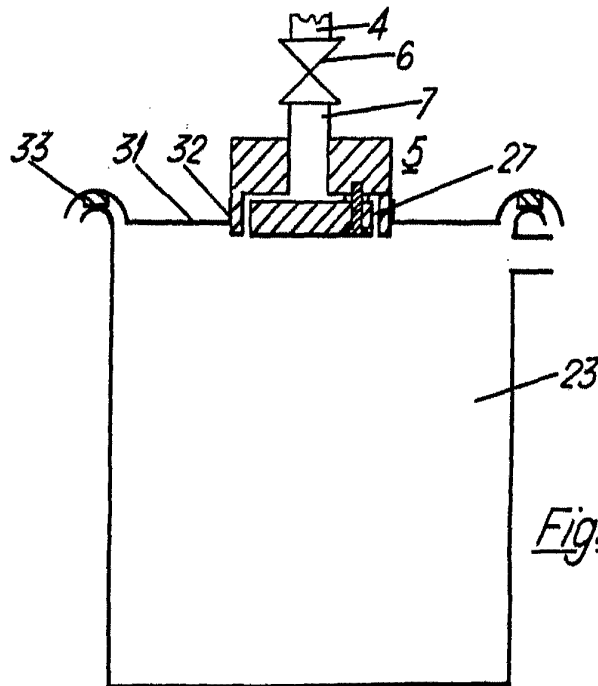


Fig. 4.

**ESCALA
VARIABLE**

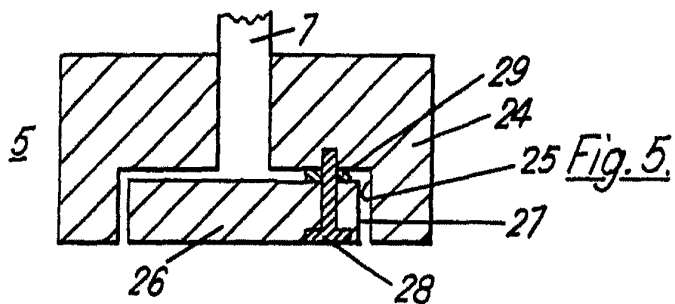


Fig. 5.

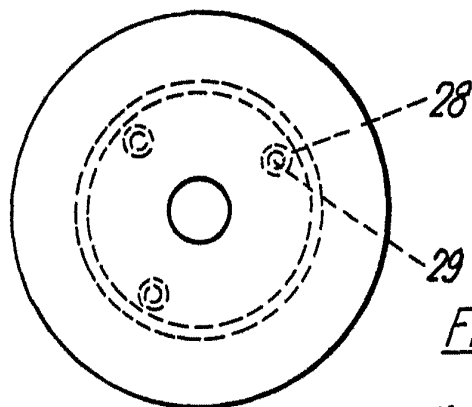


Fig. 6.

Madrid 9 de JUN. 1925

L. JIMÉNEZ ABOBO Y MOJER
C. p. Registrador L. Costa Fernández