

442742

14 DIC. 1976

CONCEDIDA

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FIBRILLAS O MICROFIBRILLAS DE POLIMEROS SINTETICOS PARA PAPEL" a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia)

In: G. 2010.2214

~~MEMORIA DESCRIPTIVA~~

Este invento se refiere a la preparación de microfibras o fibrillas, obtenidas de material polimérico termoplástico, que son aptas para utilizarse en la fabricación de papel sintético.

5. Mas concretamente, el presente invento se refiere a un perfeccionamiento en la preparación de las microfibras antes citadas, logrado con las técnicas de "flash spinning" soluciones, emulsiones o suspensiones de polímeros en disolventes, bajo la acción de un fluido en estado gaseoso o vaporoso y a elevada velocidad.
- 10.

Por "flash spinning" se entiende, en general, el procedimiento de extrusión de soluciones, dispersiones, emulsiones o suspensiones de un polímero termoplástico en uno o más medios líquidos, a través de un orificio, bajo condiciones tales de presión y temperaturas que se produzca la evaporación instantánea, o casi instantánea, del líquido en el ambiente de extrusión, con lo que tiene lugar la precipitación del polímero en forma de numerosas fibrillas conectadas entre sí para formar una rod fibrosa tridimensional más o menos continua, con un área superficial (área específica) superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Por ejemplo, en las patentes británicas nº 891.943 y 1.262.531, en las patentes estadounidenses nº 3.402.231, 3.081.519, 3.227.784, 3.227.794, 3.770.856, 3.740.383 y 3.808.091, en la patente belga nº 789.808, en la patente francesa nº 2.176.858 y en la solicitud de patente alemana nº 2.343.543, se describen procedimientos de "flash-spinning" con el empleo de soluciones poliméricas homogéneas en disolventes orgánicos, o emulsiones constituidas por polímeros, disolventes y no disolventes (tales como agua), o dispersiones de un polímero fundido en disolventes y/o no disolventes.

Según un método más reciente, descrito en la solicitud española nº 412.018 depositada el 24 de febrero de 1973, a favor de la misma peticionaria, se obtienen directamente fibrillas simples del tipo anteriormente descrito cuando se somete una solución de una poliolefina que se extruye en condiciones de

"flash", a la acción disruptiva de un chorro gaseoso de elevada velocidad que tiene una dirección angular con respecto a la dirección de la solución.

5. En las patentes británicas nº 1.355.912 y 1.355.913 se describe un procedimiento análogo, pero realizado a partir de mezclas líquidas bifásicas constituidas por un polímero fundido y disolvente.

10. Por último, en la solicitud de patente alemana nº 2.339.044 se describe un procedimiento para la preparación de fibrillas que consiste en extruir a elevada temperatura una solución poliolefinica y en que la solución extruida reciba el impacto de un chorro de fluido con un ángulo inferior a 30º y a relaciones particulares de velocidad.

15. Los métodos según los cuales se aplica un chorro gaseoso o de vapor a elevada velocidad con angulación sobre la composición extruida de polímero han demostrado ser los más apropiados entre los conocidos hasta ahora para preparar microfibras sintéticas para ser utilizadas para la preparación de pulpas de papel, tanto por la sencillez de los aparatos que se precisan como por la posibilidad de aplicar dichos métodos a cualquier polímero termoplástico.

20. La posibilidad de llevar a la práctica estos procedimientos a escala comercial, con el fin de obtener productos morfológicamente apropiados y económicamente competitivos con la celulosa, está esencialmente conectada con un empleo apropiado del chorro de fluido en relación con las soluciones,

emulsiones o dispersiones poliméricas utilizadas. Para esta finalidad se han propuesto ya diversos métodos operativos. Uno de estos se describe en la solicitud de patente española nº 412.018 antes citada, depositada el 24 de febrero de 1973 por la peticionaria, y consiste en utilizar el fluido en forma de un chorro coaxial con la tobera de extrusión de la solución polimérica.

Otra solución se sugiere en la patente británica 1.355.913 antes citada, en relación al empleo de mezclas bifásicas de polímero/disolvente. Esta consiste en conducir el fluido en un conducto que comprende, en el orden expuesto, una porción convergente, una porción estrangulada y, eventualmente, una porción divergente, y en hacer que el impacto entre el chorro de fluido y la mezcla difásica tenga lugar en la porción convergente o en la porción estrangulada de dicho conducto, extruyendo la mezcla difásica en una de estas porciones.

Las soluciones propuestas en ambos casos resultan insatisfactorias desde el punto de vista económico, debido a los bajos rendimientos del producto fibroso con respecto al consumo de fluido. La antieconomicidad de los métodos sugeridos tiende a aumentarse cuando se utilizan velocidades superiores del fluido (en particular cuando dicho fluido es vapor) del que, todavía, sería ventajoso sacar provecho.

La peticionaria ha descubierto ahora que

os posible, en el procedimiento antes citado, mejorar considerablemente los rendimientos de producto fibroso y obtener, al propio tiempo, fibrillas de características apropiadas, especialmente por lo que respecta a la homogeneidad, utilizando el chorro de fluido bajo condiciones particulares.

5.
Estas condiciones consisten en hacer que el chorro de fluido se expanda a través de una tobera (o conducto del tipo convergente-divergente y en 10. extruir la solución, emulsión o dispersión de polímero en condiciones de "flash" en un ángulo hacia el chorro de fluido en expansión en la porción divergente de dicha tobera.

Así pues, el objeto del presente invento 15. consiste en proporcionar un procedimiento para preparar fibrillas o microfibras de polímeros sintéticos, aptas para utilizarse, empleando las tecnologías convencio- nales, para la fabricación de papel, en el que se extru- yen a través de una tobera soluciones, emulsiones o dis- 20. persiones de polímeros fibrosos termoplásticos en un me- dio líquido, bajo condiciones en donde se produce la va- porización instantánea del medio líquido en el ambiente de extrusión y se hace que reciban el impacto en dicho ambien- te de extrusión de un chorro de fluido gaseoso a elevada 25. velocidad con una dirección angular con respecto a la di- rección de extrusión de la solución, emulsión o dispersión polimérica, que se caracteriza porque dicho fluido se ex- pando inicialmente a través de una tobera del tipo conver- gente-divergente y se extruye la solución, emulsión o dis-

persión polimérica en la porción divergente de dicha tobera.

5. Según una realización preferida de este invento la extrusión de la solución, emulsión o dispersión polimérica se efectúa en la zona de la porción divergente en donde el chorro de fluido alcanza la máxima velocidad compatible con las condiciones termodinámicas del fluido corriente arriba de la porción divergente.
10. Otras condiciones preferidas consiste en expandir el fluido de modo que pueda alcanzar su máxima velocidad en la zona terminal de la porción divergente de dicha tobera o en la proximidad de ésta, y en extruir la solución, emulsión o dispersión polimérica en dicha zona terminal.
15. Por la expresión "tobera convergente-divergente" se entiende cualquier tipo de tobera o conducto que comprende, en el orden que se expone, una porción convergente, una porción estrangulada y una porción divergente. La sección de la porción estrangulada de esta tobera se define también como "sección crítica" cuando se expande un fluido comprimible, siendo superior la presión en la porción estrangulada (presión crítica) que la presión existente corriente abajo de la porción divergente.
20. Un ejemplo de tobera del tipo convergente-divergente, utilizada normalmente en la técnica para obtener las condiciones antes citadas en un fluido gaseoso y que puede utilizarse también para los fines
- 25.

do este invento, es la tobera conocida con el nombre de "De Laval".

5. Las condiciones que constituyen el objeto del presente invento pueden aplicarse al tratamiento de soluciones poliméricas homogéneas, así como de dispersiones, suspensiones, emulsiones y, en general, mezclas heterogéneas de polímero con disolventes y/o no disolventes líquidos.

10. La composición polimérica puede extraerse en cualquier punto de la porción divergente de la tobera, en donde el fluido se expande; todavía, con miras a obtener fibrillas más uniformes y de dimensiones apropiadas, es preferible llevar a cabo la extrusión en la proximidad de la sección terminal de dicha porción divergente.

15. Por razones análogas, como ya se ha indicado anteriormente, se prefiere que el chorro de fluido, en la proximidad de dicha sección terminal, tenga la máxima velocidad posible compatible con sus condiciones de temperatura y de presión corriente arriba de la porción estrangulada de la tobera.

20. Esto puede obtenerse dimensionando apropiadamente la tobera como función del estado termodinámico inicial del fluido utilizado y de las condiciones corriente abajo.

25. Las soluciones en cuestión pueden obtenerse mediante simples cálculos termodinámicos o, eventualmente, también mediante experimentos directos.

Operando según las modalidades anteriormente

5. descritas es posible, entre otras, utilizar el chorro de fluido a velocidades muy elevadas, que oscilan entre la velocidad del sonido en la sección crítica y valores varias veces superiores en la porción terminal.

10. Para cada tipo de solución, emulsión o dispersión polimérica existe un valor de velocidad óptima del chorro de fluido, según sea el polímero y según el disolvente o vehículos líquidos utilizados, así como las características termodinámicas de la solución, emulsión o dispersión.

15. Por lo general es preferible utilizar varias toberas de extrusión de la solución, emulsión o dispersión polimérica dispuestas circularmente entorno de la porción divergente de la tobera.

20. En calidad de fluido puede utilizarse cualquier sustancia gaseosa, o sustancias en estado vaporoso, descrita para fines análogos en la patente italiana nº 947.919, incluyendo los disolventes o los medios líquidos contenidos en la composición polimérica que se extruye, en forma de vapor, siempre que se, encuentren en condiciones de hallarse -cuando efectúan el impacto contra el material extruido- a una temperatura inferior a la de la disolución y/o ablandamiento del sistema polímero/disolvente residual en el polímero.

25. Se utiliza de preferencia vapor, en particular cuando se encuentra en estado seco.

Un ejemplo de disolvente ventajosamente utilizable como fluido es n-hexano en el estado de vapor

supercaentado.

- Las condiciones operativas que constituyen el objeto de este invento pueden aplicarse al tratamiento de soluciones, dispersiones, etc. de cualquier polímero
5. termoplástico fibroso, tal como los homopolímeros de olefinas, de acrilonitrilo, de acrilatos, de cloruro de vinilo, de vinilacetato, de estireno, los copolímeros formados con dichos monómeros entre sí y las mezclas de dichos homo- y copolímeros.
10. La figura representa un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento según este invento.
- En este dispositivo puede apreciarse la tobera (1) a través de la que fluye el chorro de fluido en la dirección indicada por la flecha (6), la porción convergente (2), la porción estrangulada (3) y la porción
15. divergente (4) de dicha tobera y las toberas (5) que alimentan la solución, emulsión o dispersión polimérica en la dirección de la flecha (7) y la conducen hacia dicha porción divergente. Estas toberas (5) pueden presentar
20. indiferentemente un diámetro uniforme o, aunque no necesariamente, un diámetro mayor en la proximidad de la porción divergente (4) con el fin de permitir una expansión parcial de la solución o dispersión polimérica antes del
25. impacto con el fluido.
- En efecto, un aspecto sorprendente de las condiciones de utilización del fluido según este invento consiste en que no resulta necesaria la expansión preliminar de la solución o dispersión polimérica para obtener productos fibrosos apropiados.

En el dispositivo de la figura las toberas (5) se representan formando un ángulo de unos 90° con respecto al eje longitudinal de la tobera (1); sin embargo, las toberas (5) también pueden disponerse con distinta angulación con respecto a dicho eje, la cual está comprendida, de preferencia, entre alrededor de 5° y 90°.

Los ejemplos que siguen se exponen para ilustrar el presente invento industrial sin que impliquen limitación del mismo.

EJEMPLO 1

Este ejemplo se refiere a la preparación de fibrillas de polietileno a partir de una solución del polímero en n-hexano utilizando, como fluido, vapor saturado seco y operando con el dispositivo representado en la figura.

Para esta finalidad se utilizó una solución conteniendo 100 g de polietileno de elevada densidad (M.I. = 4,5) por 1 litro de solución, a una temperatura de 180°C y bajo una diferencia de presión con respecto al exterior de 14 atmósferas.

El vapor empleado se encuentra, a la entrada de la porción convergente de la tobera, a una presión de 18 kg/cm² y a una temperatura de 205°C. La velocidad de flujo de vapor fue de 300 kg/h. La tobera exhibió una sección circular estrangulada (crítica) con un diámetro de 6,5 mm y una sección (terminal) máxima, en la porción divergente, con un diámetro de 15,42 mm.

La distancia entre la sección estrangulada

y la sección terminal fue de 31,8 mm.

5. Bajo estas condiciones la presión de vapor, en la proximidad de la sección terminal de la porción divergente, fue de poco (es decir pocos mm Hg) superior a la presión atmosférica, mientras que el vapor tenía la velocidad máxima compatible con sus condiciones corriente arriba de la sección crítica e igual a 900 m/seg.

La expansión de vapor correspondió a una caída entálpica de 115 Kcal/kg.

10. La solución polimérica se alimento, a una velocidad de flujo total de 960 kg/h, a través de 8 toberas cilíndricas dispuestas simétricamente entorno, de la sección terminal de la tobera convergente-divergente, presentando cada una de ellas un diámetro de 2 mm. Después de 1 hora de funcionamiento se obtuvieron 120 kg de fibrillas con una longitud entre 3 y 4 mm, un diámetro aparente de 40 micras y un área superficial de $7 \text{ m}^2/\text{g}$.

15. El consumo de vapor fue de 2,5 kg por kg de fibrillas.

20. EJEMPLO 2

Se utilizó una solución de polietileno en n-hexano como la del ejemplo 1, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión y capacidad horaria.

25. Como fluido se utilizó vapor a una presión de $2,7 \text{ kg/cm}^2$, supercalentado a una temperatura de 200°C y a una velocidad de flujo de 300 kg/h.

El dispositivo utilizado fue del tipo ilustrado en la figura, presentando una tobera caracterizada por

- un diámetro de la sección crítica de 7,3 mm y por un diámetro de la sección máxima, en la porción divergente de la tobera, de 8,7 mm, en cuya sección máxima el vapor se encontró en el estado supercalentado, a una presión de poco superior a la presión atmosférica y a su velocidad máxima de 607 m/seg.
- 5.

La distancia entre la sección mínima y máxima fue de 22,4 mm. Las toberas para la extrusión de la solución polimérica presentaron un diámetro de 2 mm.

10. Después de 1 hora de funcionamiento se obtuvieron 120 kg de fibrillas con una longitud de 4-5 mm, un diámetro aparente de 40 micras y un área superficial de $9 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo el consumo de vapor de 2,5 kg por kg de fibrillas.

15. EJEMPLO 3

- Este ejemplo se refiere a la preparación de fibrillas a partir de una emulsión formada por una solución de polipropileno en n-pentano y agua. El polipropileno utilizado presentó un M.I. = 10. La concentración de polipropileno en la emulsión fue de 50 g por litro de emulsión.
- 20.

- La relación ponderal de n-pentano/agua en la emulsión fue = 1. El dispositivo utilizado fue el ilustrado en la figura, con una tobera para el fluido caracterizada por un diámetro de sección crítica de 11,5 mm, un diámetro máximo de sección terminal, en la porción divergente de la tobera, de 15,7 mm, y por una distancia entre la sección crítica y máxima de alrededor de 21 mm.
- 25.

Se extruyó la emulsión a la temperatura de 155°C

y a la presión de $21,4 \text{ kg/cm}^2$, a través de 8 toberas cilíndricas dispuestas simótricamente entorno de la sección terminal (máxima) de la tobera convergente-divergente, presentando cada una un diámetro de 2 mm.

5. La emulsión se alimentó a través de 8 toberas cilíndricas a una velocidad de flujo total de 2.200 kg/h . La velocidad de flujo de vapor fue de 300 kg/h . En cantidad de fluido se utilizó vapor seco saturado presentando, en la entrada de la porción convergente de la tobera, una presión de 6 kg/cm^2 y una temperatura de 200° C .

10. Bajo estas condiciones la presión de vapor, en la sección terminal de la porción divergente de la tobera, fue de poco superior a la presión atmosférica, mientras que el vapor tenía la velocidad máxima compatible con sus condiciones corriente arriba de la sección crítica, o igual a 715 m/seg .

15. Después de 1 hora de funcionamiento se obtuvieron unos 150 kg de fibrillas con una longitud de $1,5-2,5 \text{ mm}$, diámetro medio (aparente) de 20 micras y área superficial (específica) de $4,1 \text{ m}^2/\text{g}$. El consumo de vapor fue de 2 kg/kg de fibrillas.

EJEMPLO 4

20. Este ejemplo se refiere a la preparación de fibrillas a partir de una composición polimérica de dos fases, en donde una fase está constituida por polietileno fundido (M.I. = 5) que contiene n-hexano líquido y la otra fase está constituida por n-hexano líquido que contiene polietileno en estado disuelto, dispersándose homogenea-

mente la primera fase en la última fase. Esta composición de dos fases se obtuvo calentando una solución polietilénica en n-hexano, conteniendo 100 g de polímero por 1 litro de solución, a la temperatura de 200°C y bajo la presión de 17 kg/cm².

5.

Bajo estas condiciones de temperatura y presión se extruyó la composición de dos fases a través de 8 toberas del dispositivo descrito en el ejemplo 1, con una velocidad de flujo total de 1.200 kg/h. En calidad de fluido se utilizó vapor a la temperatura de 205°C y a la presión de 18 kg/cm² en la entrada de la porción convergente de la tobera, a una velocidad de flujo de 300 kg/h.

10.

El valor de la presión del vapor en la porción divergente terminal de la tobera, en donde tuvo lugar el impacto con la composición polimérica extruida, fue de poco superior a la presión atmosférica, mientras que el vapor tenía una velocidad máxima de 900 m/seg.

15.

Después de un funcionamiento de 1 hora se obtuvieron alrededor de 150 kg de fibrillas con longitud de 2-2,5-mm, diámetro aparente de alrededor de 25 micras y área superficial de 8 m²/g.

20.

El consumo de vapor fue de 2 kg/kg de fibrillas.

= . =

25.

N O T A

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 29594 A/74 del 19 de Noviembre de 1974.

1. Procedimiento para la preparación de fibrillas o microfibrillas de polímeros sintéticos para papel, en donde se extruyen a través de una tobera soluciones, emulsiones o dispersiones de polímeros termoplásticos fibrogenos en un medio líquido bajo condiciones tales que se obtenga la vaporización instantánea del medio líquido en el ambiente de extrusión y se someten al impacto, en dicho ambiente de extrusión, de un chorro fluido gaseoso a alta velocidad, con una dirección angular con respecto a la dirección de extrusión de dicha solución, emulsión o dispersión, caracterizado porque en su realización se expande inicialmente dicho fluido a través de una tobera del tipo convergente-divergente y porque se extruye en la porción divergente de dicha tobera convergente-divergente la solución, emulsión o dispersión polimérica.
- 5.
- 10.
- 15.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución emulsión o dispersión polimérica se extruye en la zona de dicha porción divergente en donde el fluido alcanza la máxima velocidad compatible con sus condiciones termodinámicas corriente arriba de la porción divergente de la tobera.
- 20.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución, emulsión o dispersión polimérica se extruye en la sección terminal de la porción divergente de la tobera o en las proximidad de ésta.
- 25.

4. Procedimiento, de conformidad con la rei-

vindicación 2, caracterizado porque la zona en donde el fluido alcanza su velocidad máxima se encuentra en la sección terminal de la porción divergente de la tobera o en la proximidad de ésta.

5.

5. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, caracterizado porque la solución o dispersión polimérica se extruye a través de una serie de toberas dispuestas entorno de la porción divergente de la tobera por las que fluye el fluido.

10.

6. Procedimiento para la preparación de fibrillas o microfibrillas de polímeros sintéticos para papel.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

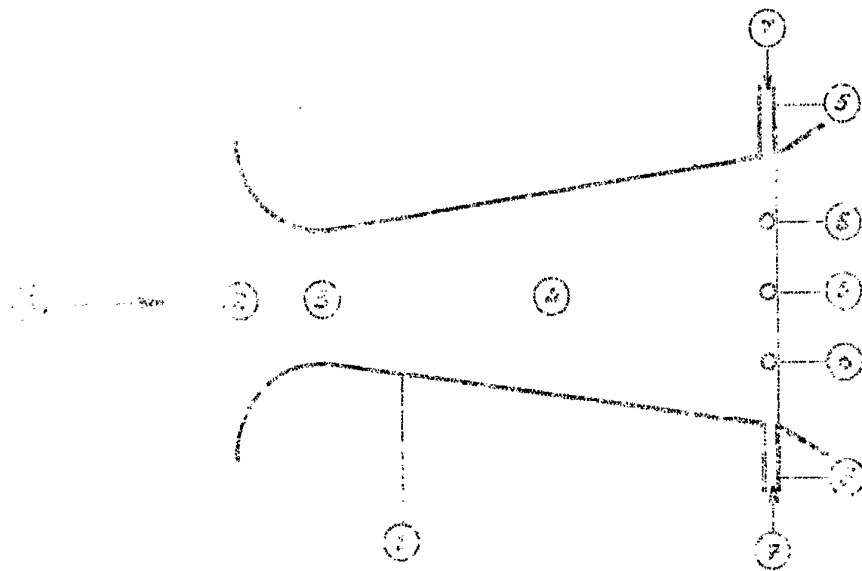
Madrid, a 18 Noviembre de 1975

p.a.

D. P.

Firmado: JOSE L. MORA

COS FE. 2065



Madrid, a 10 de Mayo de 1965

p.a.

JAIME ISIBAY

D. P.

Elaborado por el Sr. J. Isibay