



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO	(10) A1
(21)	448274	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	26.5.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
581.563	28.5.75	estadounidense

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	F2GB	

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA SECAR MATERIALES POROSOS MOJADOS CON AGUA.

(71) SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, DELAWARE, U.S.A.
(72) INVENTOR (ES)
HAROLD LEONARD JACKSON.
(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.
(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

15

Un procedimiento adecuado para el secado de materia-
les porosos mojados con agua, por ejemplo textiles, que con-
siste en forzar un líquido de desplazamiento a través de los
intersticios abiertos del material poroso mojado con agua pa-
ra eliminar el agua, estando constituido el líquido de des-
plazamiento por un disolvente orgánico normalmente líquido,
no miscible con agua, con un agente tensoactivo disuelto en
el mismo, teniendo dicho líquido de desplazamiento a 25°C una
tensión interfacial frente al agua no superior a alrededor de
10 dinas.cm⁻¹, a 25°C una densidad de alrededor de 1,25 g.
cm⁻³ como mínimo y una tensión de adhesión progresiva frente
al platino que es positiva, y recuperar el material poroso
cuyos intersticios abiertos están esencialmente libres de agua
líquida.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

25

30

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere al secado de materiales
porosos mojados con agua.

2. Descripción de la técnica anterior

Los métodos convencionales de secado de los materia-
les porosos mojados con agua por evaporación del agua consu-
men grandes cantidades de energía debido al gran calor espe-
cífico y calor latente de vaporización del agua. Los materia-
les no porosos o no absorbentes mojados con agua pueden ser
secados, con una menor inversión de energía, por desplazamien-
to del agua de las superficies de los materiales mediante lí-
quidos orgánicos de desplazamiento, no miscibles con agua. En
la patente estadounidense 3.397.150 se describe un procedi-
miento de este tipo para el desplazamiento del agua de las su

1 superficies no absorbentes, mediante técnicas de pulverización
o inmersión. El líquido de desplazamiento está constituido
por una solución en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano de un
5 fosfato de alquilo neutralizado con una alquilamina. En la pa-
tente estadounidense 3.386.181 se describe un procedimiento
continuo para el desplazamiento de agua de superficies no ab-
sorbentes, utilizando, por ejemplo, los líquidos de desplaza-
miento de la patente estadounidense 3.397.150. En la patente
10 belga 810.949 se describe una composición líquida para el
desplazamiento del agua, que comprende: (a) un compuesto fluo-
rado con un parámetro de solubilidad inferior a 8 aproximada-
mente, una densidad alrededor de 1,3 g/cc como mínimo a la
temperatura ambiente y un punto de ebullición superior a unos
15 20°C y (b) un agente tensoactivo disuelto en (a) en una pro-
porción de 0,01-5 % del peso de la composición, aproximadamen-
te, caracterizándose la composición por una tensión interfa-
cial con el agua de hasta unas 6 dinas/cm y un índice de solu-
bilización del agua inferior a 750 ppm aproximadamente. En la
20 patente estadounidense 3.003.247 se describe un procedimiento
para desplazar el agua de las superficies no absorbentes de
artículos como lana de vidrio, géneros de vidrio tejido y fi-
lamientos de nylon y poliéster mediante líquidos de desplaza-
miento constituidos por soluciones en hidrocarburos clorados
de agentes tensoactivos catiónicos.

25 COMPENDIO DE LA INVENCION

Mediante esta invención se proporciona un procedi-
30 miento para el desplazamiento de agua de los materiales poro-
sos con intersticios abiertos. Estos materiales comprenden las
masas fibrosas, las masas en partículas y los materiales de
celdilla abierta. El procedimiento se caracteriza por un flujo

1 forzado de un líquido de desplazamiento a través de los intersticios, que da lugar al desplazamiento del agua de los mismos, estando constituido el líquido de desplazamiento por un disolvente orgánico normalmente líquido, no miscible con agua, en
5 el que está disuelto un agente tensoactivo, teniendo el líquido de desplazamiento a 25°C una tensión interfacial frente al agua de hasta unas 10 dinas.cm⁻¹, una densidad de aproximadamente 1,25 g.cm⁻³ como mínimo y una tensión de adhesión progresiva frente al platino que es positiva.

10 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 ilustra una realización en proceso continuo para el desplazamiento del agua de una banda móvil, tal como una tela textil. La Figura 2 ilustra una realización de un procedimiento discontinuo para el desplazamiento del
15 agua de una bobina de hilo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El procedimiento de esta invención proporciona un medio de secado de los materiales porosos mojados con agua, con baja inversión de energía. Por mojado con agua se entiende que el material contiene sobre sus superficies agua líquida en una proporción de alrededor del 10 % como mínimo del volumen del material seco. El procedimiento no elimina el agua de cristalización ni el agua combinada, por ejemplo el agua químicamente eliminada, v.g. de un alcohol para dar una olefina o un éter. El procedimiento puede ser utilizado para eliminar el agua de los materiales porosos provistos de intersticios abiertos. Estos materiales comprenden las masas fibrosas, las masas en partículas y los materiales de celdillas abiertas. Los intersticios abiertos son intersticios que están sustancialmente exentos de barreras que puedan impedir el
20
25
30

1 flujo forzado del líquido de desplazamiento a través del ma-
terial. En el sentido utilizado aquí, el término poroso se em-
plea para describir los materiales que son capaces de retener
5 agua dentro de sus intersticios abiertos. Mediante esta inven-
ción se elimina del material prácticamente la totalidad del
agua superficial (agua adsorbida). El agua residual en los ma-
teriales así secados es aproximadamente la cantidad de humedad
que el material absorbe (índice de absorción) cuando está en
10 equilibrio con aire a 100 % de humedad relativa. Los índices
de absorción (obtenidos por extrapolación de los datos obte-
nidos a humedades más bajas) para varias fibras textiles comu-
nes están indicados en la Tabla I.

TABLA I

	<u>% en peso de agua</u>
15 poliéster (tereftalato de polietileno)	0,75
poliacrilonitrilo	8,9
nylon 66	9,0
algodón	28,5 como mí- nimo

20 Mediante el procedimiento de esta invención, el con-
tenido en agua de los substratos mojados con agua puede redu-
cirse hasta un grado aceptable en el mercado. Cuando se apli-
ca, por ejemplo, a la industria textil, el procedimiento de
la invención constituye un medio para secar textiles de forma
25 continua o discontinua, con un neto ahorro de energía y tiem-
po en comparación con los métodos convencionales de secado de
estos materiales. Por textil se entiende fibras, hilos, teji-
dos, alfombras, materiales fibrosos no tejidos y ropas.

30 El agua es desplazada del material poroso por el
paso forzado del líquido de desplazamiento, como se ha descri-
to anteriormente, a través del material. El material tratado

1 puede ser secado todavía más, es decir, por debajo de su índice de absorción, mediante métodos evaporativos, preferiblemente haciendo pasar vapores sobrecalentados del disolvente del líquido de desplazamiento a través del material. Opcionalmente, el material puede ser enjuagado con el disolvente del líquido de desplazamiento después del desplazamiento del agua pero antes del secado posterior citado. El paso forzado del líquido de desplazamiento se realiza mediante cualquier dispositivo adecuado que dé lugar a un flujo dirigido positivo del líquido de desplazamiento a través del material poroso; el procedimiento puede llevarse a cabo continua o discontinuamente. En un procedimiento discontinuo, por ejemplo en el desplazamiento del agua de los intersticios de bobinas de hilo, mechas textiles, géneros no tejidos, material para alfombras, alfombrillas, materiales celulares de celdilla abierta, polvos, copos o gránulos, estos medios están constituidos por dispositivos de bombeo, el uso de flujo por la acción de la gravedad, presurización de la vasija de almacenamiento y aplicación de presión hidráulica. El paso forzado del líquido de desplazamiento en procedimientos continuos, por ejemplo que implican el desplazamiento de agua de alfombras, géneros textiles, plásticos espumados o material en partículas adecuadamente soportado, puede conseguirse por medios similares. En general, se emplea el bombeo, por ejemplo mediante un chorro líquido o por aplicación de presión reducida a la cara de un material opuesta a la cara de contacto con el líquido de desplazamiento. La aplicación del líquido de desplazamiento como niebla o pulverización atomizada generalmente no es satisfactoria, igual que ocurre con la inmersión del material poroso

5

10

15

20

25

30

1 en un líquido de desplazamiento agitado o a ebullición. El
volumen de líquido de desplazamiento que debe ser forzado
a través de los intersticios del material poroso, es decir,
5 el volumen de flujo líquido requerido, es por lo menos igual
al volumen vacío real de los intersticios del material. Ha-
bitualmente se prefiere un flujo de dos a tres veces el volu-
men vacío. Pueden utilizarse mayores volúmenes de flujo y
pueden separarse cantidades adicionales de agua, pero habitual-
mente un flujo de dos a tres veces el volumen vacío elimina
10 esencialmente la totalidad del agua que puede ser eliminada
bajo las condiciones utilizadas. Las grandes velocidades de
flujo favorecen el desplazamiento del agua. Es decir, cuanto
mayor sea la velocidad a la que el líquido de desplazamiento
es forzado a través de los intersticios del material mojado
15 con agua, mayor es la cantidad de agua separada (hasta la
cantidad límite antes descrita). La velocidad de flujo máxi-
ma o mínima del líquido de desplazamiento es determinada ha-
bitualmente por el grado en que el material específico ha de
ser liberado del agua, estando determinado este último por el
20 uso al que se destina el material. Las propiedades del mate-
rial poroso y del líquido de desplazamiento pueden influir so-
bre la velocidad de flujo requerida para conseguir un nivel
específico de agua residual en el material poroso en más de
un orden de magnitud. Las propiedades del material poroso que
25 deben tenerse en consideración son su geometría volumétrica,
espesor, tamaño de poro, forma, composición de la superficie,
textura y contaminación. A continuación se incluye una descrip-
ción ilustrativa de las técnicas implicadas en la determina-
ción de las velocidades de flujo operables del líquido de
30 desplazamiento para una bobina de hilo cilíndrica con agujero

1 central. La velocidad de flujo viene definida en función del
área transversal del material poroso. Esta puede ser denomi-
nada flujo, que es el volumen de flujo (en cm^3) por área
transversal (en cm^2) por unidad de tiempo (en segundos).
5 También puede escribirse así: $\text{cm}^3 (\text{cm}^2 \cdot \text{seg.})^{-1}$ o $\text{cm.} (\text{seg.})^{-1}$.
Para la bobina de hilo antes citada donde el flujo es radial,
el área transversal es el área media logarítmica, $2\pi r_m l$, don-
de r_m es $\frac{r_2 - r_1}{\ln(r_2/r_1)}$ y r_1 y r_2 son, respectivamente, los radios
10 interno y externo de la bobina y l es la longitud de la bobina
(todo en cm); el área transversal del hilo se supone que
es cero. Se ha determinado que, en general, un flujo de como
mínimo alrededor de $0,1 \text{ cm.} \cdot \text{seg.}^{-1}$, preferiblemente por lo me-
nos alrededor de $1 \text{ cm.} \cdot \text{seg.}^{-1}$, separa la cantidad deseada de
15 agua. Además es conveniente que el flujo final sea alcanzado
en el tiempo más corto posible. Por lo tanto, la aceleración
del flujo o velocidad de aumento del flujo debe ser la mayor
posible dentro de los confines del material poroso. Los mé-
todos para conseguir el flujo necesario y la aceleración del
20 flujo deseada son conocidos. Por ejemplo, pueden emplearse
sistemas de válvulas de tal manera que el líquido de despla-
zamiento circule a través de un primer circuito que comprende
una bomba y un conducto y después sea repentinamente desviado
a un segundo circuito que comprende el material poroso. Esta
25 forma de operación es denominada aquí "impulsiva". El término
"pulsante" se utiliza aquí para describir una forma de ope-
ración, frecuentemente preferida, donde se emplean impulsos
múltiples. En el tratamiento de bandas móviles de material,
como telas textiles, el flujo forzado pulsante del líquido
de desplazamiento puede conseguirse haciendo pasar la banda
30 delante de una multiplicidad de chorros fijos. Alternativamen-

1 te, el líquido de desplazamiento puede ser chupado a través
de los intersticios, por ejemplo en una realización donde
la banda está sumergida en el líquido de desplazamiento y
unos medios succionadores proporcionan el flujo forzado de
5 líquido a través del material.

Los procedimientos anteriores pueden ser aplicados,
empleando modificaciones evidentes, al desplazamiento del
agua de materiales celulares de celdilla abierta. El térmi-
no "celdilla abierta" se utiliza aquí para indicar que las
10 celdillas están interconectadas. Son ejemplos de estos ma-
teriales celulares las espumas de poliuretano de celdilla
abierta. El procedimiento de la invención también es útil
para desplazar el agua del material fibroso que está combi-
nado con el material celular, por ejemplo material para
15 alfombras que está combinado con un soporte de espuma de
celdilla abierta. El método seleccionado para desplazar el
agua de la materia en partículas dependerá de factores ta-
les como la densidad y el tamaño de la partícula. Por ejem-
plo, el mineral de hierro en polvo sobre una cinta transfor-
20 madora foraminosa puede ser secado haciéndolo pasar bajo
chorros de líquido de desplazamiento.

Por razones de economía, generalmente es necesario
recuperar el líquido de desplazamiento para ser reutilizado.
Como el líquido de desplazamiento no debe ser miscible con
25 el agua, es decir, debe tener una solubilidad en agua a
25°C no superior al 0,5 % en peso, preferiblemente no supe-
rior a 0,05 % en peso, después de estar en contacto con el
material mojado con agua, constituirá la capa inferior de
una mezcla bifásica con el agua. La separación del agua y el
30 líquido de desplazamiento puede ser efectuada fácilmente,

1 por ejemplo por decantación. Preferiblemente, tanto en los
procedimientos continuos como discontinuos, el líquido de
desplazamiento y el agua deben separarse rápidamente. La ve-
5 locidad a la cual se produce la separación depende, en alto
grado, de la diferencia entre la densidad del agua y la den-
sidad del líquido de desplazamiento. Cuando esta diferencia
es inferior a 0,25 aproximadamente, algunas veces la separa-
ción es demasiado lenta. Por lo tanto, la densidad del líqui-
do de desplazamiento debe ser por lo menos alrededor de
10 1,25 g.cm⁻³ a 25°C.

Los líquidos de desplazamiento empleados en el
procedimiento de la invención están constituidos por un di-
solvente orgánico en el que está disuelto un agente tensoac-
15 tivo. Además de tener una densidad de alrededor de 1,25 g.
cm⁻³ como mínimo, el líquido debe tener una tensión interfa-
cial frente al agua no superior a unas 10 dinas.cm⁻¹ a 25°C
y una tensión de adhesión progresiva frente al platino que
sea positiva. Preferiblemente, la tensión interfacial no de-
be ser superior a unas 3 dinas.cm⁻¹. La tensión interfacial
20 es una característica muy conocida que refleja la tendencia
contráctil de una pareja de líquidos no miscibles. Más es-
pecíficamente, la tensión interfacial es una medida de la
tendencia de estos líquidos a reducir su área interfacial.
Cuanto mayor sea la tensión interfacial, mayor es la tenden-
25 cia a reducirse el área interfacial; cuanto menor sea la
tensión interfacial, menor es la tendencia a reducir el área
interfacial y más fácilmente una fase se dispersa en la otra
en forma de gotitas. Los valores de la tensión interfacial,
como se ha descrito aquí, se basan en determinaciones por el
30 método de la placa de Wilhelmy. El método empleado es esen-

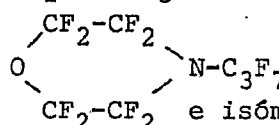
1 cialmente el mismo descrito por Heerties y colaboradores,
en Chemical Engineering Science, vol. 26, 1479 (1971), a ex-
cepción de que se utiliza una placa de platino brillante en
5 lugar de una placa ennegrecida. La tensión de adhesión es
el producto de la tensión interfacial por el coseno del ángu-
lo de contacto formado en el límite del líquido de despla-
zamiento, el agua y el substrato de platino, siendo medido el
ángulo a través del líquido de desplazamiento. Los líquidos
10 de desplazamiento empleados aquí tienen una tensión de adhe-
sión progresiva positiva en el siguiente sistema: líquido
de desplazamiento, agua y un substrato de platino. Para selec-
cionar los líquidos de desplazamiento útiles, no es necesario
medir realmente el ángulo de contacto. Solamente es necesario
15 saber que la tensión de adhesión progresiva es positiva. La
tensión de adhesión es positiva si el menisco del líquido de
desplazamiento sube en el agua a medida que la placa de Wil-
helmy es descendida a través de la interfase agua-líquido de
desplazamiento.

20 El disolvente del líquido de desplazamiento deter-
mina primariamente la inmiscibilidad con agua y la densidad
del líquido. En otras palabras, el agente tensoactivo ejerce
poco efecto sobre estas propiedades. Los disolventes que son
adecuados aquí deben tener una densidad como mínimo de alre-
25 dedor de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C y deben ser inmiscibles con el
agua. Como el disolvente del líquido de desplazamiento debe
ser separado del substrato, por ejemplo por evaporación, y
generalmente es recuperado, se prefiere que el punto de ebu-
llición del disolvente sea suficientemente alto para permitir
la condensación de sus vapores mediante refrigerantes enfria-
30 dos por agua. Por lo tanto, es preferible que el punto de

1 ebullición a la presión atmosférica del disolvente sea como
mínimo alrededor de 20°C. Además, para reducir al mínimo el
consumo de energía, el disolvente debe tener un punto de
ebullición normal no superior a unos 150°C, preferiblemente
5 no superior a unos 50°C. Asimismo, por razones de conserva-
ción de la energía, el disolvente debe poseer un calor la-
tente de vaporización a su temperatura de ebullición infe-
rior a unas 100 calorías/g, preferiblemente inferior a unas
50 cal/g. Los disolventes orgánicos adecuados que cumplen
10 los criterios anteriores se encuentran generalmente entre
los clorocarburos y los compuestos fluorados. Los compuestos
fluorados incluyen los fluocarburos y los clorofluocarburos.
Los compuestos fluorados utilizables son los hidrocarburos
alifáticos y cicloalifáticos fluorados y clorofluorados y
15 los fluoréteres y fluor-terc-aminas alifáticos y cicloalifá-
ticos. Se prefieren los compuestos fluorados debido a que
no son inflamables y a su mayor inercia e insolubilidad en
los polímeros y materiales fibrosos, a su baja toxicidad,
punto de ebullición, calor específico y calor latente de va-
20 porización y a su rápida y eficiente capacidad de separación
del agua. Entre los compuestos fluorados, se prefieren los
clorofluocarburos, siendo los más preferidos el tricloro-
fluormetano y el 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano. Entre
los fluocarburos, el preferido es el perfluordimetilciclo-
25 butano. Los clorocarburos, aunque utilizables, en algunas
aplicaciones presentan graves inconvenientes. Pueden disol-
verse en ciertos substratos poliméricos y pueden atacar a
ciertos substratos más que los fluorcarburos y los clorofluor-
carburos. Por ejemplo, de acuerdo con la temperatura, hasta
30 el 10 % en peso de tetracloroetileno puede disolverse en

1 poli(tereftalato de etileno). Los clorocarburos también son
 generalmente más tóxicos y menos estables que los fluocar-
 buros y los clorofluocarburos. La Tabla II incluye los di-
 solventes que son adecuados aquí.

5 TABLA II

Disolvente	Densidad (g.cm ³ a 25°C)	Calor laten- te a p.p. en cal/g	Punto de ebulli- ción (°C)
CCl ₄	1,59	47	77
CCl ₃ CH ₃	1,34	55*	74
10 CCl ₂ =CHCl	1,46	57	87
CCl ₂ =CCl ₂	1,62	50	121
isómeros C ₇ F ₁₆	1,75	21*	80-88
CF ₂ -CF-CF ₃			
CF ₂ -CF-CF ₃ e isómero	1,67	22*	45
15  e isómeros	1,78	20*	90-107
CCl ₃ F	1,49	44	24
CCl ₂ FCClF ₂	1,57	35	48
CCl ₂ FCCl ₂ F	1,64	37	93
CHF ₂ CH ₂ Cl	1,31	64*	35
20 CHClFCHClF	-	52*	59
CHF ₂ CHCl ₂	1,49	52*	60
CH ₂ ClCF ₂ Cl	1,42	50*	47
CCl ₂ FCH ₂ F	-	50*	48
CHCl ₂ CF ₃	1,48	41*	29
CHClFCF ₂ Cl	1,50	41*	28
25 CHF ₂ CCl ₂ F	-	42*	30
CF ₃ CCl ₂ CF ₃	1,59	30*	33
CF ₃ CClFCClF ₂	1,59	29*	35
CF ₂ CF ₂ CCl	1,64	30	74
30 CF ₂ ClCF ₂ CCl ₃	1,69	32	114
CF ₃ CFClCFClCF ₃	1,68	26*	63

1

TABLA II (continuación)

Disolvente	Densidad (g.cm ⁻³ a 25°C)	Calor laten- te a p.p. en cal/g	Punto de ebulli- ción (°C)
CF ₃ CF ₂ CCl ₂ CF ₃	-	26*	64
CF ₃ CF ₂ CF ₂ OCFHCF ₃	1,54	23	41
F[CF(CF ₃)CF ₂ O] ₂ CFHCF ₃	1,66	17	104

5

* Calculado mediante la regla de Trouton: $\frac{\Delta H}{T} = 21$, donde H es el calor de vaporización de un mol-gramo y T es la temperatura de ebullición absoluta a una atmósfera de presión.

10

Las propiedades del líquido de desplazamiento también dependen de la naturaleza y de la concentración del agente tensoactivo disuelto en el mismo. El agente tensoactivo, que puede ser aniónico, catiónico, no iónico o anfótero, está seleccionado, así como su concentración, de manera que el líquido de desplazamiento tenga una tensión interfacial frente al agua no superior a alrededor de 10 dinas.cm⁻¹ a 25°C y presente una tensión de adhesión progresiva positiva frente al platino. A medida que aumenta la concentración de agente tensoactivo, disminuye la tensión interfacial. La estructura del agente tensoactivo es importante solamente hasta el punto en que la estructura contribuya a la solubilidad del agente tensoactivo en el disolvente, a la tensión interfacial y a la tensión de adhesión del líquido de desplazamiento. La concentración del agente tensoactivo disuelto en el disolvente está comprendida aproximadamente entre 0,005 y 1 % en peso, calculada sobre el peso del líquido de desplazamiento. Se prefiere emplear agentes tensoactivos a concentraciones de alrededor de 0,05-0,5 % en peso, especialmente cuando es deseable reducir al mínimo los depósitos residuales de agente tensoactivo sobre el material. Ocasionalmente pueden ser

15

20

25

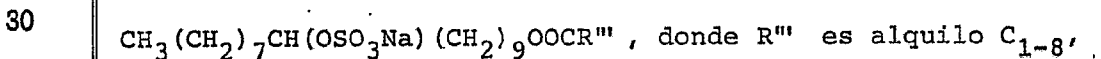
30

1 deseables estos depósitos residuales si el agente tensoacti-
 vo comunica una propiedad interesante al material poroso. Por
 ejemplo, algunos de estos agentes pueden comunicar resisten-
 5 cia a la corrosión o tacto mejorado o también pueden servir
 como agentes antiestáticos. En estos casos, puede ser conve-
 niente el uso de concentraciones de agentes tensoactivos su-
 periores al 1 % en peso. Los agentes tensoactivos preferidos
 son aquellos poco solubles en agua y que no dispersan canti-
 dades sustanciales del líquido de desplazamiento en el agua.

10 Entre los agentes tensoactivos aniónicos conocidos
 que son adecuados para uso aquí se encuentran los alquilar-
 carboxilatos de cadena larga, alquilsulfatos, alquilarilsulfo-
 natos, amidosulfonatos, ésteres sulfónicos, alquifosfatos
 15 y fosfonatos y alquil-éter-sulfatos y fosfatos. Algunos
 ejemplos típicos, aunque no exhaustivos, de agentes tenso-
 activos aniónicos son: (1) las sales de alquilamina de los
 ésteres monofosfóricos y bifosfóricos de alcoholes grasos;
 estas sales son de fórmula $(RO)_a PO(OH)_{3-a} (NH_2R'')_{3-a}$ donde
a es 1 o 2, R es alquilo C_{8-14} y R'' es alquilo C_{6-18} , por
 20 ejemplo las sales de 2-etilhexilamina de mono(tridecil) y bi-
 (tridecil)fosfatos mezclados; (2) ésteres bialquílicos de
 ácidos dicarboxílicos sulfonatados; estos ésteres responden
 a la fórmula



donde R es alquilo C_{6-12} , por ejemplo el éster bi(octílico)
 del ácido sodio-sulfosuccínico; (3) ésteres de alcohol olef-
 lico sulfatado; estos ésteres son de fórmula



1 por ejemplo CH_3 ; y (4) sales de alquilamina de ésteres mono-
fosfóricos y bifosfóricos de alquil-poli(oxialquilen)alco-
holes; estas sales son de fórmula

5
$$[\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n]_a \text{PO}(\text{OH})_{3-a} \cdot (\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3)_{3-a}$$
, donde R es alquilo
 C_{6-18} , n es 1-4, preferiblemente 2, a es 1 o 2, R_1 es H,
fenilo o alquilo C_{1-12} y cada uno de los grupos R_2 y R_3 es
H o alquilo C_{1-12} , por ejemplo una mezcla de

$$[\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2 \text{PO}(\text{OH})_2 \cdot (\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)_2$$
 y
$$[\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]_2 \text{PO}(\text{OH}) \cdot (\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2)$$
.

10 Entre los agentes tensoactivos catiónicos conocidos
que son adecuados para uso aquí, se encuentran las aminas,
las sales de ácidos orgánicos e inorgánicos de las mismas y
las sales de amonio cuaternario que contienen como mínimo
un sustituyente alquilo de cadena larga, de 6 a 20 átomos
15 de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.
El átomo de nitrógeno puede estar unido directamente al sus-
tituyente alquilo de cadena larga, por ejemplo como en un
cloruro de alquil-trimetilamonio de cadena larga; puede es-
tar separado del sustituyente alquilo de cadena larga me-
20 diante un grupo intermedio o ligante, por ejemplo una amida,
éster o éter o un grupo ligando; o puede formar parte de un
anillo heterocíclico al que está unido un sustituyente
alquílico de cadena larga, por ejemplo como en una imidazoli-
na o en una oxazolina sustituida. Algunos ejemplos típicos
25 pero no exhaustivos de agentes tensoactivos catiónicos son:
cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de dimetildicocoamo-
nio, bromuro de cetilpiridinio, el éster dioleico de N,N,N'-
N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina cuaternizada con
0,7-1,7 moles de sulfato de dimetilo por mol de etilendiami-
30 na y N-[2-($\text{C}_{17}\text{H}_{31-35}$)amidoetil]etanolamina, incluyendo el

1 radical $C_{17}H_{31-35}$ tanto los grupos alquilo saturados como los grupos alquilo insaturados que contienen uno y dos dobles enlaces. Son agentes tensoactivos catiónicos especialmente útiles las imidazolininas de fórmula



10 donde R^1 es alquilo o alquenoilo C_{10-20} , R^2 es $-(CH_2)_nOH$ o $-(CH_2)_n-NHCOR^3$ donde n es 1-6 y R^3 es alquilo o alquenoilo C_{10-20} . Los agentes tensoactivos preferidos son las imidazolininas de la fórmula anterior donde R^1 es $C_{17}H_{31-35}$ y R^2 es $C_{17}H_{31-35}CONHCH_2CH_2$ (preparadas a partir de ácidos de tall-oil y dietilentriamina) y donde R^1 es $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7$ y R_2 es $HOCH_2CH_2$ (preparado a partir de ácido oleico y N-(2-aminoetil)etanolamina).

15 Algunos de los agentes tensoactivos más útiles son aquéllos que derivan de un anión grande y un catión grande, cada uno de los cuales es a su vez tensoactivo y que son tales que no es posible establecer inequívocamente si el agente

20 tensoactivo es de carácter aniónico o catiónico. Este agente tensoactivo, que es el agente más preferido, es la sal de ácido oleico de 1-(2-hidroxi-etil)-2-($C_{17}H_{31-35}$)-2-imidazolinina. También pueden utilizarse mezclas de agentes tensoactivos aniónicos y catiónicos, por ejemplo una mezcla de cantidades

25 aproximadamente equimoleculares del agente tensoactivo catiónico formado por cuaternización del éster dioleico de N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxi-propil)etilendiamina con 1,7 moles de sulfato de dimetilo y el agente tensoactivo aniónico formado por neutralización de una mezcla de fosfatos de mono y bi(tri-

30 decilo) con 2-etilhexilamina.

1 Entre los agentes tensoactivos no iónicos conocidos,
los que son adecuados para uso aquí se encuentran predominan-
temente entre agentes que contienen bloques de unidades poli-
(oxialquileno), teniendo el radical alquileno de 2 a 4 átomos
5 de carbono, más corrientemente 2 o 3 átomos de carbono. Uno
de estos agentes que es útil aquí, puede ser representado
por la fórmula $H(OCH_2CH_2)_5[OCH(CH_3)CH_2]_{30}(OCH_2CH_2)_5-OH$. Un
agente tensoactivo no iónico conocido que es especialmente
útil en los disolventes muy fluorados, como el perfluordime-
10 tilciclobutano, es el $F[CF(CF_3)CF_2O]_9CF(CF_3)CO(OCH_2CH_2)_6OCH_3$.

También pueden utilizarse agentes tensoactivos anfo-
líticos conocidos. Un ejemplo de agente de este tipo es el
 $F[CF(CF_3)CF_2O]_2CF(CF_3)CONH(CH_2)_3N^+(CH_2)_3COO^-$.

15 Otra consideración a tener en cuenta en la elección
del líquido de desplazamiento es la eficacia del líquido para
solubilizar el agua. Algunas combinaciones de agente tensoacti-
vo-disolvente solubilizan grandes cantidades de agua. Por ejem-
plo, la combinación de 0,064 % en peso de dodecilmucosulfo-
nato de isopropilamonio en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano
20 solubiliza alrededor de 3290 partes por millón en peso de agua.
Se prefiere emplear combinaciones que solubilicen cantidades
menores de agua, por ejemplo no más de alrededor de 750 partes
por millón, para evitar la deposición del agua solubilizada
sobre el substrato al evaporarse el disolvente del líquido de
25 desplazamiento. La cantidad de agua solubilizada, en partes
por millón en peso, se denomina aquí índice de solubilización.
Este parámetro, que está descrito en la patente belga 810.949,
se mide valorando agua destilada en una muestra de 100 ml de
líquido de desplazamiento hasta que una gota no pasa a solu-
30 ción transparente. La mezcla se deja en reposo por lo menos

1 durante una hora, después de lo cual se analiza la capa de
disolvente para determinar el agua que contiene por el cono-
cido método de Karl Fischer. Los líquidos de desplazamiento
especialmente preferidos son aquellos que, además de una ten-
5 sión interfacial frente al agua no superior a unas 10 dinas.
 cm^{-1} a 25°C , una tensión de adhesión progresiva positiva
frente al platino y una densidad de alrededor de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$
como mínimo, presentan un índice de solubilización de no más
de alrededor de 750 partes por millón.

10 El procedimiento de la invención deja al material
poroso esencialmente exento de agua adsorbida. Normalmente
se recupera el disolvente del líquido de desplazamiento. Es
satisfactorio cualquier proceso de recuperación adecuado.
Como la conservación de la energía, el tiempo que dura el
15 proceso y los costes de operación son importantes, especial-
mente en la práctica comercial, se prefiere hacer circular
vapores de disolvente sobrecalentados a través del material
hasta que este último está exento de líquido de desplazamien-
to, preferiblemente hasta que la temperatura del material es
20 de 100°C como mínimo. El líquido de desplazamiento inicial-
mente expulsado por los vapores de disolventes sobrecalenta-
dos puede ser normalmente reutilizado después de filtración y,
si es necesario, ajuste de la concentración de agente tensoac-
tivo. El disolvente evaporado del material poroso es conden-
25 sado, separado del agua por decantación y reconstituído con
agente tensoactivo. Es preferible utilizar vapor de agua se-
co para expulsar el resto de vapores de disolvente del mate-
rial poroso hasta un refrigerante para su recuperación.

30 La Figura 1 ilustra una realización preferida del
procedimiento de la invención aplicado al tratamiento conti-

1 nuo de una banda móvil, tal como una tela textil, donde la
operación de desplazamiento se combina con la recuperación
del disolvente líquido de desplazamiento. Una banda móvil 1
atraviesa la ranura de entrada 2 para entrar en la cámara
5 de desplazamiento de agua 3. En la cámara 3, la banda pasa
bajo los rodillos guía 4 y desde allí asciende entre boqui-
llas rociadoras de chorro 5, preferiblemente escalonadas,
que dirigen corrientes de líquido de desplazamiento 6 (pro-
cedente del tanque de almacenamiento 20 a través de la bom-
10 ba 11 y el conducto 12) contra la banda 1 a través de los
intersticios de la misma. A continuación, la banda pasa en-
tre unos rodillos escurridores 7 opcionales que reducen el
contenido de líquido, típicamente, en el caso de un líquido
15 fluorclorocarbonado, a alrededor de 1,6 veces el peso del
tejido. El agua desplazada y el líquido de desplazamiento
pasan por la acción de la gravedad a través del conducto 8
hasta el separador de agua 9, donde el agua se recoge como
capa superior 10 que normalmente se desprecia. El líquido
20 de desplazamiento 6 exento de agua procedente de 9 se devuel-
ve al tanque de almacenamiento 20 hasta que es enviado a
las boquillas de chorro 5 a través de la bomba 11 y el con-
ducto 12. Si el líquido de desplazamiento 6 ha de emplearse
caliente, pueden utilizarse unos calentadores (no mostrados),
por ejemplo en el conducto 12. La banda, ahora esencialmente
25 exenta de agua, pasa por la ranura 13 a la carcasa de la zo-
na de evaporación de disolvente 14 que contiene vapores del
disolvente esencialmente puros. Después la banda móvil 1 pa-
sa entre distribuidores 15 de vapor sobrecalentado para eva-
porar el disolvente del líquido de desplazamiento. Los vapo-
30 res de disolvente salen de la carcasa 14 y pasan al refrige-

1 rante 16 a velocidad suficiente para mantener la presión
deseada en la carcasa 14. El disolvente condensado es alma-
cenado para ser utilizado de nuevo (por medios no mostrados).
Los vapores de la carcasa 14 son recogidos por el ventilador
5 17, forzados a través del sobrecalentador 18, donde son ca-
lentados y desde allí a los distribuidores de vapor 15. La
banda 1, que ahora solamente contiene en sus intersticios
disolvente en forma de vapor, sale de la carcasa 14 y pasa
al cierre de vapor de agua 19. En este último, la banda
10 se encuentra con un chorro en contracorriente de vapor de
agua sobrecalentado que desplaza a los vapores de disolvente
de los intersticios de la banda y evita que escapen a la
atmósfera. Los vapores de disolvente barridos del cierre
de vapor de agua 19 se recuperan por condensación y decanta-
15 ción (por medios no mostrados). La banda tratada de la sali-
da del cierre de vapor de agua 19 está ahora seca. La pre-
sión en el cierre de vapor de agua 19 se regula de manera
que se impide el escape de cualquier cantidad sustancial de
vapores de disolvente. Normalmente es preferible que entre
20 vapor de agua en la carcasa 14 de la zona de evaporación a que
se pierdan vapores de disolvente. Si entran en la carcasa 14
cantidades sustanciales de vapor de agua, humedeciendo así a
la corriente de disolvente que sale del refrigerante 16, el
condensado difásico puede ser separado por decantación (por
25 medios no mostrados). Se emplean medios (no mostrados) para
suministrar disolvente al sobrecalentador 18 para iniciar la
operación. Preferiblemente, aunque no está indicado en la
figura, se emplea un cierre de vapor de agua, similar al
19, o un cierre hidráulico, que comprende medios para sumer-
30 gir la banda por debajo de una capa de agua, dispuesta de ma-

1 nera que cierre la ranura de entrada 2 al conducto de gas. Análogamente, puede emplearse una cámara de cierre de vapor de disolvente que comprende rodillos escurridores (no mostrados) para evitar el paso del gas a través de la ranura 13.

5 La Figura 2 ilustra una realización discontinua del procedimiento para desplazar agua de una bobina de hilo. En esta realización, las operaciones de desplazamiento del agua, evaporación del disolvente mediante vapor sobrecalentado y desplazamiento del vapor mediante vapor de agua sobrecalentado tienen lugar por etapas. En la primera etapa, se bombea líquido de desplazamiento 21 mediante la bomba 22 al núcleo de la bobina de hilo 23. El líquido de desplazamiento sale a través de la bobina desplazando al agua de los intersticios de la misma. La mezcla de líquido de desplazamiento y agua pasa a la carcasa 24 y desde allí fluye al separador de agua 25 donde se separa el agua y normalmente se desprecia por el conducto 26. El líquido de desplazamiento 21 se devuelve al tanque de almacenamiento 27 para ser reutilizado. En la segunda etapa, se bombean vapores de disolventes sobrecalentados a través de la bobina de hilo. Los vapores atraviesan la bobina, convirtiendo el disolvente líquido que contiene en vapor. Los vapores salen de la carcasa 24 a la bomba 28 que los fuerza hacia el núcleo de la bobina de hilo a través del sobrecalentador 29, donde son calentados. Se introduce una pequeña cantidad de disolvente (por medios no mostrados) en el conducto 30 al iniciar la operación de evaporación para proporcionar vapor para la puesta en marcha. A través del refrigerante 31 se elimina una cantidad de vapor que corresponde aproximadamente a la cantidad evaporada en la bobina de hilo. En la tercera etapa, cuando prácticamente la totalidad del disol-

1 vente de la bobina 23 se ha evaporado, se introduce vapor de
agua seco (por medios no mostrados) en el conducto 30. Des-
pués de pasar (opcionalmente) por el sobrecalentador 29, el
vapor de agua seco pasa por la bobina 23, desplazando a los
5 vapores de la misma y de la carcasa 24. El vapor de agua seco
debe encontrarse a una temperatura tal que prácticamente no
se produzca condensación del mismo sobre el hilo. El vapor de
agua y los vapores de disolvente atraviesan el refrigerante 31
donde son condensados. El agua desplazada 32 se recoge como
10 capa superior en el separador 33 y normalmente se desprecia.
El disolvente 34 se recoge para ser reutilizado (por medios
no mostrados).

15 Aunque no es preferible, el líquido de desplazamien-
to, el vapor sobrecalentado y el vapor de agua pueden circular
en la otra dirección a través de la bobina, es decir, desde
fuera adentro. Mediante modificaciones evidentes, pueden se-
carse al mismo tiempo varias bobinas.

20 Los siguientes ejemplos incluyen demostraciones del
uso de los líquidos de desplazamiento que están dentro o fue-
ra de la definición antes dada. Se han empleado diversos dis-
positivos para forzar al líquido de desplazamiento a través
de los intersticios de los materiales porosos. Por ejemplo,
los líquidos de desplazamiento han sido forzados impulsivamen-
te a través de varias clases de bobinas de hilo contenidas en
25 un dispositivo de teñido de bobinas de hilo. Los ejemplos que
utilizan este dispositivo serán denominados en lo que sigue
ejemplos del procedimiento A. En una variación del procedimien-
to A, denominada en lo que sigue ejemplos del procedimiento B,
unas mechas de hilo y unas guatas no tejidas, mojaadas con agua,
30 se ponen en contacto por impulsos desplazando el líquido de

1 desplazamiento desde un circuito cerrado a un circuito que
comprende un contenedor relleno más o menos apretadamente
con las mechas o guatas. En otro ejemplo, denominado en lo
que sigue procedimiento C, el agua es desplazada de una alfom
5 bra de nylon por aplicación de una tubería abierta directa-
mente a la alfombra y después dirigiendo el líquido de despla-
zamiento a través de la tubería en contacto con la alfombra
por impulsos. Después de poner en contacto los substratos
fibrosos con el líquido de desplazamiento, el agua residual
10 que queda sobre y en el interior de las fibras se mide por
extracción con metanol de las fibras, seguido de determina-
ción del agua extraída por el metanol. Para realizar la de-
terminación del agua, la muestra fibrosa de peso conocido,
mojada con el líquido de desplazamiento, se transfiere rápi-
15 damente a un contenedor cerrado alquitranado que contiene
metanol absoluto y se retiene allí durante 24 horas con agi-
tación ocasional. Se toman muestras alícuotas y se analiza
el agua por el conocido método de Karl Fischer. El porcenta-
je en peso de agua residual en la muestra se calcula sobre
20 la base de la muestra seca, es decir, después de corregir el
peso del líquido de desplazamiento en la muestra.

EJEMPLOS 1-28

La Tabla III contiene ejemplos que demuestran que las
combinaciones de agente tensoactivo y disolvente que cumplen
25 los criterios de la invención sobre tensión interfacial, ten-
sión de adhesión y densidad, desplazan al agua de los mate-
riales fibrosos indicados en la tabla en un grado comparable
a las tolerancias de humedad a 100 % de humedad relativa,
mostradas en la Tabla I. Los líquidos de desplazamiento de
30 los Ejemplos 11, 12, 13, 14, 16, 17, 22, 23, 26, 27 y 28 no

1 cumplen los criterios de la invención y en general dejan cantidades de agua muy superiores a las tolerancias de humedad a 100 % de humedad relativa. Se cree que el líquido de desplazamiento del Ejemplo 17, que tampoco cumple los criterios

5 de la invención, reduce el nivel de agua residual a un valor bajo debido a que el alto grado de compactación ha forzado a gran parte del agua fuera de la bobina de hilo. La Tabla IV muestra la composición y el tipo de agentes tensoactivos empleados en los 28 ejemplos.

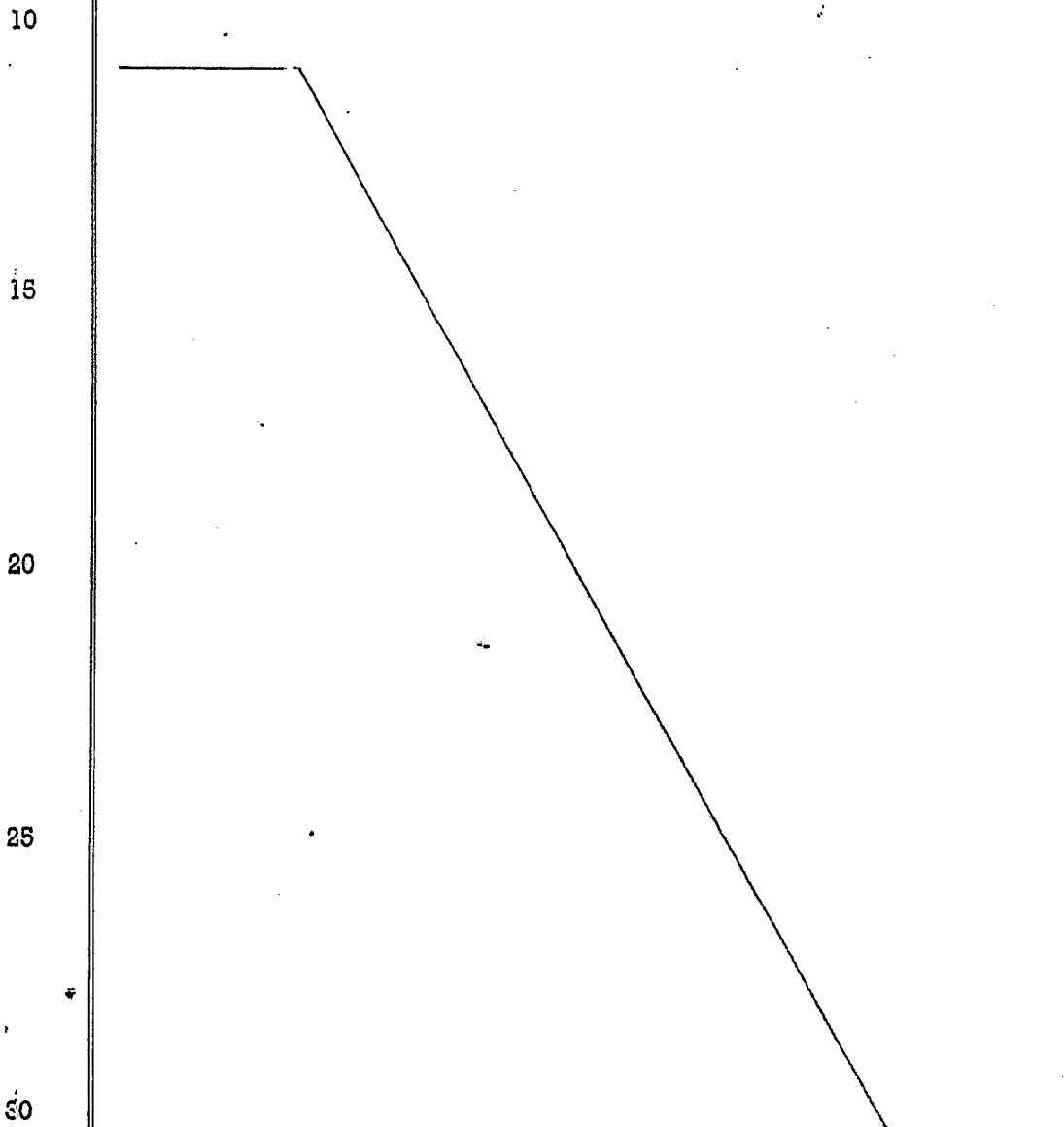


TABLA III

Pro- Ej. ce- n° SO	Disolvente	Agente tensoac- tivo (% en peso)	Conc. de agente tensoac- tivo (% en peso)	Tensión interfa- cial (d ₁₂ nas. cm ² /l)	Tensión de adhesión (signo)	Densidad de solución en agua (ppm en peso)	Índice de solubili- zación en agua (ppm en peso)	Desplazamiento de agua de	Flujo vo- lúmetrico (cm. seg ⁻¹)	Agua re- sidual (% en peso)	
1	B	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	guata de poliéster (3)	-	0,46
2	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de hilo de poliéster (2)	7	0,9
3	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de hilo de poliéster (2)	5	1,0
4	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de hilo de nylon 66 (1)	10	11,0
5	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de poliacrilonitrilo (1)	10	8,0
6(a) C		CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	alfombra de nylon (3)	10	5,8
(b) C		CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	alfombra de nylon (3)	1	18
7	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de algodón mercerizado (1)	10	52,9
8	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de algodón mercerizado (1)	(3) 10	28,7
9	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507	bobina de algodón mercerizado (1)	10	33,8
10	B	CCl ₂ FCClF ₂	7	0,318	9	+	1,57	89	guata de poliéster (3)	13	12,0
11	B	CCl ₂ FCClF ₂	7	0,064	11	+	1,57	-	guata de poliéster (3)	-	18,0
12	B	CCl ₂ FCClF ₂	7	0,006	12	+	1,57	-	guata de poliéster (3)	-	29,0
13	B	CCl ₂ FCClF ₂	8	0,064	5	-	1,57	107	guata de poliéster (3)	11	27,2
14	B	CCl ₂ FCClF ₂	9	0,064	8	-	1,57	61	guata de poliéster (3)	11	15
15	B	CCl ₂ FCClF ₂	11	0,064	3	+	1,57	-	guata de poliéster (3)	11	5,0
16	B	CCl ₂ FCClF ₂	ninguno	-	46	+	1,57	-	guata de poliéster (3)	11	43
17	B	CCl ₂ FCClF ₂	ninguno	-	46	+	1,57	-	bobina de hilo de poliéster (3)	(1) 11	6
18	A	CCl ₂ FCClF ₂	1 y 6	0,064 0,054	-	+	1,57	-	mecha de poliacrilonitrilo (3)	-	6,2
19	A	CCl ₃ F	5	0,067	-	-	1,49	-	guata de poliéster (3)	11	5,1
20	A	CCl ₃ CH ₃	2	0,029	3	+	1,34	-	guata de poliéster (3)	11	0,9
21	A	CCl ₃ CH ₃	13	0,037	3	+	1,34	-	guata de poliéster (3)	11	0,3
22	A	CCl ₃ CH ₃	14	0,149	17	-	1,34	-	guata de poliéster (3)	11	31
23	A	CCl ₃ CH ₃	ninguno	-	26	-	1,34	-	guata de poliéster (3)	11	27
24	A	CCl ₂ =CHCl	3	0,171	1	+	1,46	-	guata de poliéster (3)	11	0,6
25	A	CCl ₂ =CCl ₂	4	0,184	-	-	1,63	-	guata de poliéster (3)	11	0,8
26	A	CCl ₂ =CCl ₂	10	0,061	29	+	1,63	-	guata de poliéster (3)	11	39
27	A	CCl ₂ =CCl ₂	12	0,061	16	+	1,63	-	guata de poliéster (3)	11	36
28	A	CCl ₂ =CCl ₂	ninguno	-	44	+	1,63	-	guata de poliéster (3)	11	41

(1) Compactado 30-40 %, es decir hasta el 70-60 % de la longitud de la bobina

(2) No compactado

(3) Flujo pulsante

TABLA III

Ej. n°	Pro-ceso	Disolvente	Agente tensoactivo n°	Conc. de agente tensoactivo (%) en peso	Tensión interfacial (din. cm ⁻¹)	Tensión de adhesión (signo)	Densidad (g. cm ⁻¹) (25°C)	Índice de solubilización en agua (ppm en peso)
1	B	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
2	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
3	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
4	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
5	A	CCl ₂ FCClF ₂		0,064	2	+	1,57	507
10	6(a)	C CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
	(b)	C CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
7	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
8	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
9	A	CCl ₂ FCClF ₂	1	0,064	2	+	1,57	507
10	B	CCl ₂ FCClF ₂	7	0,318	9	+	1,57	89
11	B	CCl ₂ FCClF ₂	7	0,064	11	+	1,57	-
15	12	B CCl ₂ FCClF ₂	7	0,006	12	+	1,57	-
13	B	CCl ₂ FCClF ₂	8	0,064	5	-	1,57	107
14	B	CCl ₂ FCClF ₂	9	0,064	8	-	1,57	61
15	B	CCl ₂ FCClF ₂	11	0,064	3	+	1,57	-
16	B	CCl ₂ FCClF ₂	ninguno	-	46	+	1,57	-
17	B	CCl ₂ FCClF ₂	ninguno	-	46	+	1,57	-
20	18	A CCl ₂ FCClF ₂	1 y 6	0,064 0,054	-	+	1,57	-
19	A	CCl ₃ F	5	0,067	-	-	1,49	-
20	A	CCl ₃ CH ₃	2	0,029	3	+	1,34	-
21	A	CCl ₃ CH ₃	13	0,037	3	+	1,34	-
22	A	CCl ₃ CH ₃	14	0,149	17	-	1,34	-
23	A	CCl ₃ CH ₃	ninguno	-	26	-	1,34	-
25	24	A CCl ₂ =CHCl	3	0,171	1	+	1,46	-
25	25	A CCl ₂ =CCl ₂	4	0,184	-	-	1,63	-
26	A	CCl ₂ =CCl ₂	10	0,061	29	+	1,63	-
27	A	CCl ₂ =CCl ₂	12	0,061	16	+	1,63	-
28	A	CCl ₂ =CCl ₂	ninguno	-	44	+	1,63	-

(1) Compactado 30-40 %, es decir hasta el 70-60 % de la longitud de la

(2) No compactado

(3) Flujo pulsante

TABLA III

Densidad (g.cm ⁻¹) (25°C)	Índice de solubilidad en agua (ppm en peso)	Desplazamiento de agua de	Flujo volumétrico (cm.seg ⁻¹)	Agua residual (% en peso)
1,57	507	guata de poliéster (3)	-	0,46
1,57	507	bobina de hilo de poliéster(2)	7	0,9
1,57	507	bobina de hilo de poliéster(2)	5	1,0
1,57	507	bobina de hilo de nylon 66 (1)	10	11,0
1,57	507	bobina de poliacrilonitrilo(1)	10	8,0
1,57	507	alfombra de nylon (3)	10	5,8
1,57	507	alfombra de nylon (3)	1	18
1,57	507	bobina de algodón mercerizado(1)	10	52,9
1,57	507	bobina de algodón mercerizado(1) (3)	10	28,7
1,57	507	bobina de algodón mercerizado(1)	10	33,8
1,57	89	guata de poliéster (3)	13	12,0
1,57	-	guata de poliéster (3)	-	18,0
1,57	-	guata de poliéster (3)	-	29,0
1,57	107	guata de poliéster (3)	11	27,2
1,57	61	guata de poliéster (3)	11	15
1,57	-	guata de poliéster (3)	11	5,0
1,57	-	guata de poliéster (3)	11	43
1,57	-	bobina de hilo de poliéster(3) (1)	11	6
1,57	-	mecha de poliacrilonitrilo(3)	-	6,2
1,49	-	guata de poliéster (3)	11	5,1
1,34	-	guata de poliéster (3)	11	0,9
1,34	-	guata de poliéster (3)	11	0,3
1,34	-	guata de poliéster (3)	11	31
1,34	-	guata de poliéster (3)	11	27
1,46	-	guata de poliéster (3)	11	0,6
1,63	-	guata de poliéster (3)	11	0,8
1,63	-	guata de poliéster (3)	11	39
1,63	-	guata de poliéster (3)	11	36
1,63	-	guata de poliéster (3)	11	41

la longitud de la bobina

TABLA IV

Agentes tensoactivos

Número	Tipo*	Composición química
1	A-C	oleato de 1-(2-hidroxietil)-2-(C ₁₇ H ₃₁ -35)-2-imidazolina
2	A	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(OSO ₃ Na)(CH ₂) ₉ OOCCH ₃
3	C	bromuro de cetilpiridinio
4	A	alquilnaftalensulfonato sódico
5	C	C ₁₇ H ₃₁ -35NHCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻
6	C	N,N',N''-tetrakis(2-hidroxipropil)etilendiamina, dioleada y cuaternizada con 0,7-1,7 mol-les de sulfato de dimetilo por mol de etilendiamina
7	A	fosfatos mixtos de mono(tridecilo) y bi(tridecilo), neutralizados con 2-etilhexilamina
8	N	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _{1,5} OH
9	N	H(OCH ₂ CH ₂) _{2,2} (OCH(CH ₃)CH ₂) _{30,1} (OCH ₂ CH ₂) _{2,2} OH
10	C	2-(C ₁₁ H ₂₃)oxazol
11	C	(C ₁₈ H ₃₇) _{0,93} (C ₁₆ H ₃₃) _{0,06} (C ₁₈ H ₃₅) _{0,01} NH ₂
12	C	cloruro de amonio cuaternario polipropoxilado
13	A	éster bi(tridecílico) de ácido sodio-sulfosuccínico
14	N	H[OCH(CH ₃)CH ₂] _{15,1} (OCH ₂ CH ₂) _{4,4} [OCH(CH ₃)CH ₂] _{15,1} OH

* A = aniónico C = catiónico N = no iónico A-C = anión grande más catión grande

1

5

10

15

20

25

30

TABLA IV

Agentes tensoactivos

Número	Tipo*	Composición química
1	A-C	oleato de 1-(2-hidroxietil)-2-(C ₁₇ H ₃₁₋₃₅)-2-imidazol
2	A	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(OSO ₃ Na)(CH ₂) ₉ OOCCH ₃
3	C	bromuro de cetilpiridinio
4	A	alqulnaftalensulfonato sódico
5	C	C ₁₇ H ₃₁₋₃₅ NHCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻
6	C	N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)etilendiamina, di les de sulfato de dimetilo por mol de etilendiami
7	A	fosfatos mixtos de mono(tridecilo) y bi(tridecilo),
8	N	C ₁₈ H ₃₅ (OCH ₂ CH ₂) _{1,5} OH
9	N	H(OCH ₂ CH ₂) _{2,2} (OCH(CH ₃)CH ₂) _{30,1} (OCH ₂ CH ₂) _{2,2} OH
10	C	2-(C ₁₁ H ₂₃)oxazol
11	C	(C ₁₈ H ₃₇) _{0,93} (C ₁₆ H ₃₃) _{0,06} (C ₁₈ H ₃₅) _{0,01} NH ₂
12	C	cloruro de amonio cuaternario polipropoxilado
13	A	éster bi(tridecílico) de ácido sodio-sulfosuccínico
14	N	H[OCH(CH ₃)CH ₂] _{15,1} (OCH ₂ CH ₂) _{4,4} [OCH(CH ₃)CH ₂] _{15,1} OH

* A = aniónico C = catiónico N = no iónico A-C = anión

20

25

30

TABLA IV

Agentes tensoactivos

posición química

(C₁₇H₃₁₋₃₅)-2-imidazolina

3

-
opil)etilendiamina, dioleada y cuaternizada con 0,7-1,7 mo-
por mol de etilendiamina

ilo) y bi(tridecilo), neutralizados con 2-etilhexilamina

(OCH₂CH₂)_{2,2}OH

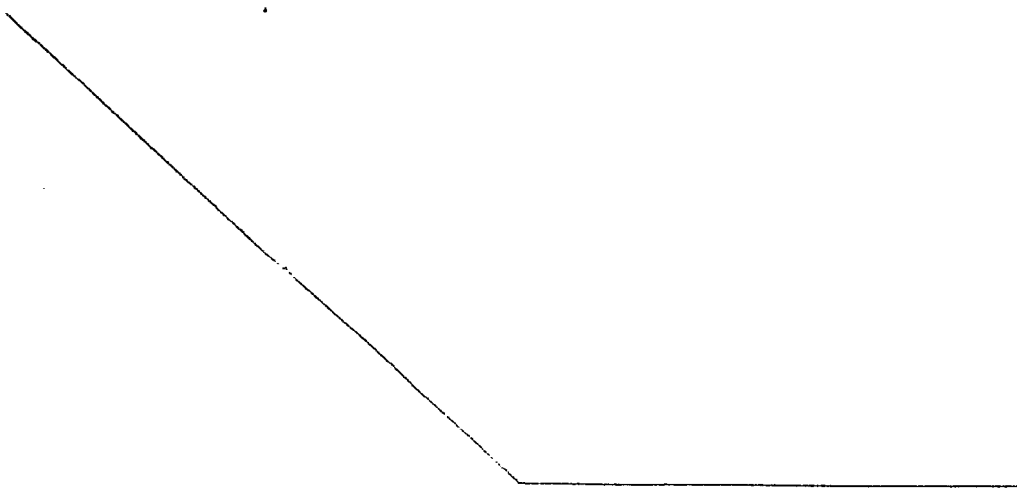
5)0,01^{NH₂}

polipropoxilado

sodio-sulfosuccínico

[OCH(CH₃)CH₂]_{15,1}OH

nico A-C = anión grande más catión grande



EJEMPLO 29

Este ejemplo describe el procedimiento de la invención tal como puede ser aplicado al secado rápido de pelucas no usadas constituídas por cabello humano o artificial. Una trenza de 2 g de cabello se moja con agua, se vuelve a pesar y se cuelga en una cámara cerrada provista de una boquilla rociadora de chorro de 30° y drenaje. Durante 60 segundos, se rocían sobre y a través de la trenza 2,8 litros de una solución al 0,160 % en peso del agente tensoactivo nº1 de la Tabla IV en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano. Se recoge el agua desplazada, se mide y a partir de la medida se calcula que se ha desplazado el 71 % del peso del agua original.

Se repite el experimento utilizando 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano con el resultado de que solamente se desplaza el 57 % del agua.

EJEMPLO 30

Este ejemplo indica el secado continuo de un género de punto doble de poli(tereftalato de etileno), a lo ancho, mediante el procedimiento de la invención según el cual el tejido se sumerge en el líquido de desplazamiento y el líquido se fuerza a través de los intersticios mediante boquillas rociadoras de chorro dispuestas bajo la superficie del líquido. Por debajo de la superficie de un líquido de desplazamiento se pasa una banda de 2" (5,1 cm) de anchura de tejido mojado con agua teñida, a 2 yardas (1,52 m) por minuto, a 0,5" (1,3 cm) por encima de 5 tubos rociadores sucesivos que forman ángulos rectos con la dirección del movimiento, teniendo cada tubo 16 agujeros de 0,02" (0,05 cm) de diámetro que dirigen chorros de líquido de desplazamiento sobre la cara inferior del tejido a una velocidad tal que por lo menos una

1 parte del líquido de desplazamiento atraviesa los intersti-
cios del tejido. Las paredes verticales por encima del tejido,
que definen 4 compartimientos a lo largo de la longitud su-
mergida del tejido, sirven para confinar el agua desplazada y
5 escurrirla a través de sumideros que se encuentran en cada
compartimiento de manera que el tejido esencialmente exento
de agua puede ser sacado del líquido de desplazamiento al fi-
nal de la operación sin pasar a través de una capa de agua.
Se observa que la mayoría del agua ha sido desplazada. Por
10 análisis del agua del tejido como se ha descrito en relación
con los Ejemplos 1-28, se demuestra que el contenido en agua
del tejido, que originalmente era del 55 % en peso, se ha re-
ducido al 1,5 % en peso.

EJEMPLO 31

15 Se fuerza un líquido de desplazamiento (0,35 % en
peso del agente tensoactivo n°7 de la Tabla IV en el disolven-
te 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano) a través un electrodo
de batería de plomo-óxido de plomo de 6,25 x 7,5 cm (peso se-
co: 105,6 g) que contiene 8,0 g de agua. El flujo forzado se
20 produce aplicando vacío en la cara superior del electrodo,
cerrado por presión contra un labio de una vasija de forma
apropiada que está conectada a un receptáculo de líquido y
desde allí a la línea de vacío, estando sumergida la cara
inferior del electrodo en el líquido de desplazamiento. Al ca-
25 bo de 2,2 minutos, han pasado 1610 ml del líquido de desplaza-
miento a través del electrodo. Se hace pasar a través del elec-
trodo 500 ml de disolvente puro por este mismo procedimiento
para enjuagarlo. Se encontró que el agua residual, determinada
30 como se ha descrito anteriormente, ascendía a 0,66 g (separa-
ción del 92 % del agua).

1 De forma similar, se secó otro electrodo con un
líquido de desplazamiento constituido por 0,07 % en peso del
agente tensoactivo nº1 de la Tabla IV en 1,1,2-tricloro-1,2,
5 2-trifluoretano. El agua residual pesaba 0,28 g (se separó
el 97 % del agua). Con fines comparativos, cuando otro elec-
trodo se sumerge plano en un baño a ebullición de este mismo
líquido de desplazamiento durante 5 minutos y se enjuaga por
10 inmersión en disolvente a ebullición durante 30 segundos, el
agua residual pesa 7,1 g (separación del 11 % del agua). De
esta forma se ilustra la necesidad del paso forzado a tra-
vés de los intersticios para conseguir una buena eliminación
del agua.

EJEMPLO 32

15 Este ejemplo describe la eliminación del agua de
una bobina de hilo, utilizando un líquido de desplazamiento
seguido de eliminación del mismo de la bobina de hilo, prime-
ro de parte por lo menos del líquido de desplazamiento y des-
pués del resto del disolvente del líquido de desplazamiento.
Se emplea vapor sobrecalentado del disolvente del líquido de
20 desplazamiento para efectuar la separación del líquido de des-
plazamiento del disolvente del líquido de desplazamiento, so-
brentendiéndose que la separación del disolvente del líquido
de desplazamiento por ebullición, cuando la temperatura de la
bobina de hilo alcanza el punto de ebullición del disolvente,
25 puede conducir a la deposición de toda la cantidad de agente
tensoactivo que se encuentra presente en el volumen de líquido
de desplazamiento que queda sobre la bobina de hilo.

30 Una bobina de 387 g de hilo de filamento texturado
de poliéster, de 150 deniers, arrollada sobre un núcleo de re-
sorte, se coloca entre placas terminales planas de un husillo

1 perforado, se comprime hasta el 60 % de su longitud original
y se monta en una carcasa de la forma indicada en la Figura 2.
Se fuerza agua a través de la bobina en la dirección de dentro
5 de enjuagado que puede ser empleado en un procedimiento de
teñido disperso acuoso comercial. De esta forma la bobina de
hilo queda completamente saturada de agua. Se saca el agua
del conducto de abastecimiento y se llena con líquido de
desplazamiento constituido por una solución de 0,75 g/l de un
10 agente tensoactivo (del mismo tipo que el n°1 de la Tabla IV)
en 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano. Este líquido de des-
plazamiento tiene una tensión interfacial de 4,5 dinas/cm, una
tensión de adhesión positiva frente al platino y una densidad
de alrededor de $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$ a 25°C . El conducto de abasteci-
15 miento de líquido de desplazamiento está conectado a un tan-
que abastecedor del líquido de desplazamiento, situado a unos
120 pies (36,6 m) por encima del aparato de secado de la bo-
bina (para conseguir el flujo por gravedad). El flujo de lí-
quido de desplazamiento a la bobina es controlado mediante
20 una válvula operada por un solenoide. El líquido de despla-
zamiento es forzado por impulsos a través de la bobina de hilo
abriendo la válvula durante 0,5 segundos. Esto se repite dos
veces. El flujo de líquido de desplazamiento a través de la
bobina durante cada uno de los tres impulsos es alrededor
25 de 1,0 litros. La mezcla de líquido de desplazamiento y agua
pasa a un separador de agua, desde donde el líquido de despla-
zamiento separado se devuelve a un tanque de almacenamiento;
el agua se despreña. Inmediatamente después del tercer impul-
so de líquido de desplazamiento, se saca el líquido de la
30 línea de abastecimiento y se hace pasar vapores de 1,1,2-tri-

1 cloro-1,2,2-trifluoretano, sobrecalentados a unos 160°C, a
través de la bobina en la dirección de dentro a afuera. Des-
pués de un flujo inicial (de unos 10 segundos de duración)
5 del líquido forzado desde los intersticios de la bobina, la
temperatura de la misma, medida por un par termoeléctrico
situado cerca de la parte externa de la bobina, asciende a
45-7°C; la temperatura de ebullición del disolvente es 48°C.
Al cabo de 2 minutos, la temperatura comienza a subir de nue-
vo y llega a 110°C en 2 minutos más. El disolvente del líqui-
10 do de desplazamiento evaporado de la bobina de hilo y los va-
pores de disolventes sobrecalentados que están siendo pasados
a través de ella son recuperados por condensación y devueltos
a la vasija de almacenamiento de disolvente. Se retira la bo-
bina de hilo y se determina su contenido en agua como se ha
15 descrito anteriormente (extracción con metanol seco y aná-
lisis de Karl Fischer). El contenido en agua de la bobina se-
ca es solamente del 0,13 % en peso. En contraste con los pro-
cesos convencionales de secado evaporativo térmico que requie-
ren de 1 a 3 horas para conseguir este nivel de agua, el
20 procedimiento de esta invención requiere un tiempo de opera-
ción total inferior a 5-minutos.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 25 1. Un procedimiento para secar materiales porosos
mojados con agua, que consiste en forzar un líquido de despla-
zamiento a través de los intersticios abiertos del material
poroso mojado con agua para desalojar el agua, estando cons-
tituido el líquido de desplazamiento por un disolvente orgáni-
30 co normalmente líquido, no miscible con agua, en el que está

1 disuelto un agente tensoactivo, presentando dicho líquido de
desplazamiento a 25°C una tensión interfacial frente al agua
no mayor de alrededor de 10 dinas.cm⁻¹ a 25°C, una densidad
de alrededor de 1,25 g.cm⁻³ como mínimo y una tensión de
5 adhesión progresiva frente al platino que es positiva, y re-
cuperar el material poroso cuyos intersticios abiertos están
esencialmente exentos de agua líquida.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el líquido de desplazamiento es forzado a través de los
10 intersticios abiertos a un flujo de 0,1 cm.ség.⁻¹ como mínimo

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, don-
de el flujo es de 1 cm.ség.⁻¹ como mínimo.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el líquido de desplazamiento es forzado a través del ma-
15 terial poroso por impulsos.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la tensión interfacial del líquido de desplazamiento no es
mayor de unas 3 dinas.cm⁻¹.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el líquido de desplazamiento tiene un índice de solubili-
20 zación del agua no superior a unas 750 ppm.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 5, don-
de el líquido de desplazamiento tiene un índice de solubiliza-
ción del agua no superior a 750 ppm aproximadamente.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el disol-
vente orgánico normalmente líquido es un compuesto fluorado con un punto de
ebullición no superior a unos 150°C.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, don-
de el disolvente es triclorofluormetano o 1,1,2-tricloro-1,2,
2-trifluoretano.
30

- 1 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la concentración de agente tensoactivo disuelto en el di-
solvente orgánico es de 0,005 a 1 % en peso, calculada sobre
el peso del líquido de desplazamiento.
- 5 11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
donde el agente tensoactivo es aniónico.
12. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
donde el agente tensoactivo es catiónico.
13. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
10 donde el agente tensoactivo es no iónico.
14. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
donde el agente tensoactivo es una mezcla de agentes tenso-
activos catiónicos y aniónicos o deriva de un catión grande
y un anión grande, que son ambos tensoactivos.
- 15 15. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
donde la concentración de agente tensoactivo es de 0,05 a
0,5 % en peso.
16. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el substrato poroso es un material textil.
- 20 17. Un procedimiento según la Reivindicación 16,
donde el material textil es hilo.
18. Un procedimiento según la Reivindicación 16,
donde el material textil es alfombra.
19. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
25 realizado de forma continua.
20. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
realizado de forma discontinua.
21. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
donde el material poroso cuyos intersticios abiertos están
30 esencialmente exentos de agua líquida se pone en contacto con

1 vapores sobrecalentados del disolvente orgánico para desalo-
jar el líquido de desplazamiento y prácticamente la totalidad
del disolvente orgánico de la fase líquida.

5 22. Un procedimiento según la Reivindicación 21,
donde el material poroso, después de separar prácticamente
la totalidad del disolvente orgánico de la fase líquida,
se pone en contacto con vapor de agua seco a una temperatu-
ra suficiente para evitar una condensación sustancial del
mismo sobre el material, para desplazar del material los va-
10 puros de disolvente orgánico.

23. Un procedimiento según la Reivindicación 22,
donde el disolvente orgánico es triclorofluormetano o 1,1,2-
tricloro-1,2,2-trifluoretano y el agente tensoactivo es una
mezcla de agentes tensoactivos catiónicos y aniónicos o deri-
15 va de un catión grande y un anión grande, que son ambos ten-
soactivos.

24. Un procedimiento según la Reivindicación 23,
donde el material poroso es un material textil.

20 25. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA SECAR MATERIALES POROSOS MOJADOS CON
AGUA.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 26 mayo 1.976
BERNARDO UNGRIA

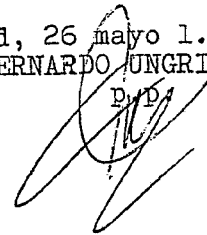

D. D.

FIG. 1

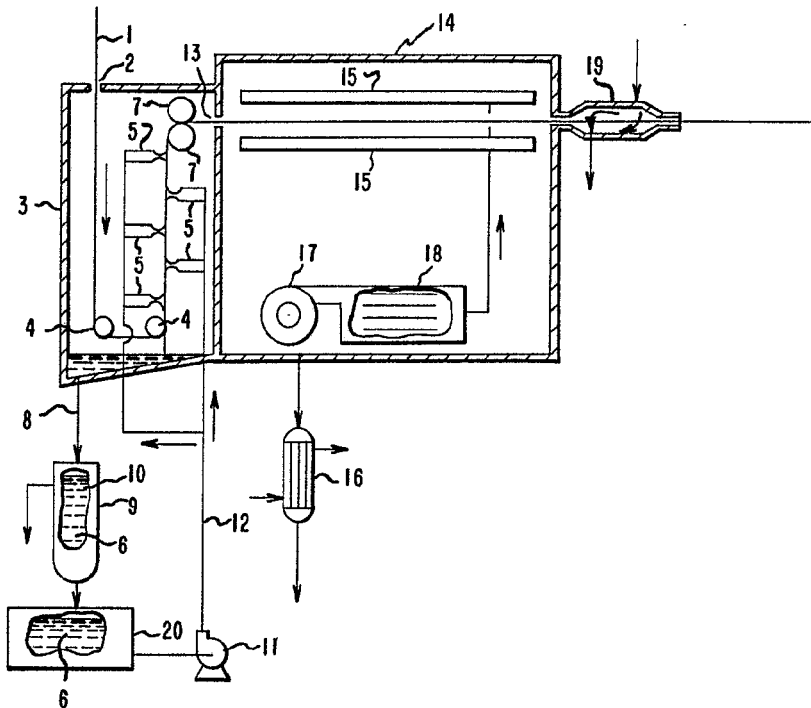
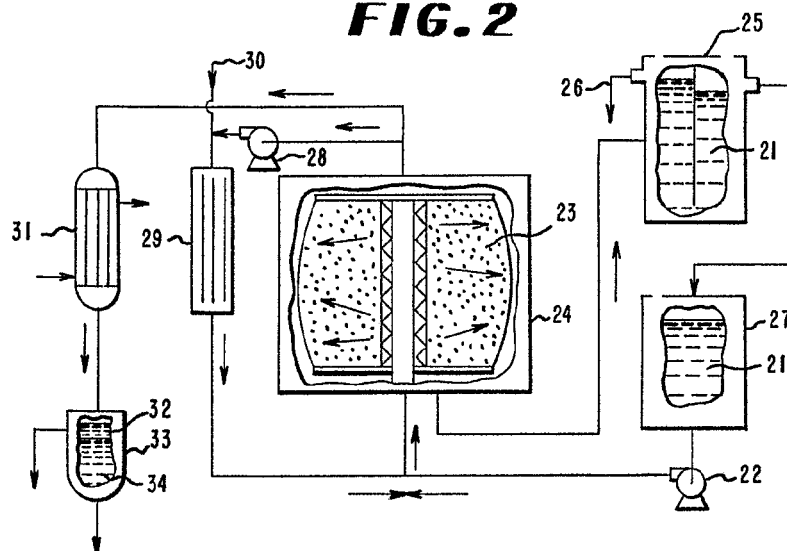


FIG. 2



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 25 mayo 1.976
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.