

20 JUL. 1978

ES

NUMERO	400113
FECHA DE PRESENTACION	8 ENE. 1978

A1



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

PRIORIDADES:		
NUMERO	FECHA	PAIS
P 27 02 098.0	19 de Enero de 1977	República Federal Alemana
P 27 02 101.8	19 de Enero de 1977	República Federal Alemana

FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K, C04B	

TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FILAMENTOS DE SULFATO DE CALCIO

SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk República Federal Alemana

INVENTOR (ES)

Hans Kyri, Lothar Preis, Hans Toepsch, Hermann Fries

TITULAR (ES)

REPRESENTANTE

Gomez-Acebo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de filamentos de sulfato de calcio o bien de hidratos de sulfato de calcio por cristalización a partir de soluciones acuosas, ácidas, libres de gérmenes de cristal, de soluciones de sulfato de calcio y al empleo de estos filamentos.

Tales filamentos se llaman también hilos o bien fibras, cristales de fibras o agujas y se caracterizan por su proporción entre longitud y diámetro medio de como mínimo 6 : 1.

Es conocido que el sulfato de calcio, tanto como dihidrato así como semihidrato, se presenta en un gran número de formas de presentación, entre ellas con especial frecuencia en forma de agujas. Estas agujas están, en la mayoría de los casos, crecidas en forma de haces o de grupos en forma de estrella y, por lo tanto, independientemente de sus dimensiones, no se pueden considerar como filamentos. Según W. O. Milligan, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1456 y s. 1937 se forma en ácido nítrico al 55 % a 85°C el anhídrito y a 50°C el semihidrato en cristales de 1 - 2 mm de longitud. Los cristales se componen de una mezcla de agujas finas y de una proporción preponderante de grupos en forma de estrella de agujas o de cristales en forma de plaquitas.

Los filamentos se han descrito, por ejemplo, en la patente US 3 822 340 y se obtienen, según las enseñanzas de esta patente, por calentamiento de una suspensión acuosa de dihidrato de sulfato de calcio a más de unos 110 hasta 150°C bajo presión y, a continuación se estabilizan, para evitar una rehidratación.

Ya se conoce que los filamentos, que se caracte-

rizan por una proporción así entre su longitud y diámetro, tienen una gran rigidez y la mantienen también encamados en distintos materiales, por ejemplo, materiales sintéticos, con lo que contribuyen decisivamente al refuerzo de las piezas conformadas blandas. Los productos finales obtenidos por la incorporación de filamentos en los aglutinantes o agentes de moldeo presentan una alta resistencia combinada simultáneamente con un peso reducido.

Los métodos de obtención hasta ahora utilizados en escala industrial para los filamentos son, sin embargo, muy costosos y antieconómicos. Así se describe, por ejemplo, en la patente US 3 915 927, la obtención de fibras por reacciones en calderas de presión en presencia de vapor saturado a temperaturas de 140°C hasta 200°C . Por esta razón los filamentos se han empleado solo en casos excepcionales en aplicaciones industriales.

En los últimos tiempos se apreció además de la forma geométrica también el tamaño absoluto de los filamentos como característica de calidad, es decir, la resistencia de los filamentos por volumen aumenta con su longitud.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de filamentos de sulfato de calcio ó de hidratos de sulfatos de calcio, que presenten una proporción entre longitud y diámetro promedio de como mínimo 6 : 1, por cristalización y separación a continuación de los filamentos, que se caracteriza porque las soluciones acuosas, ácidas, calientes, que contienen sulfato de calcio, se liberan de gérmenes de cristal, a continuación se enfrían a una temperatura entre unos 65°C hasta 40°C , se mantienen a esta temperatura, en caso dado bajo adición de germen hasta

alcanzar la concentración de saturación, a continuación las soluciones se siguen enfriando, y los filamentos cristalizados se separan.

5 Otro objeto de la invención son medios a base de papel y/o celulosa, conteniendo filamentos que presentan una proporción entre longitud y diámetro medio de como mínimo 6:1 y que se obtienen por cristalización y separación de soluciones acuosas, ácidas, calientes, conteniendo sulfato de calcio, libres de gérmenes de cristal, por enfriamiento a una temperatura entre 65 hasta 40°C y mantenimiento de esta temperatura hasta alcanzar la concentración de saturación.

10 Otro objeto de la presente invención es el empleo de filamentos de sulfato de calcio, que tienen una proporción entre longitud y diámetro medio de como mínimo 6:1 y que se obtienen por cristalización y separación de soluciones acuosas, ácidas, calientes, conteniendo sulfato de calcio, libres de gérmenes de cristal, por enfriamiento a una temperatura entre 65 hasta 40°C y mantenimiento de esta temperatura hasta alcanzar la concentración de saturación, como material de refuerzo y/o de relleno para aquellos cuerpos conformados, capas, recubrimientos y/o láminas sobre bases inorgánicas y/u orgánicas, que contienen papel y/o celulosa.

15 También es objeto de la invención el empleo de tales filamentos así obtenidos como materiales inhibidores del fuego.

20 Sorprendentemente se ha descubierto que se puede obtener un filamento prácticamente unitario sin crecimientos perturbadores y que simultáneamente se logran obtener cristales en un tamaño como hasta ahora solo se han descrito como resultado de costosas técnicas de preparación. Para ello

30

se prepara primeramente una solución de sulfato de calcio en un ácido o en una mezcla de ácido introduciendo un material que contenga sulfato de calcio en la solución ácida y agitando y calentando la solución o suspensión.

5 La solución de ácido obtenida o bien al haber agregado una mayor cantidad de sulfato de calcio, la suspensión, se calienta a temperaturas superiores a unos 70°C. La temperatura de calentamiento se puede seleccionar hasta el punto de ebullición de la solución, que depende de la composición y concentración de la solución. Generalmente se aplican sin embargo temperaturas de calentamiento de unos 75 hasta 100°C, según la concentración de la solución. La duración del calentamiento asciende solo a pocos minutos, pero se seleccionará de manera que quede asegurada la disolución del sulfato de calcio hasta la saturación.

10

15

 Según el procedimiento de la presente invención se prepara primeramente una solución de sulfato ácida, libre de gérmenes de cristal. Esta se obtiene desgerminando bien una solución de yeso insaturada o saturada por filtración en caliente, es decir, por una filtración bajo las temperaturas de calentamiento arriba indicadas, debiéndose sin embargo seguir calentando el filtrado claro de la solución saturada. La temperatura del calentamiento a continuación deberá encontrarse equi como mínimo 5°C por encima de la temperatura de filtración, como máximo sin embargo en el punto de ebullición de la solución, esto es, unos 100°C. La presencia de una solución libre de germen de cristal es de importancia decisiva para la realización con éxito de las siguientes etapas del procedimiento. Si no se realiza la desgerminación de cristal de la solución caliente, por ejemplo, por filtración de la so-

20

25

30

lución insaturada o por calentamiento ulterior de la solución saturada, filtrada, entonces se presentan además de los filamentos en forma de agujas frecuentemente los ya mencionados grupos policristalinos, también si se efectúa el enfriamiento a la zona de 65 hasta 40°C en la forma descrita más adelante. Una solución ácida en el sentido de la invención es una solución con un pH inferior a 7, preferentemente inferior a 4.

Después de la filtración se enfría la solución clara en forma arbitraria a temperaturas entre unos 70°C y 65°C, no debiéndose, sin embargo, bajar por debajo de los 65°C. La velocidad de enfriamiento no tiene influencia alguna sobre la forma y el tamaño de los filamentos deseados. Después de alcanzarse la temperatura de unos 65°C se debiera sin embargo controlar el enfriamiento y transcurrir lentamente. Filamentos especialmente grandes se obtienen si el enfriamiento se efectúa agitando cuidadosamente y pasando el margen de temperatura desde los 65°C hasta como mínimo 40°C en el transcurso de como mínimo unos 50 minutos, preferentemente más de 70 minutos. También es posible el mantenimiento de un tiempo de enfriamiento algo más corto para obtener filamentos con dimensiones aún suficientes. La temperatura seleccionada dentro de este margen se mantendrá hasta se haya presentado la concentración de saturación a la temperatura seleccionada entre 65°C y 40°C por la cristalización del dihidrato. Una sobresaturación aun existente se aprecia fácilmente, por ejemplo, por enfriamiento de una muestra y observación a continuación (después de unos 10 minutos) bajo el microscopio. Al existir sobresaturación se forman además de las agujas grandes de las dimensiones de los filamentos aglomerados en forma de estrella de agujas de menor tamaño y de cristales en forma de placas que

se han juntado a aglomerados en forma de estrella.

Para el dihidrato de sulfato de calcio se encuentra la concentración de saturación en ácido clorhídrico acuoso al 10 %, por ejemplo, para 100°C en 66 g/l, para 65°C en 46 g/l y para 40°C en 30 g/l.

Después de alcanzar la concentración de saturación a la temperatura seleccionada se puede enfriar la solución de nuevo mas rapidamente sin que además de los cristales en forma de agujas se formen aglomeraciones en forma de estrella o de placas. Sorprendentemente, después de la graduación del equilibrio de saturación, al seguir enfriando ya no se presenta ninguna formación adicional de germenés, sino que el sulfato de calcio que se encuentra en la solución se sigue precipitando sobre las agujas ya formadas.

Si la cristalización no se presentase al enfriar la solución también por debajo de 60°C entonces es necesario iniciarla mediante la agición de gérmenes. Como gérmenes se deben emplear bien filamentos ya preparados o hidratos de sulfato de calcio. Después de una inyección en la zona de temperaturas de 65 - 40°C se presenta siempre el cuadro unitario de los filamentos en forma de agujas. De la solución enfriada se obtienen los cristales exclusivamente por filtración, se lavan hasta estar libres de ácido y a continuación se secan. Mediante secado por debajo de una temperatura de unos 80°C se obtiene como producto final el dihidrato de sulfato de calcio en forma invariada. A temperaturas sobre como mínimo 105°C se forma el así llamado anhidrito soluble, una modificación que se caracteriza por una fuerte capacidad de recepción de agua. Por encima de unos 200°C se forma al secar el anhidrito insoluble. Esta transformación transcurre sin embargo en un punto

aun no exactamente definido, siendo por esta razón mas ventajoso calentar el material previsto para su transformación en anhídrito insoluble a unas temperaturas más altas, por ejemplo, unos 400°C.

5 El sulfato de calcio presenta preferentemente en soluciones acuosas de ácidos monobásicos una solubilidad de ascensión muy pendiente. El presente procedimiento se puede realizar por lo tanto especialmente bien en soluciones acu-
10 sas de, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico, siendo estos los ácidos especialmente preferentes según la presente invención. Sin embargo también es posible realizar el procedimiento con otros ácidos, por ejemplo, ácidos inorgánicos polibásicos, tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico ó ácidos orgánicos, tales como por
15 ejemplo, ácido sulfosalicílico. También se pueden emplear otros ácidos, pero debido a su reducido gradiente de solubilidad tiene poca importancia práctica.

Como materia prima para el presente procedimiento se pueden emplear todos los sulfatos de calcio naturales o
20 industriales, con y sin contenido de agua. Una ventaja especial del procedimiento consiste en que como materia prima también se pueden emplear productos residuales, también aquellos que están impurificados con sustancias orgánicas, por ejemplo, de la obtención de ácido fluorhídrico, de la obtención de ácido
25 fosfórico o de la neutralización de ácido sulfúrico en exceso en la sulfonación de compuestos orgánicos. Por el proceso de disolución y precipitación y filtración se quedan estos bien como residuos sobre el filtro o bien se disuelven en el ácido y se quedan en cristalización de los filamentos en la
30 fase disolvente.

La precipitación y disolución se puede efectuar el ácidos de concentración arbitraria, por razones prácticas se efectuará convenientemente en el máximo gradiente de solubilidad. Esta zona se encuentre en los ácidos mencionados entre aproximadamente un 5 y 15 % en peso.

La diferencia entre la temperatura de la disolución del sulfato de calcio y la temperatura al final del proceso de enfriamiento se seleccionara por razones prácticas ven tajosamente lo mas grande posible para aprovechar totalmente el gradiente de solubilidad, pero el procedimiento se puede realizar sin embargo también con gradientes de temperatura más pequeños.

Independientemente de la clase del ácido empleado se forman según el presente procedimiento cristales de dihidrato de sulfato de calcio que presentan una proporción entre longitud y grosos medio de como mínimo 6:1, preferentemente 10 : 1, con especial preferencia 20 : 1, pero sin embargo muy por encima, por ejemplo 100 - 150 : 1. Generalmente se encuentra el frosor de los filamentos entre 0,005 y 0,03 mm, mediante variación de las condiciones de enfriamiento se obtiene una cristalización muy unitaria en la zona superior y en la zona inferior de los margenes de oscilación indicados. Cristales mayores se formaran siempre que la cristalización se ini cie en el margen de temperatura superior y transcurra también allí hasta ajustarse el equilibrio de solubilidad correspondiente a esta temperatura.

Los filamentos obtenidos según el presente procedimiento tienen un amplio marco de aplicación. Asi es, por ejemplo, posible encamarlos en materiales sintéticos y emplear los como reforzadores para aglutinantes hidráulicos inorgáni-

cos, por ejemplo, en el sector de la construcción. Además se pueden emplear en general como reforzadores para masas orgánicas y/o inorgánicas, y/o masas de relleno y/o material de carga. Especialmente bien se pueden combinar ambas propiedades, pudiendose emplear los filamentos bien como material de refuerzo rellenante, en caso dado también en combinación con otros materiales de carga o fibras de refuerzo, por ejemplo, fibras de amianto o fibras de vidrio.

En general, todos los filamentos obtenidos según el presente procedimiento se pueden emplear en todos los cuerpos conformados, recubrimientos, revestimientos y láminas a base inorgánica u orgánica. En especial se entienden aquí bajo láminas también el papel, cartón etc. junto con las películas orgánicas usuales.

Un terreno de aplicación especialmente preferente para los filamentos obtenidos según el presente procedimiento es la fabricación de papel. Es usual rellenar el papel, para mejorar sus propiedades, con materiales de carga minerales, tales como caolina (China clay), creta, sulfato de bario, dióxido de titanio, etc. El sulfato de calcio se emplea asimismo en reducidas cantidades en forma de analinas. El sulfato de calcio en forma de agujas, esto es, como filamentos, hasta ahora no se ha empleado para la fabricación de papel.

Los materiales de carga minerales usuales se agregan al papel en reducidas proporciones, referido a las fibras de celulosa. El límite de adición de tales materiales de carga minerales se encuentra en un 30 % en peso, referido a las fibras de celulosa. Por el contrario, los filamentos se pueden agregar en cantidades mucho mas altas. Así se pueden incorporar los filamentos que se obtienen según el procedimiento

to de arriba en cantidades de un 700 hasta 1000 % en peso, referido a la celulosa, sin más en el papel. Con un alto contenido en material de carga se puede fabricar el papel mas economicamente y presente propiedades considerablemente mejoradas. Asi aumenta, por ejemplo, el volumen y la capacidad de absorción de los papeles asi preparados y la resistencia del papel no aumenta debido a la estructura de las fibras de los filamentos en forma tan grande a como es el caso en el empleo de los materiales de carga minerales hasta ahora usuales. Asi muestra el papel mezclado con los filamentos obtenidos según la presente invención en aproximadamente un 100 % aproximadamente la misma resistencia como aquel papel que se ha mezclado con un 30 % de los materiales de carga minerales hasta ahora usuales.

Los papeles que se han cargado con un porcentaje asi de alto de filamentos presentan además una ventaja especial, no son combustibles. Debido a su buena capacidad de absorción tales papeles se pueden impregnar bien con resinas, tales como, por ejemplo, resinas de melamina, y secar o bien prensar a placas de materiales en capas. Las placas asi preparadas cumplen, por ejemplo, las exigencias de incombustibilidad de la industria de aviones y barcos, pero son también universalmente utilizables como materiales inhibidores del fuego, en caso dado junto con otras fibras, por ejemplo, fibras de amianto.

Los papeles sin impregnar se pueden elaborar por ejemplo, también bien con fibras de amianto, etc. a papeles especiales y cartones especiales y se pueden utilizar asimismo en los mas distintos sectores, por ejemplo, como papeles para escribir y para imprimir con el contenido en cenizas usual,

pero de mayor resistencia; como papel en bruto para papeles pintados de pared de difícil inflamación; como material aislante para fines de construcción, según las necesidades impregnado con resinas sintéticas o no y como papeles laminados no combustibles para la fabricación de placas de materiales en capas.

Los filamentos obtenidos según el procedimiento de la presente invención tienen además un efecto similar al de un pigmento y se pueden emplear especialmente en aquellos casos en los cuales el material de relleno o de refuerzo ha de tener además propiedades similares a las de un pigmento.

Los filamentos preparados según el procedimiento de la presente invención se pueden o se han de estabilizar según la finalidad de empleo prevista. Una estabilización de estas protege los filamentos preferentemente contra la humedad y ha de revestirlos lo más completamente posible. En la patente US 3 822 340 se describe, por ejemplo, la estabilización de filamentos con proteínas hidrolizadas y polímeros de ácido policarboxílico aniónicos. Los filamentos preparados según la presente invención se pueden estabilizar sin embargo en general poniéndolos como mínimo parcialmente durante un tiempo suficientemente largo en contacto con compuestos orgánicos y/o inorgánicos adecuados.

Así se pueden proteger los filamentos, por ejemplo, por un tratamiento en húmedo, esto es, por ejemplo, por amasamiento de los filamentos con agentes estabilizadores o por precipitación de agentes de estabilización. En el método de precipitación actúan los filamentos como gérmenes para los agentes de estabilización que se precipitan mediante aditivos adecuados de sus soluciones. Aquí es posible tanto una preci-

pitación de agentes de estabilización orgánicos como también inorgánicos.

5 Asi se pueden precipitar sobre los filamentos, por ejemplo, agudos de óxido del silicio, titanio, zinc y/o aluminio como capa protectora. Un efecto repeledor del agua se logra, por ejemplo, por precipitación de siliconas o de sus productos previos o, con aún mejor efecto, por otras sustancias hidrófobas orgánicas.

10 Si como agentes de estabilización se pueden emplear aquellas sustancias que tengan aún una presión de vapor suficientemente alta, entonces es posible conducir también una corriente de gas inerte a través de estas sustancias o sus soluciones y conducir las a continuación sobre los filamentos. Los filamentos a estabilizar se pueden recubrir también por
15 arremolinación, pudiendo servir como medio de arremolinamiento, por ejemplo, una corriente de gas inerte adecuadamente cargada. Por otra parte, los filamentos arremolinados o bien en reposo se pueden recubrir también por pulverización con los agentes de estabilización.

20 Los agentes de estabilización se pueden agregar a los filamentos después de su formación o antes de su separación también ya en el recipiente de reacción, con lo cual los filamentos separados ya estén en forma sencilla suficientemente protegidos.

25 La presente invención se describe con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En 1000 cc de ácido clorhídrico al 10 % se disuelven bajo agitación a 95°C 69 g de dihidrato de sulfato de

calcio. Mediante filtración a través de un filtro de vacío calentado se libera esta solución del exceso en dihidrato de sulfato de calcio y de las impurezas eventualmente existentes insolubles. El filtrado se enfría al aire a 65°C y después se agita durante dos horas evitándose mediante una calefacción adicional que la temperatura baje a menos de 50°C .

En la solución comenzaron a formarse a 65°C grandes cristales en forma de agujas de dihidrato de sulfato de calcio. Después de dos horas se había ajustado a 50°C el equilibrio de solubilidad. Bajo agitación se enfría ahora la suspensión a 25°C .

Los cristales se componen, después de enfriar, totalmente en forma unitaria de cristales individuales en forma de agujas con un grosor de 0,005 mm hasta 0,025 mm y una longitud entre 0,1 mm y unos 4 mm. Los cristales se separan por filtración y se lavan con agua hasta estar libres de ácido. Después de haberlos secado a 50°C se forma una masa suelta de brillo sedoso en la que ya a simple vista se aprecian cristales individuales. El material cristalizado no contiene aglomeraciones de cristales en forma de estrella, tampoco los así llamados gemelos de cola de milano, tal y como se presentan generalmente en el yeso microcristalino como componente principal.

El alcanzado del equilibrio de solubilidad en la cristalización de los cristales en forma de agujas por encima de los 40°C se observó mediante vigilancia microscópica de la suspensión. Al enfriar una muestra sobre el porta-objetos cristalizó el dihidrato de sulfato de calcio que aun se encuentra en la solución sobresaturada en forma de aglomeraciones de cristales como estrellas que al ampliar a 100 veces se podían

apreciar muy bien. La falta de tales cristales indica que se ha alcanzado el equilibrio de solubilidad.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

5 Se preparó como en el ejemplo 1 una solución de 69 g de dihidrato de sulfato de calcio en 1000 cc de ácido clorhídrico al 10 % a 95°C y se filtró. A diferencia del ejemplo 1 el filtrado se enfrió bajo agitación lo mas rapidamente posible a una temperatura inferior a 40°C, esto es, a 35°C y se agitó hasta terminar la cristalización. Después de 4 horas
10 habia terminado la separación de cristales habiendo bajado la temperatura a 25°C.

Los cristales contenidos en la suspensión se componien en parte de aguar de un diámetro de 0,001 hasta 0,003 mm, pero en su parte principal de aglomerados tridimensionales
15 en forma de estrella que se componian de cristales en forma de hojitas con un diámetro de unos 0,100 mm.

Después de separar por filtración, lavar y secar se obtuvo una masa suelta, mate, sin coñor de dihidrato de sulfato de calcio microcristalino.

20 El rendimiento en material cristalino concordó totalmente con aquel del ejemplo 1 y asciende a 30 g de dihidrato de sulfato de calcio (= 75 % de la teoria).

Ejemplo 3

25 En un recipiente de 1.200 litros de capacidad, dotado de agitador, se calienta un ácido nítrico al 10 % a 75°C y se mezcla hasta saturar con un yeso residual de la industria química que está impurificado con material orgánico. Mediante filtración a través de una prensa de filtro se separa

el yeso en exceso así como las impurificaciones orgánicas e inorgánicas sin disolver. El filtrado claro se calienta en el recipiente de cristalización a 80°C y después se enfría en forma continuada a 65°C y a continuación, en el transcurso de unos 120 minutos más a 50°C . Como la cristalización se inicia solo muy lentamente se le inyecta a la solución una suspensión de 0,5 kg de yeso de escayola (semihidrato de sulfato de calcio) en 2 litros de agua. La suspensión necesaria para la inyección se agita antes de su adición a la solución ácido nítrico aproximadamente durante media hora para que el semihidrato se pueda transformar en dihidrato. Después de una agitación de la solución inyectada durante 2 horas a 50°C demostró la comprobación bajo el microscopio que a esta temperatura se ha alcanzado el equilibrio de solubilidad.

El contenido del recipiente de cristalización se enfría entonces bajo agitación a 25°C .

A pesar de que al enfriar a 25°C , debido a la sobresaturación que se presenta una parte de la cristalización se presenta como en el ejemplo 1 a menos de 40°C , el producto queda totalmente libre de las aglomeraciones de cristales en forma de estrella arriba descritas de cristales individuales en forma de hojitas.

Después de lavar y secar los cristales separados por filtración forman estos una masa incolora suelta, de brillo sedoso. El filtrado se puede volver a emplear disulviéndose en cada caso solo tanto yeso como se precipita en la cristalización.

Una parte del dihidrato de sulfato de calcio secado se seca a 105°C formándose el así llamado anhidrito soluble. Este se transforma al tratar térmicamente a unos 400°C en

anhidrito insoluble. En esta deshidratación y transformación se mantiene totalmente la forma exterior del cristal del material. Bajo el microscopio de polarización se puede apreciar que ya en anhídrito soluble representa una pseudomorfosis policristalina de los cristales fibrosos originales de dihidrato de sulfato de calcio. Sorprendentemente no se reduce la resistencia de los filamentos en su transformación a la forma policristalina. El anhídrito insoluble así obtenido forma una masa suelta de brillo sedoso que casi no se diferencia del material original.

Para los ejemplos a continuación se emplearon los productos de partida caracterizados a continuación:

I. Polímeros

- I.1. El material sintético denominado en los ejemplos siguientes como "poliamida 6" es un polímero de ϵ -caprolactama con una viscosidad en solución de 2,8, medido en una solución al 1 % en m-cresol a 25°C.
- I.2 El material sintético denominado en los ejemplos siguientes como "policarbonato" es un producto de policondensación preparado en solución de bisfenol A y fosgeno con una viscosidad relativa en solución de 1,31, medido en una solución al 0,5 % en cloruro metilénico a 25°C.
- I.3. El material sintético denominado en los ejemplos siguientes como "polibutilentereftalato" es un producto de policondensación de ácido tereftálico y butandiol-1,4 con una viscosidad relativa en solución de 1,9, medido en una solución al 0,5 % en fenol/tetracloroetano 1:1 a 25°C.

II. Fibras de refuerzo

II.1. Las fibras de vidrio empleadas en los ejemplos a continuación se obtienen de vidrio E y se pueden caracterizar por los siguientes datos:

5	Módulo de elasticidad	unos 70.000 N/mm ²
	Resistencia a la tracción	unos 2.500 N/mm ²
	Longitud de fibra	unos 3 mm
	Diámetro de fibra	unos 10 μm

II.2. Filamentos de sulfato de calcio

10 Se emplearon los filamentos de CaSO₄ libres de agua preparados según la presente invención.

Ejemplo 4

15 4500 g de poliamida 6 se mezclan previamente con 1500 g de filamentos de sulfato de calcio en un caballete de rodillos, se granula en una extrusionadora de dos tornillos sin-fin con éstos girando en igual sentido, homogenizando en fusión (zona de entrada 230°, temperatura en el cilindro 255°, temperatura en la tobera 250°C) y finalmente se conforma en una máquina de colada por inyección (temperatura de masa 280°, temperatura del molde 40°C) a cuerpos normalizados donde, en estado recién inyectado se determinan las propiedades mecánicas.

25	Resistencia a la flexión (DIN 53 452) = ISO 178	115 N/mm ²
	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) = ISO 178	3437 N/mm ²
	(de ensayo de flexión)	
	Resistencia al impacto (DIN 53 453) = ISO/R 179	32 kJ/m ²

En cuerpos de ensayo preparados análogo al ejemplo 4 de poliamida 6 sin material de refuerzo se midieron en comparación los siguientes valores mecánicos:

Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	72 N/mm ²
Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (de ensayo de flexión)	1390 N/mm ²
Resistencia al impacto (DIN 53 453)	sin romper

5 Ejemplo 5

De poliamida 6 (4.200 g), filamentos de sulfato de calcio (1.500 g) con fibras de vidrio E (300 g) se preparan, como descrito en el ejemplo 4, cuerpos de ensayo en los cuales se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

10 Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	128 N/mm ²
Módulo de elasticidad (DIN 43 457) (de ensayo de flexión)	4560 N/mm ²
Resistencia al impacto (DIN 53 453)	36 kJ/M ²

Ejemplo 6 (Ensayo comparativo)

15 De poliamida 6 (5700 g) y fibras de vidrio (300 g) se preparan cuerpos de ensayo como en el ejemplo 1, en los cuales se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	95 N/mm ²
Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (de ensayo de flexión)	1435 N/mm ²
20 Resistencia al impacto (DIN 53 453)	sin romper

Ejemplo 7

25 4500 g de policarbonato se mezclan previamente con 1500 g de filamentos de CaSO₄, se homogeniza en una extrusora de dos árboles con tornillos sin-fin girando en igual sentido, en fusión (Zona de entrada 250°, temperatura del cilindro 280°, temperatura de la tobera 280°C) se granula y

finalmente se conforma en una máquina de colada por inyección (temperatura de la masa 307°, temperatura del molde 90°C) a cuerpos de ensayo normalizados y en los cuales se apreciaron los siguientes valores mecánicos:

5	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	152 N/mm ²
	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (de ensayo de flexión)	6129 N/mm ²
	Resistencia al impacto (DIN 53 453)	41,3 kJ/m ²

En cuerpos de ensayo preparados análogo al ejemplo 7 de policarbonato sin material de refuerzo se apreciaron en comparación los siguientes valores mecánicos:

10	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	97 N/mm ²
	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (en ensayo de flexión)	2123 N/mm ²
15	Resistencia al impacto (DIN 53 453)	sin romper

Ejemplo 8

4500 g de polibutiltereftalato se mezclan con 1500 g de filamentos de CaSO₄ en un caballete de rodillos, se homogeniza dos veces en fusión en una extrusora de un solo árbol (zona de entrada 240°, temperatura del cilindro 250°, temperatura de la tobera 250°C) se granula y finalmente se conforma en una máquina de colada por inyección (temperatura de la masa 275°, temperatura del molde 40°C) a cuerpos normalizados en los cuales se aprecian las siguientes propiedades mecánicas:

25	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	121 N/mm ²
	Módulo de elasticidad (DIN 54 457) (en ensayo de flexión)	3630 N/mm ²
	Resistencia al impacto (DIN 53 453)	27,3 kJ/m ²

En cuerpos de ensayo preparados análogo al ejemplo 8 de polibutiltereftalato sin material de refuerzo se midieron en comparación los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	95 N/mm ²
5	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (en ensayo de flexión)	2289 N/mm ²
	Resistencia al impacto: (DIN 53 453)	sin romper

Ejemplo 9

En cuerpos de ensayo preparados según el ejemplo 5 de polibutiltereftalato, que contenía un 25 % en peso de filamentos de CaSO₄ y un 5 % en peso de fibras de vidrio E como materiales de refuerzo se aprecian los siguientes valores mecánicos:

	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	142 N/mm ²
15	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (en ensayo de flexión)	5509 N/mm ²
	Resistencia al impacto (DIN 53 453)	37,5 kJ/m ²

Ejemplo 10 (ensayo comparativo)

En cuerpos de ensayo normalizados preparados de 5700 g de polibutiltereftalato y 300 g de fibras de vidrio E según el ejemplo 5 se apreciaron las siguientes propiedades mecánicas:

	Resistencia a la flexión (DIN 53 452)	118 N/mm ²
	Módulo de elasticidad (DIN 53 457) (en ensayo de flexión)	2796 N/mm ²
25	Resistencia al impacto (DIN 53 453)	34 kJ/m ²

Ejemplo 11

Se preparan papeles para escribir e imprimir que tienen un peso de unos 60 - 100 g/m².

5 En una celulosa, compuesta en un 50 % de celulosa de sulfato blanqueada, y en 50 % de celulosa sulfítica blanqueada se incorporan

a) 50 - 60 % en peso y

b) 90 - 100 % en peso de filamentos de yeso - referido a la celulosa. Los papeles tenían unas resistencias muy altas.

10 Ejemplo 12

Se prepararon papeles en bruto para papeles pintados para la pared con un peso de unos 80 - 110 g/m². A un 40 % de celulosa de sulfato blanqueada y 60 % de esmerilado de madera se agregan:

15 a) 100 - 120 % en peso

b) 200 - 220 % en peso y

c) 290 - 310 % en peso de filamentos de yeso - referido a la celulosa. Los papeles tenían unas resistencias muy altas.

Ejemplo 13

20 Se preparan papeles en bruto con un peso de unos 40 - 100 g/m².

En una mezcla de

40 - 60 % de celulosa de sulfato blanqueada de madera de pino

30 - 40 % de celulosa de sulfato blanqueada de madera de ár-

25 boles de hojas y

hasta un 30 % de celulosa sulfítica blanqueada se incorporan

a) 50 - 60 % en peso

b) 130 - 160 % en peso y

c) 190 - 210 % en peso de filamentos de yeso - referido a la celulosa. Los papeles presentaron excelentes solideces.

Ejemplo 14

5 Se prepararon papeles para laminados no combustibles con un peso de unos 80 g/m².

En una mezcla de

70 - 80 % de celulosa de sulfato blanqueada de eucalipto y

20 - 30 % de celulosa de sulfato blanqueada de madera de pino

10 se incorporan 30 % de un dióxido de titanio comercial y

a) 590 - 610 % en peso y

b) 680 - 710 % en peso de filamentos de yeso - referido a la celulosa. También estos papeles tenían muy buenas resistencias.

15 Ejemplo 15

Se preparan papeles no combustibles con un peso de unos 400 g/m².

En una mezcla de

50 % de celulosa de sulfato blanqueada y

20 50 % de celulosa de sulfato blanqueada se incorporan

a) 690 - 710 % en peso y

b) 780 - 810 % en peso de filamentos de yeso - referido a la celulosa. Los papeles tienen muy buenas resistencias

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Reivindicaciones

1.- Procedimiento para la obtención de filamentos de sulfato de calcio o de hidratos de sulfato de calcio que presentan una proporción entre longitud y diametro medio de como mínimo 6:1, por cristalización y separación a continuación de los filamentos, caracterizado porque soluciones acuosas, ácidas, calientes, que contienen sulfato de calcio, se liberan de gérmenes de cristal, a continuación se enfrían a una temperatura entre 65 hasta 40°C, se mantienen a esta temperatura, en caso dado bajo adición de gérmenes, hasta alcanzar la concentración de saturación, a continuación las soluciones se siguen enfriando, y los filamentos cristalizados se separan.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones ácidas presentan un pH inferior a 7, preferentemente inferior a 4.

3.- Procedimiento para la obtención de filamentos de sulfato de calcio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ENE. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GOMEZ ACEBO Y COMBÓ
p.p. Firmado: Alejandro Calle López