



P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE FIBRAS DE MATERIAL POLIOLEFINICO FACILMENTE DISPERSABLES EN AGUA PARA SER PROCESADOS EN PULPAS PARA PAPEL SINTETICO", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para mejorar las características de empleo de las fibras poliolefínicas en la preparación de pulpas acuosas para papel sintético o semisintético.

5. Como se sabe, es posible preparar, a partir de materiales poliolefínicos, en particular polietileno y polipropileno, microfibras o fibras dotadas de características morfológicas bastante similares a las de las fibras de celulosa y, por consiguiente, utilizables para substituir total o parcialmente esta última en la
10. preparación de papel. Estas fibras, conocidas como fi-

brillas o "fibrids" tienen, por lo general, una longitud comprendida entre 1 y 50 mm, un diámetro medio que oscila entre 1 y 400 micras y un área superficial (superficie específica) superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. En la patente italiana nº 947.919, a nombre de la peticionaria, se describe un procedimiento para la preparación de fibras de material poliolefínico, así como papel semisintético utilizando dichas fibrillas.

10. Según un procedimiento de esta índole se extruye una solución del polímero olefínico a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente bajo condiciones normales, y bajo presión autógena, o a una presión superior a la presión autógena, para pasar a una zona de presión inferior y luego, en un estado por lo menos expandido recibe el impacto de un chorro de fluido a alta velocidad que se encuentra a una temperatura inferior a la temperatura de la solución y tiene una dirección angular con respecto a la dirección de extrusión de la solución.

15. Otros métodos para obtener fibrillas o "fibrids" de polímero sintético, aptas para sustituir las fibras de celulosa en la fabricación del papel o para obtener productos de papel o análogos, se describen, por ejemplo en la patente estadounidense nº 2.999.788, en la patente británica nº 1.262.531 y en las publicaciones de patentes alemanas DT-OS Nº 1.951.576,5 y DT-AS Nº 1.290.040.

25. La posibilidad de obtener papel semisintético de este tipo, provisto de satisfactoria homogeneidad

y formación, utilizando equipo y técnicas convencionales está vinculada a la capacidad de impartir a la fracción de fibras sintéticas un comportamiento en el agua completamente igual al de las fibras de celulosa.

5. Estas fibras de celulosa, debido a su morfología y naturaleza química, se dispersan fácilmente de forma perfectamente homogénea. La obtención de este comportamiento con materiales que repelen el agua, como son las poliolefinas, no es fácil y requiere la introducción de cierto número de grupos hidrofílicos sobre la superficie las fibrillas.

10. Con miras a resolver este problema pueden seguirse diversos métodos, por ejemplo, la modificación superficial de las fibrillas mediante tratamientos químicos, la mezcla íntima de la poliolefina original con agentes tensioactivos o con polímeros que contengan grupos hidrofílicos; o el revestimiento superficial de las fibrillas preformadas con polímeros hidrofílicos.

20. Este último método ha demostrado ser el más apropiado por lo que respecta a las posibilidades prácticas de llevarlo a cabo; está basado en el hecho de que las soluciones acuosas de polímeros hidrofílicos tienen siempre una naturaleza, por lo menos parcialmente, coloidal, por lo que, cuando establecen contacto con un material que presenta una gran superficie específica, como son las fibrillas, se fija cierta cantidad de dichos polímeros sobre estas fibrillas debido al fenómeno de adsorción y provoca su dispersión en el medio acuoso.

25. El procedimiento de adsorción para que pueda

aplicarse en forma apropiada a escala industrial debe producirse en un espacio de tiempo suficientemente breve.

Los polímeros apropiados para este método, según lo descrito en la solicitud de patente alemana

5. nº 2.208.555, son las resinas amínicas, las polietilén-iminas, la polivinilpirrolidona y las poliamidas modificadas con epíclorhidrina, así como, según la patente belga Nº 787.060, el alcohol polivinílico.

10. Según estas patentes se opera, sustancialmente, dispersando las fibras en un medio acuoso que contiene el agente de revestimiento y, eventualmente, disolventes y/o ligantes de tipo diverso, y convirtiendo la suspensión en hojas de papel por medio de tecnologías tradicionales. Según dicha patente belga, la suspensión acuosa de fibras
15. puede también concentrarse por motivos de transporte y dispersarse de nuevo durante la fabricación del papel.

- La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible obtener cinéticas de adsorción más elevadas y la fijación de una mayor cantidad de material hidrofílico, a partir de soluciones acuosas,
20. sobre las fibras poliolefínicas (aumentando, por consiguiente, la velocidad de dispersión de éstas), utilizando en calidad de materiales de revestimiento hidrofílicos los productos obtenidos de la condensación (o acetalización)
25. de alcohol polivinílico con aldehidos alifáticos.

Los materiales apropiados son, en particular, los productos obtenidos de la condensación de alcohol polivinílico con aldehidos alifáticos conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, que exhiben en las macromoléculas de

2 a 8 radicales aldehídicos, de preferencia de 4 a 6, por 100 unidades monoméricas de vinilo.

- Así pues, el objeto de este invento es un procedimiento apto para que las fibras de material poliolefinico sean dispersables en agua utilizando la técnica
5. basada en el revestimiento superficial con materiales hidrofílicos de sus soluciones acuosas, que se caracteriza porque en calidad de materiales hidrofílicos se utilizan los productos de condensación de alcohol polivinílico con aldehidos alifáticos conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, que exhiben en la macromolécula de 2 a 8 radicales aldehídicos por 100 unidades monoméricas de vinilo.
- 10.

- Los productos de condensación de alcohol polivinílico con aldehidos alifáticos, utilizados en el presente invento, son generalmente conocidos en la técnica. Los métodos para su preparación constituyen el objeto de diversas patentes, entre las que se encuentran, por ejemplo, la patente francesa nº 850.891, y se describen exhaustivamente por F. Kainer en su trabajo "Polyvinylalkohole", publicado por F. Enke - Stuttgart -
- 15.
- 20.
- 1949, páginas 63-80.

- Según uno de estos métodos, utilizado en este invento, se hace reaccionar alcohol polivinílico durante algunas horas, con una cantidad de aldehido comprendida entre 1% y 10% en peso con respecto al polialcohol, a temperaturas preferentemente inferiores a 50°C, en alcohol metílico o etílico, y se separa luego de la mezcla reaccional, mediante centrifugación, el producto de condensación que se ha formado.
- 25.

Para los objetos de este invento es posible utilizar los condensados de alcohol polivinílico con aldehído fórmico, acético, propiónico, butírico, aldol o sus mezclas.

5. En particular, han demostrado ser ventajosos los productos de condensación de alcohol polivinílico con los aldehídos propiónico y butírico.

10. Las fibras poliolefínicas pueden revestirse sumerjiéndolas en una solución acuosa de condensado de alcohol polivinílico/aldehído a 0,01 - 0,1% en peso, a una temperatura no superior a 100°C y manteniéndose bajo agitación.

15. En estas condiciones, el tiempo de permanencia de las fibras en la solución, necesario para obtener un revestimiento apropiado y una rápida dispersión en el medio acuoso, puede variar entre 5 y 30 minutos.

20. La suspensión de las fibras así obtenida puede utilizarse como tal para preparar pulpas para papel semi-sintético, mediante la adición de fibras de celulosa, pero, más ventajosamente, para preparar, mediante filtración y secado parcial, paneles de fibras poliolefínicas, que son almacenables y transportables al tiempo que fácilmente dispersables en agua cuando deben utilizarse en fábricas de papel.

25. Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el presente invento industrial sin que impliquen, en modo alguno, limitación del mismo.

En estos ejemplos se utilizaron fibrillas de polímero olefínico, preparadas - según se describe más

adelante - siguiendo la tecnología ilustrada en la patente italiana nº 947.919 de la peticionaria.

Preparación de fibrillas de polipropileno

5. Se cargó una autoclave de 50 litros, equipada con cámara calefactora y agitador, con 2,3 kg de polipropileno (densidad = 0,91; índice de fusión = 10; punto de fusión = 170°C índice isotáctico = 94) junto con 30 litros de n-pentano. Se calentó la mezcla hasta obtener una solución de polímero en el n-pentano, bajo las condiciones siguientes:

- temperatura = 170°C
- presión = 20 kg/cm²

10. Bajo estas condiciones se expulsó a la atmósfera la solución a través de una tobera circular con un diámetro de 2 mm y se hizo encontrar, a una distancia de 1 mm, aproximadamente, de la salida de dicha tobera, con un chorro de vapor saturado seco, procedente de una tobera de 4 mm de diámetro y dispuesta con un ángulo de cerca 85° respecto de la dirección de salida de la solución polimérica, a una velocidad de impacto de unos 470 m/seg.

20. Se obtuvo un producto fibroso que, bajo el microscópio óptico resultó estar constituido por fibrillas individuales con una longitud comprendida entre 3 y 5 mm y un diámetro (medio) aparente de unas 10 micras, siendo su área superficial (superficie específica) de 5 m²/g.

Preparación de fibrillas de polietileno

25. Con el empleo del mismo aparato anteriormente descrito se preparan fibrillas a partir de una solución de 3 kg de polietileno (índice de fusión = 5, punto de

fusión = 135°C, densidad = 0,95) en 35 litros de n-hexano, mantenido bajo las condiciones siguientes:

- temperatura = 180°C
- presión = 9 kg/cm²,

5. utilizando como fluido de corte, vapor saturado seco bajo las mismas condiciones y siguiendo las mismas modalidades descritas para la preparación de las fibrillas de polipropileno.

10. De este modo se obtuvieron fibrillas de polietileno con una longitud comprendida entre 3 y 5 mm, un diámetro aparente de unas 10 micras y un área superficial de 7 m²/g.

15. Evidentemente, el procedimiento de este invento no se limita al tratamiento de las fibrillas o microfibras preparadas según la tecnología descrita en la patente italiana nº 947.919, sino que puede aplicarse a todos aquellos productos fibrosos a base de polímero olefínico, sin importar como se obtengan, que sean apropiados para sustituir totalmente o en parte las fibras de celulosa en
20. la preparación de papel.

EJEMPLO 1.

25. Se mezclan 10 g de alcohol polivinílico, con un grado de hidrólisis = 98-100 y una viscosidad Hoesppler, a 20°C en una solución acuosa al 4%, igual a 22 - 28 centipoises, con 70 g de alcohol metílico y se acidifica la mezcla resultante con 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado. Se adicionan luego 0,5 g de aldehído butírico y se hace reaccionar todo ello, bajo agitación, durante unas 2 horas a una temperatura aproximada de 40°C.

De este modo se obtiene un condensado de alcohol polivinílico/aldehído butírico que se separa de la mezcla reaccional mediante centrifugación.

5. El análisis revela que contiene 4,5 radicales aldehídicos por 100 unidades de monómero vinílico.

Se disuelven 0,59 g de este condensado en 2,5 litros de agua (concentración = 236 ppm) y se lleva la solución a una temperatura de 90°C.

10. Se adicionan a esta solución, bajo agitación, 50 g de fibrillas de polipropileno, preparadas según el procedimiento antes descrito. Al cabo de 15 minutos se recuperan las fibrillas mediante filtración y se determina la cantidad de condensado residual en las aguas madres con el método propuesto por W.T. Brown y colaboradores en Am. Dyestuff. Rep., Sept. 1967, 36. El valor hallado se expone en la tabla I, junto con los valores porcentuales calculados de retención (% de condensado fijado/condensado preexistente en el baño) y la cantidad de condensado fijada sobre las fibras.

20. EJEMPLO 2

25. Se prepara un condensado constituido por alcohol polivinílico y aldehído propiónico con un contenido de 6 radicales aldehídicos por 100 unidades monoméricas de vinilo, operando según las mismas modalidades expuestas en el ejemplo 1, para obtener el derivado butírico y utilizando, para fines de la reacción, 0,4 g de aldehído propiónico por 10 g de alcohol polivinílico.

Siguiendo modalidades análogas a las del ejemplo 1 y utilizando una solución acuosa conteniendo 208 ppm del derivado propiónico de condensación se lleva

a cabo el revestimiento de 50 g de las fibrillas de polietileno preparadas según el procedimiento antes descrito.

Los resultados se exponen en la Tabla I.

EJEMPLO 3

5. Operando bajo las condiciones y según modalidades análogas a las del ejemplo 1, pero utilizando un baño acuoso conteniendo 390 ppm del mismo condensado de alcohol polivinílico/aldehído butírico, se revisten 50 g de fibrillas de polietileno. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla I.
- 10.

EJEMPLO 4.

- Operando bajo las condiciones y según modalidades análogas a las del ejemplo 1, pero utilizando una solución acuosa conteniendo 240 ppm de un condensado de alcohol polivinílico/aldehído butírico, que contiene en la macromolécula 4,2 radicales aldehídicos por 100 unidades monoméricas de vinilo, se revisten 50 g de las fibrillas de polietileno. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla I.
- 15.

20. EJEMPLO 5 (comparativo)

Se disuelven en 2,5 litros de agua 0,55 g de alcohol polivinílico con un grado de hidrólisis = 98-100 y una viscosidad Hoeppler (medida en una solución acuosa al 4% a 20°C) = 22-28 centipoises.

25. Se calienta a 90°C la solución, que contiene así 220 ppm de alcohol polivinílico, y se adicionan, con agitación, 50 g de fibrillas de polietileno obtenidas según el procedimiento antes descrito. Al cabo de 15 minutos se recuperan las fibrillas mediante filtración. Los resultados

se exponen en la Tabla I.

EJEMPLO 6 (comparativo)

Se opera como en el ejemplo 5, pero se utiliza una solución acuosa conteniendo 400 ppm de alcohol polivinílico. Los resultados se exponen en la Tabla I.

5.

EJEMPLO 7 (comparativo)

Se opera como en el ejemplo 5, pero se utilizan 0,59 g de alcohol polivinílico tal cual (con un grado de hidrólisis= 86-89 y una viscosidad Hoesppler en una solución acuosa al 4% a 20°C = 22-28 centipoises) en 2,5 litros de agua (concentración = 236 ppm). Los resultados se exponen en la Tabla I.

10.

TABLA I

15.	Ejemplos							
	1	2	3	4	5	6	7	
20.	Temperatura del baño (°C)	90	90	90	90	90	90	90
	Tiempo requerido para el tratamiento de las fibras (min.)	15	15	15	15	15	15	15
	Concentración inicial del modificador en el baño (ppm)	236	208	390	240	220	400	236
	Concentración final del modificador en el baño (ppm)	110	67	215	77	180	363	142
	Retención (%)	53,4	67,8	44,9	68	18,2	9,3	39,9
25.	Modificador fijado por 100 g de fibras (g).	0,62	0,66	0,90	0,81	0,19	0,18	0,47

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19329 A/74 del 11 de enero de 1974.

5.

1.- Procedimiento para la obtención de fibras de material poliolefínico fácilmente dispersables en agua para ser procesadas en pulpas para papel sintético, caracterizado porque se someten a un tratamiento en suspensión acuosa a una temperatura no superior a 100°C con polímeros hidrofílicos disueltos en agua entre 0,01 y 0,1% y

10.

constituídos por productos resultantes de la condensación de alcohol polivinílico con aldehidos alifáticos conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, que exhiben en la macromolécula de 2 a 8 radicales aldehídicos por 100 unidades monoméricas de vinilo.

15.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque más selectivamente se eligen los productos de condensación de alcohol polivinílico con aldehidos que contienen en la macromolécula de 4 a 6 radicales aldehídicos por 100 unidades monoméricas de vinilo.

20.

3.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado particularmente porque los polímeros hidrofílicos están constituídos por los productos de condensación de alcohol polivinílicos con aldehido propiónico o butírico.

25.

4.- Procedimiento para la obtención de fibras de material poliolefínico fácilmente dispersables en agua

para ser procesados en pulpas para papel sintético.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 10 Enero 1974

p. a.

JAMIE DEEN

... F

...ado: JOSE L. ...