

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	448054		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

(Case FE.2131)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	23522 A/75		20 Mayo 1975		Italia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 085 ; D 214		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS DE ESTRUCTURAS FIBROSAS DE POLIMEROS OLEFINICOS"

71	SOLICITANTE (S)
	MONTEDISON, S.p.A.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	MILAN (Italia)

72	INVENTOR (ES)
	Gian Luigi Semeghini - Paolo Parrini

73	TITULAR (ES)
	MONTEDISON, S.p.A.

74	REPRESENTANTE
	D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a estructuras fibrosas de polímeros olefínicos, dotadas de características de aplicación mejoradas en la fabricación de papel

5. sintético y semisintético y se refiere, además, a un procedimiento para la preparación de estas estructuras, así como de papel y productos similares al papel, a partir de dichas estructuras, solas o en mezcla con fibras de celulosa.

10. Es bien conocido que es posible obtener a partir de polímeros sintéticos en general estructuras fibrosas, llamadas también fibrillas, fibrillas flexo-filamentarias o microhojuelas, que tienen una morfología similar a la de las fibras de celulosa, de modo que pueden utilizarse como substituyentes totales o parciales de ésta en la preparación de papel o productos similares al papel, utilizando los métodos y dispositivos utilizados para la fabricación del papel convencional.

20. Estas estructuras fibrosas no tienen forma granular y poseen, por lo menos, una dimensión menor que las otras dos y pueden tener también la forma de una película además de la de una propia fibra.

25. Estas estructuras fibrosas poseen un poder de absorción muy elevado con respecto a los líquidos, en particular frente al agua y poseen la capacidad de formar fieltros o paneles autosoportantes después de un entrelazado mecánico espontáneo. Su característica esencial es la de exhibir un área superficial (superficie específica) superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo general tienen una lon-

gitud de mayor dimensión comprendida entre 1 y 50 mm, y un diámetro aparente (diámetro medio), o menor dimensión, comprendido entre 1 y 400 micras.

- Según la patente británica nº 868.651, estas
5. estructuras pueden prepararse adicionando a un no disolvente del polímero la solución de un polímero sintético y sometiendo simultáneamente el polímero precipitado, o en estado entumecido, a la acción de fuerzas de corte. Un procedimiento similar se describe también en la patente
10. alemana nº 2.208,553.

- Según la patente británica nº 1.287,917, estructuras de morfología similar, utilizables de modo análogo como substituyentes de fibras celulósicas en la preparación de papel, se obtienen mediante polimerización de
15. alfa-olefinas en presencia de catalizadores de coordinación, bajo la acción de fuerzas de corte activas en el medio reaccional.

- Otros procedimientos, con los que las estructuras fibrosas dotadas de las características y propiedades
20. aplicativas antes descritas se obtienen en el estado de agregados más o menos coherentes o de estructuras filamentarias fibriladas (plexofilamentos) consiste en extruir a través de un orificio soluciones, emulsiones, dispersiones o suspensiones de polímeros sintéticos en medio di-
25. solvente, emulgentes o dispersantes o sus mezclas, en condiciones de evaporación casi instantánea del disolvente o de la fase líquida presente (procedimientos de "flash-spinning").

Procedimientos de este tipo se describen, por

ejemplo, en las patentes británicas núms. 891.943 y 1.262.631 y en las patentes estadounidenses núms. 3.402,231, 3.081,519, 3.227,784, 3.227,794, 3.808,091, 3.770,856, 3.740,383 y 3.808.091, en la patente belga nº 789.808, en 5. la patente francesa nº 2.176,858 y en la patente alemana nº 2.343,543.

Los agregados fibrosos o los plexofilamentos que se obtienen según dichos procedimientos pueden disgregarse fácilmente mediante corte y batimientos, hasta obtener 10. estructuras fibrosas elementales constituyentes con un área superficial superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, y aptas para utilizarse en la preparación de papel y otros productos similares.

La patente británica nº 891,945 describe, por 15. ejemplo, la preparación de dichas estructuras fibrosas (fibrillas plexifilamentosas) mediante disgregación de los plexofilamentos obtenidos mediante flash-spinning de soluciones poliméricas.

Por último, fibrillas o estructuras fibrosas 20. con características aplicativas similares pueden obtenerse convenientemente sometiendo una solución o una suspensión, emulsión o dispersión de un polímero en disolventes y/o emulgentes o dispersantes, mientras se extruye bajo condiciones de rápida evaporación de la fase líquida, a 25. la acción de corte de un fluido gaseoso a alta velocidad dirigido angularmente con respecto a la dirección de extrusión.

Procedimientos de este tipo se describen en la patente italiana nº 947.919 y en la solicitud de patente

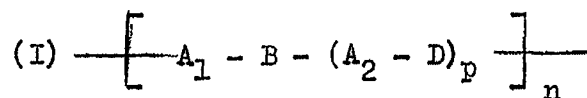
italiana nº 29.594 A/74, depositadas a nombre de la peticionaria.

5. La posibilidad de utilizar las estructuras fibrosas antes citadas, como quiera que se obtengan, de material poliolefínico, en calidad de substituyentes parciales de fibras celulósicas en la fabricación de papel, encuentra el obstáculo principal de la pobre adhesión existente entre las diversas fibras que se encuentran en la textura del papel formado.

10. Como consecuencia, los papeles obtenidos muestran características mecánicas cuyo valor decrece a medida que aumenta en éstos el contenido de fibras poliolefínicas.

15. Asumiendo como parámetro indicativo de las características mecánicas de un papel el valor del alargamiento a la rotura (AR), se encontrará que este valor puede descender a menos de un tercio del de un papel solo de celulosa, cuando en el papel existe un contenido del 30% en peso de estas fibras poliolefínicas.

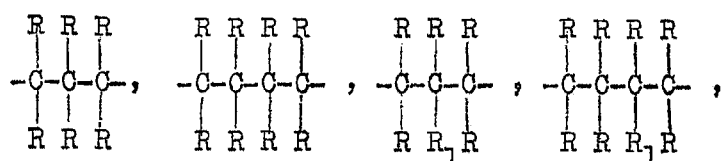
20. Ahora se ha descubierto por la peticionaria que estas estructuras poliolefínicas fibrosas ofrecen mejores posibilidades de ser utilizadas en la preparación de papel en el sentido de que muestren una mayor capacidad de adhesión mutua, o con fibras celulósicas, cuando
25. contienen por lo menos en su superficie uno o más compuestos poliméricos nitrogenados comprendidos en una de las fórmulas generales siguientes :



en donde p es un número que puede ser = 0 ó = 1, mientras que A₁, B y A₂ toman valores diferentes según sea el valor de p, y más particularmente:

cuando p = 1, A₁ y A₂, independientemente, pueden ser

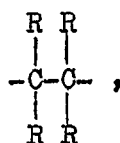
5. radicales del tipo :



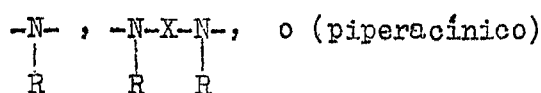
o también, pero solo en el caso en que B sea distinto

10. de un radical de piperacina,

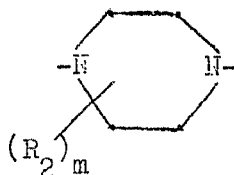
radicales del tipo



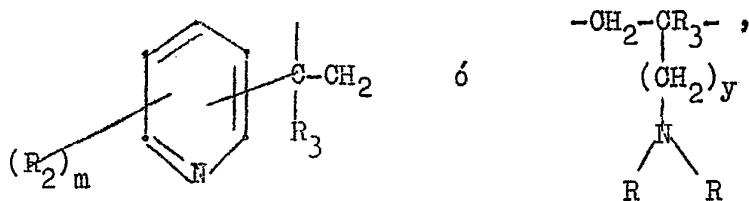
15. mientras que B puede ser un radical que contenga nitrógeno, del tipo



20.



25. cuando, por el contrario, p = 0, A₁ puede ser un radical

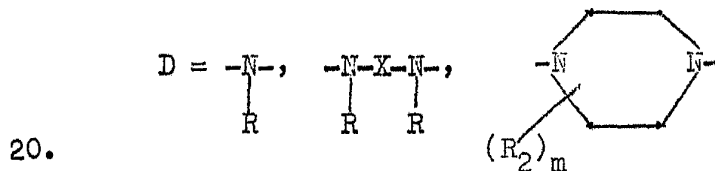
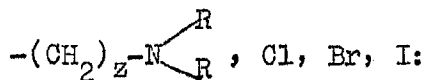
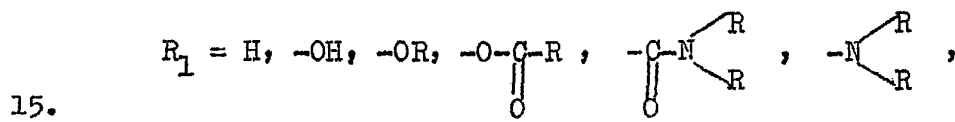


mientras que B puede ser un radical = A₁, o un radical del tipo



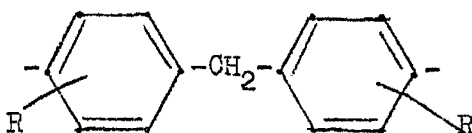
y en este caso la relación molar A₁/B en la macromolécula está comprendida entre 1:20 y 4:1, y en donde, además:

10. R = H, radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono;



R₂ = un grupo alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono; R₃ = H o -CH₃;

25. X = un radical alquilénico conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, en donde uno o más átomos de nitrógeno pueden substituirse por grupos de hidroxilo, alquilo, amina o alquilamina, o X puede ser también un radical



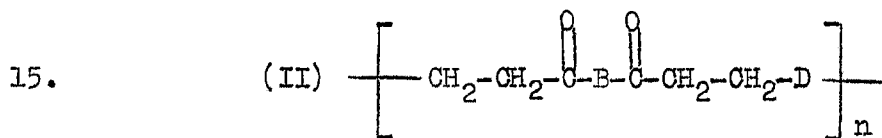
5.

m = un número entero comprendido entre 0 y 4, incluidos los extremos,

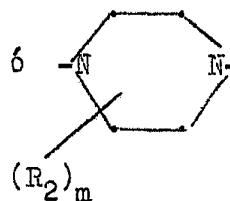
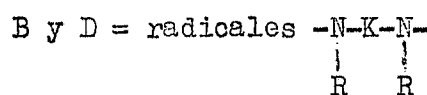
y = un número entero comprendido entre 1 y 3, incluidos los extremos,

10. z = un número entero comprendido entre 1 y 20, incluidos los extremos,

n = un número entero que puede estar comprendido entre 5 y 100, cuando $p = 1$, y entre 5 y 1000 cuando $p = 0$.



en donde



20.

K = radical alquilénico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,

R = radical alifático con 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático conteniendo

25. de 6 a 10 átomos de carbono.

R_2 = un radical alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono;

m = un número entero comprendido entre 0 y 2, incluidos los extremos,

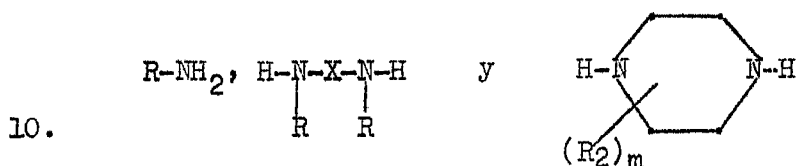
5. nica, y/o la eterificación de, por lo menos parte, de los grupos hidroxílicos que se originan en la policondensación, con alcoholes ROH, su esterificación con ácidos R-COOH o su substitución, por lo menos parcial, con átomos de cloro, bromo, yodo, radicales de amida $-\text{CO}-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$, amina $-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$, o alquilamina $-(\text{CH}_2)_z \text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$, por medio de los métodos clásicos de la química orgánica.

10. La reacción de policondensación anteriormente citada se conoce en general. Esta puede llevarse a cabo, por ejemplo, siguiendo los procedimientos ilustrados en los artículos de C. Caldo de "Chimica e Industria" vol. 49, nº 10, octubre de 1967, págs. 915 y 1047, y en "Die Makromolekulare Chemie", 116 (1968), págs. 158-172, y 15. parcialmente en las patentes estadounidenses núms. 3.475,518 y 3.527,846 depositadas a nombre de la misma peticionaria.

20. Las aminas primarias y secundarias preferidas aptas para dicha reacción de policondensación son etilamina, propilamina, n-butil-amina, n-pentilamina, n-hexilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-octadecilamina, n-hexadecilamina, n-dioctadecilamina, laurilamina, ciclohexilamina, anilina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, 1,2-propilendiamina, 25. dipropilendiamina, dietilentriamina, ditrietilendiamina, tetraetilen-pentaamina, N,N'-diisopropil-hexametilendiamina, 1,3-bis-(n-dodecilamino)-2-propanol, N,N'-dibutil-hexametilendiamina, 4,4'-bis-(metilamino)-difenilmetano, N,N'-diciclohexil-hexametilendiamina, piperacina,

trans-2,5-dimetilpiperacina, 2-metil-piperacina, 4,4'-bis-(etilamino)-3,3'-dimetil-difenilmetano.

5. Los compuestos de la clase (I) pueden obtenerse, además, según la reacción conocida entre alfa,omega,dihalo-
logeno-derivados de etano, propano y butano o de sus derivados correspondientes R-substituidos, con las aminas primarias y/o secundarias de la fórmula



En "Methoden der Organischen Chemie" Houbel Weil, vol. 14/2, págs. 455, 477, 487 y 590, se encuentra descrita información general sobre este tipo de preparación.

15. Entre los derivados de dihalógeno preferidos pueden citarse: 1,2-dicloro-etano, 1,3-dicloro-propano, 1,4-dicloro-butano.

En el caso de que $p = 0$, los compuestos de la fórmula (I) caen en las clases siguientes :

20. (a) de polivinilpiridinas;
(b) de copolímeros entre vinilpiridinas y amidas de ácidos alfa,beta-insaturados conteniendo de 3 a 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico, vinilacético, vinilpropiónico;
25. (c) de los productos de reducción de dichos copolímeros que puede efectuarse según los procedimientos descritos por F. Danusso y P. Ferruti en un artículo de "Chimica e Industria" de 1968, 50, 71, con lo que se produce la reducción del grupo amídico a un grupo

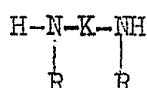
amínico primario y, por último,

- (d) de los productos de reducción de los homopolímeros de las amidas de ácidos alfa,beta-insaturados conteniendo de 3 a 6 átomos de carbono, según cuanto se describe en el artículo de F. Danusso y P. Ferruti antes citado.
- 5.

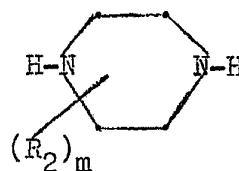
Por cuanto respecta a las clases de productos (b) y (d), ejemplos de amidas preferidas son: N-isopropilacrilamida, N,N-dimetil-acrilamida, N-fenilacrilamida, N-ciclohexilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-metil-N-fenil-acrilamida, N-alfa-naftilacrilamida, N-dodecilacrilamida, N-bencilacrilamida. Los compuestos de las fórmulas (II), (III) y (IV) son también conocidos. Los compuestos de la fórmula (II) pueden obtenerse mediante la reacción de un éster de ácido acrílico con una o más diaminas secundarias de la fórmula

10.

15.



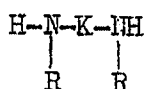
ó



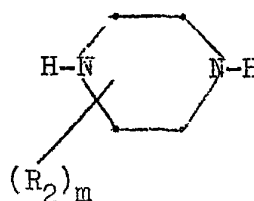
20. según los procedimientos descritos en el artículo de F. Danusso y P. Ferruti sobre "Polymer", 88, vol. 11 (2) 1970.

Los productos pertenecientes a la clase de la fórmula general (III) pueden prepararse haciendo reaccionar divinilsulfona con una o más diaminas disecundarias de la fórmula

25.



ó



según cuanto se ha descrito por F. Danusso y P. Ferruti en su artículo sobre "Chimica Industriale" 1967, 49, 826.

Ejemplos de diaminas preferidas para la preparación de los compuestos de las clases II y III son: etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, piperacina.

5.

Los compuestos de la clase (IV) pueden prepararse mediante polimerización de dialilaminas según el método descrito por Youji Negi, Susumo Harade, Osamu Ishuzuka en "Journal of Polymer Science", vol. 5, A (1) (1967) páginas 1951-1965.

10.

La posibilidad de aplicar fibrillas o estructuras fibrosas poliolefínicas análogas conteniendo dichos compuestos nitrogenados a la preparación de papel depende de la capacidad de adhesión de dichos compuestos nitrogenados a la superficie de las fibras durante los tratamientos de mezcla mecánica con agua, y eventualmente con celulosa, necesaria para la preparación de las pulpas acuosas correspondientes, así como de poseer una capacidad de cohesión por lo menos igual a la capacidad de coherencia de las propias fibrillas.

15.

20.

Por otra parte es aconsejable evitar la separación del compuesto nitrogenado de las fibrillas durante dichos tratamientos, debido también a que su presencia en calidad de fase independiente no fibrosa en la pulpa acuosa empeoraría las características superficiales y la resistencia mecánica del papel formado en proporción a la cantidad.

25.

Para los fines de este invento se requiere que, por lo menos, parte del compuesto nitrogenado presente

en la superficie de las fibras no se separe en una cantidad superior a 400 partes por millón durante cada hora de tratamiento de las fibras en una holandesa (batidora) del tipo Lorentz-Wettres, bajo condiciones de batido expresadas en las normas TAPPI T-200 os. 70, bajo carga cero.

5.

En general, según sea la naturaleza del compuesto nitrogenado, su cantidad y espesor de la superficie de la fibra y según sea la forma con que se aplique, ocurre que las porciones externas del compuesto pueden separarse con mayor facilidad y rapidez que las próximas a la superficie de la fibra.

10.

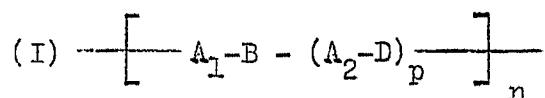
En el tratamiento en una Holandesa bajo las condiciones antes indicadas, puede ocurrir, por consiguiente, que exista una pérdida de compuesto nitrogenado inicialmente superior a 400 ppm/hora, cuya pérdida, no obstante, se autoestabiliza con mayor o menor rapidez por debajo de este valor durante el tratamiento.

15.

Así pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar estructuras fibrosas de polímeros olefínicos aptas para sustituir total o parcialmente las fibras celulósicas en la preparación de papel, conteniendo dicha estructura fibrosa, por lo menos en su superficie externa, uno o más compuestos poliméricos nitrogenados comprendidos en una de las fórmulas generales siguientes :

20.

25.



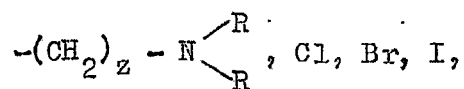
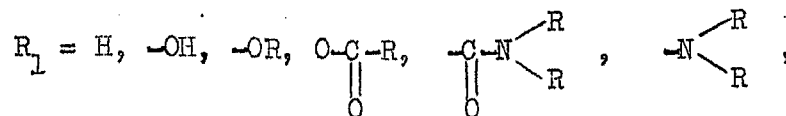
en donde p es un número que puede tomar el valor de 0 o 1.

A_1 , B y A_2 pueden tener valores distintos según sea el valor de p , y más particularmente:

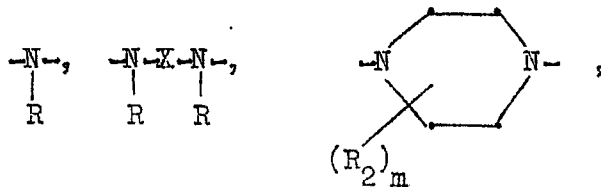
y en este último caso la relación molar entre A_1 y B está comprendida entre 1:20 y 4:1, y en donde, además:

$R = H$, un radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático con-

5. teniendo de 6 a 10 átomos de carbono,



10. D = radical conteniendo nitrógeno del tipo

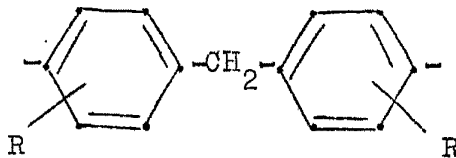


15. $R_2 =$ radical alquilico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono; $R_3 = H$ ó $-CH_3$;

X = radical alquilénico conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, en donde uno o más átomos de hidrógeno pueden substituirse por grupos hidroxílicos, grupos de alquilo, amina o alquilamina, o

20.

X puede ser también un radical del tipo :



25.

$m =$ un número entero comprendido entre 0 y 4, incluidos los extremos,

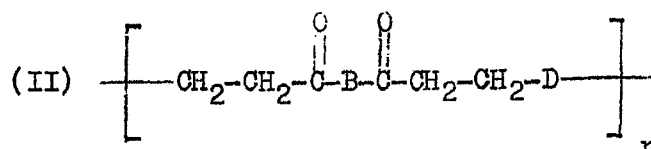
$y =$ un número entero comprendido entre 1 y 3, inclui-

dos los extremos,

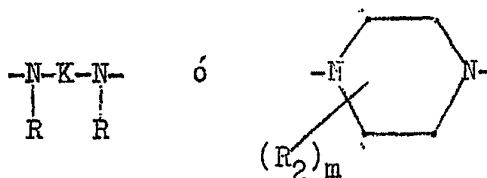
z = un número entero comprendido entre 1 y 20, incluidos los extremos,

m = un número entero que puede estar comprendido entre

5. 5 y 100 cuando p = 1, y entre 5 y 1000 cuando p = 0.



10. en donde B y D, independientemente, pueden ser radicales conteniendo nitrógeno del tipo



15. K = radical alquilénico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,

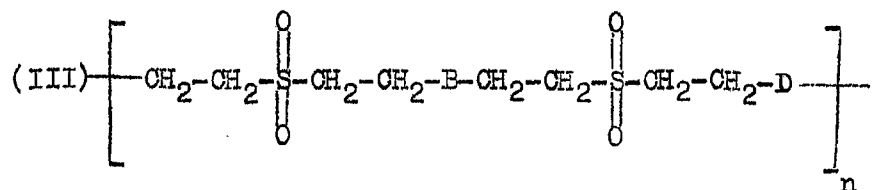
R = H, radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono;

20. R₂ = radical alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono,

m = un número entero comprendido entre 0 y 2, incluidos los extremos,

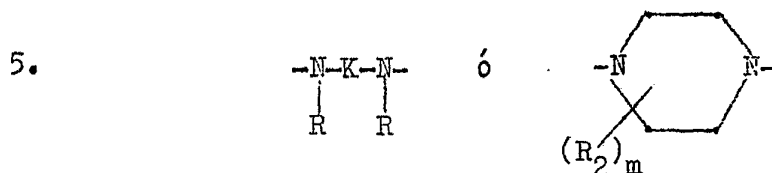
n = un número entero comprendido entre 5 y 500, incluidos los extremos.

25.



en donde

B y D, independientemente, pueden ser radicales nitrogenados del tipo



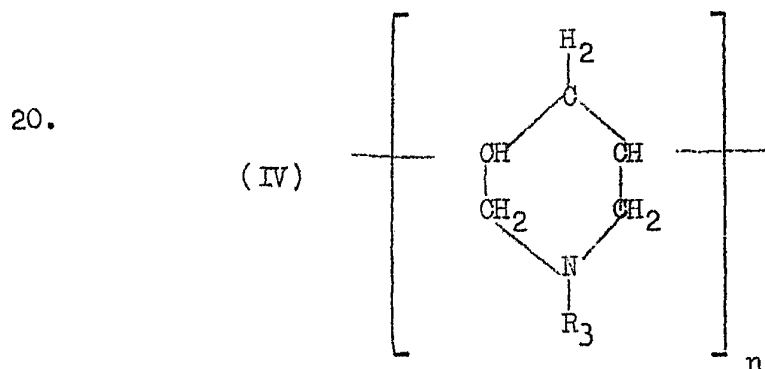
K = radical alquílico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,

10. R = H, radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono,

R₂ = radical alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono,

15. m = un número entero comprendido entre 0 y 2, incluidos los extremos,

n = un número entero comprendido entre 5 y 500, incluidos los extremos.



25. en donde

R₃ = radical alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,

n = un número entero comprendido entre 10 y 300, caracterizándose dichas estructuras fibrosas por el he-

- cho de que poseen un área superficial superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y porque parte, por lo menos, del compuesto nitrogenado presente en su superficie no puede separarse en cantidades superiores a 400 partes por millón/hora de tratamiento en una holandesa Lorentz-Wettress, en condiciones de batido según las normas TAPPI T - 200 es 70, bajo carga cero.
- 5.

- Las estructuras fibrosas que contienen en la superficie cantidades de compuesto nitrogenado del tipo no separable en las condiciones antes definidas, igual a alrededor del 0,5 % en peso sobre el peso total de la fibra y de dicho compuesto, pueden ya considerarse completamente satisfactorias para los fines de este invento; en cualquier caso se prefieren cantidades de dicho producto nitrogenado comprendidas entre 0,5 y 10% sobre la superficie de la fibra.
- 10.
- 15.

- Cantidades superiores al 10%, si bien en ciertos casos y para determinados compuestos nitrogenados permiten mejorar adicionalmente las características aplicaciones de las fibras, en general no son convenientes desde el punto de vista económico ni por las dificultades que surgen para su aplicación sobre las fibras.
- 20.

- El polímero olefínico que constituye las estructuras fibrosas de conformidad con este invento pueden ser polietileno de baja o elevada densidad, polipropileno constituido prevalentemente por macromoléculas isotácticas, poli-4-metil-penteno-1, o un copolímero de etileno-propileno de tipo estadístico o en bloques.
- 25.

Las fibrillas o estructuras fibrosas que con -

- tienen los compuestos nitrogenados de conformidad con el invento pueden prepararse de forma diversa. Una de estas consiste en mezclar el material poliolefínico fibroso, como quiera que se obtenga, siempre que posea un área superficial superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, con una solución concentrada o con una suspensión en agua o en cualquier otro diluyente líquido, de uno o más compuestos nitrogenados, y filtrando y secando luego las fibras a una temperatura inferior a la temperatura de ablandamiento de la poliolefina.
- 5.
- 10.

- Se obtienen resultados satisfactorios utilizando soluciones o suspensiones que contengan varios compuestos nitrogenados con diferentes temperaturas de ablandamiento, de las que la menor es inferior en por lo menos 10°C a la temperatura de ablandamiento de la poliolefina, y secando luego las fibras así tratadas a dicha temperatura inferior. El tratamiento de las fibras pueden repetirse varias veces, según sea el compuesto nitrogenado que se utilice y la cantidad que se desee depositar sobre las fibras. Estas, después del secado, resultan ser fácilmente dispersable en agua bajo ligera agitación.
- 15.
- 20.

- Un método apropiado que permitirá obtener rápidamente las estructuras fibrosas de conformidad con el invento y en donde el producto nitrogenado exhibe una adhesión excepcional a la superficie de la fibra, consiste en extruir a través de un orificio, en condiciones de una evaporación casi instantánea de la fase líquida (flash-spinning), una solución o una emulsión, una dis-
- 25.

persión o suspensión del polímero olefínico en uno o más medios líquidos, conteniendo dicha solución, emulsión, dispersión o suspensión uno o más de los compuestos nitrogenados antes definidos.

5. En efecto, se ha observado por la peticionaria que bajo estas condiciones operativas los compuestos nitrogenados antes citados se autodisponen sobre la superficie de cada fibrilla o estructura fibrosa elemental formando agregados o plexofilamentos que, como se sabe, se obtienen mediante dichas extrusiones. Por lo general el análisis cuantitativo llevado a cabo sobre fibrillas así obtenidas, según cuanto se describirá más adelante, ha evidenciado que por lo menos el 60% en peso del compuesto nitrogenado enlazado a la fibra, en dicho caso, se dispone en el exterior de la superficie de ésta, mientras que el resto se incorpora en la zona superficial de la propia fibra.
- 10.
- 15.
20. Estos resultados pueden obtenerse siguiendo cualquiera de los métodos que permiten la transformación del polímero olefínico en estructuras fibrosas, ya sea en forma de fibrillas simples o en forma de sus agregados más o menos complejos y estables, mediante extrusión a través de un orificio de soluciones, suspensiones, emulsiones o dispersiones del polímero en uno o más medios líquidos, bajo tales condiciones de temperatura y presión que se produzca la evaporación casi instantánea de la fase líquida presente en el sistema, en el ambiente en donde tiene lugar la extrusión.
- 25.

Algunos de estos procedimientos se describen

en las patentes del arte anterior previamente citadas y relativas a la preparación de estructuras fibrosas fibriladas con el método "flash-spinning", a partir de sistemas de distintas composiciones y utilizando condiciones

5. operativas apropiadas. Entre estos procedimientos se encuentran los descritos en la patente italiana nº 947,919 y en la solicitud de patente italiana nº 29594 A/74 citadas anteriormente.

10. En el caso en donde los productos de extrusión están constituidos por agregados de fibrillas o plexofilamentos, éstos pueden disgregarse en una holandesa o con otros métodos apropiados, hasta que se obtengan fibrillas elementales o estructuras fibrosas de dimensiones tales que puedan utilizarse directamente en la preparación de papel.
- 15.

- Según este segundo método de preparación, el compuesto nitrogenado se adiciona a la composición poliolefínica que ha de extruirse, en una cantidad de, por lo menos, el 0,5% en peso sobre el peso total de la poliolefina y el compuesto nitrogenado y, de preferencia, en una cantidad comprendida entre 0,5 y 10% sobre dicho peso total.
- 20.

- El compuesto nitrogenado puede ser soluble o insoluble en el sistema bajo las condiciones de temperatura y presión a las que se lleva a cabo la extrusión.
- 25.

En la composición que ha de extruirse pueden hallarse presentes rellenos inorgánicos y agentes humectantes de diferentes tipos.

Así pues, un objeto ulterior de este invento

- consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de fibrillas o estructuras fibrosas que contengan compuestos nitrogenados según la definición antes expuesta, cuyo procedimiento consiste en extraer a través de
5. un orificio, bajo condiciones de evaporación casi instantánea de la fase líquida, una solución o emulsión; una suspensión o dispersión de un polímero olefínico en uno o más medios líquidos, conteniendo entre alrededor del 0,5% y alrededor del 10% en peso con respecto a la suma
10. de su peso con el de la poliolefina, de un compuesto nitrogenado polimérico abarcado por cualquiera de las fórmulas generales (I) a (IV) previamente descritas.

- Según ya se ha indicado, las estructuras fibrosas de este invento muestran características aplicacionales mejoradas en la preparación de papel llevado a
15. cabo según métodos convencionales.

- En la patente estadounidense nº 3.669,829 la peticionaria ha descrito la preparación de papel semi-sintético según métodos tradicionales, a partir de sus-
20. pensiones acuosas que comprenden fibras celulósicas, fibras polipropilénicas monoestiradas convencionales y cantidades comprendidas entre 0,1 y 10% en peso de li-
25. gantes constituidos por polímeros de policondensación de epícloridina con aminas primarias y secundarias del tipo alifático, aromático o heterocíclico. El modo con que se utilizan los polímeros nitrogenados según dicha patente estadounidense no permite, sin embargo, obtener las estructuras fibrosas de este invento, por cuanto que, cuando se opera según los procedimientos descritos

en dicha patente, los compuestos nitrogenados se disponen por si mismos sobre las fibras celulósicas (debido a la elevada capacidad de adsorción de la celulosa con respecto a dichos compuestos), con el resultado de modificarse sus-

5. tancialmente la superficie de estas fibras, mientras que las fibras poliolefínicas permanecen prácticamente sin recubrir.

El papel constituido completamente o en parte por fibrillas poliolefínicas según este invento presenta de por sí características que son mejores que las del papel preparado con estructuras fibrosas poliolefínicas similares tal cual.

10.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, que las características mecánicas resultan ulteriormente mejoradas cuando parte, por lo menos, de las macromoléculas del compuesto nitrogenado presente sobre la superficie de la fibra se hacen reaccionar, a través de uno o más de los átomos de nitrógeno básicos de este contenido, con un poliácido elegido entre: ácidos poli-
15. acrílicos, polimetacrílicos, poliitacónicos y algínicos.

20.

Según esta reacción un átomo de nitrógeno básico reacciona con, por lo menos, un grupo carboxílico del poliácido formando la sal correspondiente; sin embargo, la reacción puede comprender también la formación de enlaces secundarios entre los propios átomos de nitrógeno
25. básicos y diversos grupos carboxílicos del poliácido (normalmente hasta cinco de estos grupos carboxílicos).

La reacción entre el poliácido y el compuesto nitrogenado puede obtenerse tratando las fibrillas que

- contienen dicho compuesto nitrogenado con una solución acuosa del políácido. La concentración de la solución y su temperatura pueden variar dentro de amplios límites. En general, por razones prácticas, se prefiere utilizar una solución que contenga del 0,05% al 5% en peso de políácido; sin embargo, pueden utilizarse mayores concentraciones cuando se desee reducir el tiempo de reacción, dependiendo en cualquier caso del peso molecular, de la viscosidad y de la solubilidad del políácido en el agua.
5. La reacción puede producirse a la temperatura del ambiente; en cualquier caso, en la práctica, pueden utilizarse temperaturas comprendidas entre 0° y 80°C. Bajo las condiciones generales antes indicadas proporcionará resultados favorables un tiempo de reacción, o sea el tiempo de intumescencia de las fibrillas en la solución políácida, comprendido entre unos pocos segundos y 5 minutos.
10. Los tiempos de reacción superiores solo ofrecen ventajas limitadas debido a la menor velocidad con la que reacciona el políácido con las porciones inmediatamente subyacentes del compuesto nitrogenado.
15. Después del tratamiento pueden filtrarse las fibrillas, eventualmente lavarse con agua para eliminar el exceso de políácido y conservarse en forma de paneles, o pueden permitirse para la preparación del papel según métodos convencionales, eventualmente después de mezclado con fibras de celulosa.
20. La reacción con el políácido puede también llevarse a cabo sobre el papel formado por, o que comprende, las fibrillas de este invento, o sobre el panel

25.

Después del tratamiento pueden filtrarse las fibrillas, eventualmente lavarse con agua para eliminar el exceso de políácido y conservarse en forma de paneles, o pueden permitirse para la preparación del papel según métodos convencionales, eventualmente después de mezclado con fibras de celulosa.

La reacción con el políácido puede también llevarse a cabo sobre el papel formado por, o que comprende, las fibrillas de este invento, o sobre el panel

- percusor correspondiente según la técnica del arte anterior conocida como "size-pressing", o sea, remojando el papel o panel con la solución de políácido bajo las condiciones antes indicadas; eliminando luego el exceso de dicho políácido mediante exprimido y mediante un eventual lavado con agua y subsiguiente secado de la lámina a una temperatura comprendida, de preferencia, entre 95° y 110° C. El tratamiento puede llevarse a cabo de forma continua alimentando la lámina de papel formada o un panel fibroso procedente de las cajas formadoras, de preferencia con un contenido de humedad de 20-180%, a tinajas que contienen la solución políácida, conduciendo luego la lámina o panel, embebido de dicha solución, entre rodillos exprimidores, después de un eventual lavado preliminar en agua y, por último, secándolo entre cilindros convencionales calentados a una temperatura comprendida entre 95° y 110°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- Una variante de los procedimientos antes citados, que permitirá obtener resultados similares, consiste en impregnar las fibrillas que contienen el compuesto nitrogenado, o las láminas o paneles correspondientes, con una solución acuosa de una sustancia ácida o capaz de generar ácidos, por ejemplo un sulfato de aluminio y tratando luego los productos así impregnados con una solución acuosa con un pH de alrededor 7-9, del políácido parcialmente salificado con una base inorgánica u orgánica (por ejemplo NaOH, una amina, amoníaco) y completando luego el procedimiento con las operaciones de exprimido y/o lavado y secado previamente descritas.
- 20.
- 25.

- Otro objeto de este invento consiste, por tanto, en proporcionar estructuras fibrosas, o fibrillas conteniendo compuestos nitrogenados, según la definición antes expuesta, en donde parte, por lo menos, de las macromoléculas del compuesto nitrogenado presente en la superficie de dichas estructuras fibrosas se enlazan químicamente, a través de uno o más de sus átomos de nitrógeno básicos, con radicales carboxílicos de un políacido elegido entre ácidos poliacrílicos, polimetacrílicos, poliacetónicos y algínicos.
- 5.
- 10.

Otro objeto todavía de este invento consiste en papel formado total o parcialmente por las estructuras fibrosas tal como se ha definido anteriormente.

- En los ejemplos que siguen, que no tienen valor limitativo, se ilustra la preparación de fibrillas o estructuras fibrosas según el invento.
- 15.

Las fibrillas de cada ejemplo se han utilizado para preparar según los procedimientos que se describen más adelante, papel sintético o papel semisintético cuyas características se exponen en la tabla anexa.

20.

En cada ejemplo las características y cantidades de compuesto nitrogenado enlazado a las fibras se ha determinado como sigue.

- Inmediatamente después de su preparación, las fibras que contienen el compuesto nitrogenado se sometieron a tratamiento en una holandesa Lorentz-Wettres bajo condiciones operativas expresadas por las normas TAPPI T-200 os. 70, bajo carga cero, para determinar la presencia de compuesto nitrogenado inseparable en canti-
- 25.

- dades superiores a 400 partes por millón por cada hora de tratamiento. Durante el tratamiento se determina la cantidad de compuesto nitrogenado unido a la fibra y el presente en la fase líquida, mediante titulación acidimétrica del nitrógeno básico y/o análisis azotométrico según el método Ejedhal de las muestras correspondientes extraídas de la holandesa.
- 5.

- En general se puede constatar que la pérdida de compuesto nitrogenado de las fibras se autoestabiliza muy rápidamente a los valores antes citados después de una pérdida inicial más o menos elevada y, en ciertos casos, casi inmediatamente.
- 10.

- El análisis acidimétrico efectuado sobre las fibras se ha llevado a cabo en un medidor de conductividad del tipo F 39 construido por Wiss Tech. Werkstaetten Weicheim/obb. sobre muestras de alrededor de 1 gramo de fibras dispersadas en 100 cc de agua destilada, con la adición de HCl 0,002 N.
- 15.

- Mediante análisis acidimétrico se tituló todo el nitrógeno básico presente sobre la superficie de la fibra, viniendo indicado el término de la reacción por el súbito desplazamiento del indicador del medidor de conductividad sobre la posición correspondiente al cambio de color y por su persistencia sobre dicha posición durante unos 30 segundos.
- 20.
- 25.

A través de curvas especiales de calibrado previamente preparadas, que son específicas para cada compuesto nitrogenado, se calculó luego la cantidad de compuesto nitrogenado presente sobre la superficie de la

fibra. La cantidad de compuesto nitrogenado eventualmente englobada en la zona superficial de la fibra y cuya determinación mediante el método acidimétrico habría requerido tiempos de reacción excesivamente prolongados, puede calcularse por la diferencia de la cantidad de compuesto básico totalmente ligado a la fibra, determinada por el método de Kjeldhal.

5. Para la preparación del papel semisintético se utilizó celulosa constituida por una mezcla en partes iguales de celulosa blanqueada de abedul y celulosa de pino de Escandinavia con un grado de batido (α SR) = 30.

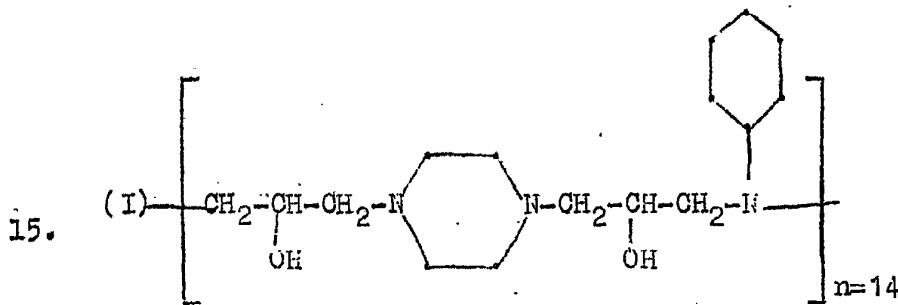
10. En cada ejemplo el papel se preparó a partir de pulpas acuosas conteniendo 20 g/litro de material fibroso, no importando si estuviese constituido únicamente por las estructuras fibrosas del invento o por sus mezclas con celulosa, que se transformó en láminas con técnicas convencionales, sobre una máquina continua de fabricar papel, y mediante secado entre cilindros calentados a 100°C-110°C y bajo una presión de 50 kg/cm² durante 5-60 segundos. El tratamiento con poliacidos se ha realizado mediante remojo de las hojas así obtenidas con una solución acuosa a la temperatura del ambiente, conteniendo 2% en peso de ácido poliacrílico, con un pH comprendido entre 4 y 5 y una viscosidad, medida a 20°C, de alrededor de 20 centipoises. Al cabo de 1 minuto, después del remojo, las láminas se pasaron entre dos rodillos exprimidores y se secaron a 100°C-110°C.

15. Los valores del alargamiento a la rotura (AR) del papel, expuestos en la tabla adjunta, se han medido

5. según las normas ATICELCA MC2/68. Estos valores deben compararse con el valor de las láminas de papel obtenidas con solo celulosa del tipo anteriormente descrito, preparadas siguiendo los mismos procedimientos, y que, siendo de unos 6,500 antes del tratamiento con la solución de ácido poliacrílico, después de este tratamiento ascendió a unos 6,800.

EJEMPLO 1

10. Preparación del compuesto nitrogenado de la fórmula



20. En un reactor equipado con agitador y refrigerador de reflujo se introdujeron 10 moles de diglicidilpiperacina (obtenida por condensación de la piperacina con epiclorohidrina en una relación molar de 1 + 2, según métodos conocidos) y diez moles de ciclohexilamina, junto con 6 litros de isopropanol. A continuación se calentó la mezcla hasta unos 82°C durante 5 horas,
25. luego se destiló el disolvente a presión reducida hasta alcanzar la sequedad. El producto así obtenido fué un sólido con una temperatura de ablandamiento de unos 50°C. Bajo el análisis azotométrico (Kjeldhal), el producto mostró un contenido de nitrógeno del 14% en peso (teóri-

co = 14,7%). Su peso molecular medio osmométrico es $4,10^3$, por lo que $n = 14$.

Preparación de las estructuras fibrosas según el invento:

5. Para esta preparación se utilizaron el procedimiento y el dispositivo descritos en la solicitud de patente italiana nº 29594 A/74. Un diagrama de este dispositivo se representa en el dibujo adjunto.
10. Según el procedimiento general descrito en dicha solicitud de patente, una solución o una emulsión o una dispersión del polímero en un medio líquido se extruye bajo condiciones de evaporación casi instantánea de la fase líquida, a través de boquillas (5), en la zona formada por la sección divergente (4) de una boquilla del tipo convergente-divergente (1).
15. Un fluido gaseoso (6) fluye a través de la sección convergente (2) y de la estrangulada (crítica) (3) de dicha boquilla e incide angularmente y a una velocidad elevada en la composición extruida en la sección divergente. Al impacto con la sustancia extruida, el fluido posee una temperatura inferior a la de disolución y/o ablandamiento del sistema polímero/líquido residual en el polímero.
20. La boquilla utilizada para esta preparación tiene una sección circular restringida (crítica) de 6,5 mm de diámetro y una sección máxima (terminal) en la sección divergente, de 15,42 mm de diámetro. La distancia entre la sección crítica y la sección máxima es de 31,8 mm.
- 25.

En un disolutor de 300 litros equipado con

5. agitador y camisa calefactora, se introdujeron 10,4 kg de polietileno del tipo de elevada densidad (M.I. = 5, temperatura de fusión = 132°C) junto con 0,31 kg del compuesto nitrogenado previamente preparado (correspondiente a alrededor del 2,9% en peso de compuesto nitrogenado sobre el peso total con el polietileno), y 80 litros de n-hexano.

10. Luego se calentó el disolutor hasta obtener una solución del polímero olefínico en el disolvente, a una temperatura de 180°C y una presión de 12,3 atmósferas. Bajo estas condiciones se extruyó la solución (7) en la sección divergente (4) antes descrita, a través de 8 boquillas de forma cilíndrica, cada una con un diámetro de 1,5 mm, dispuestas ortogonalmente entorno de la sección terminal de dicha sección divergente. En calidad de fluido gaseoso se utilizó vapor bajo condiciones de presión y temperatura, a la entrada de la sección convergente (2), de unas 10 atmósferas y unos 200°C, respectivamente.

20. La velocidad de flujo de la solución para cada boquilla ascendió a 100 litros/hora; la presión del vapor en correspondencia con la sección divergente terminal se encontró próxima a la presión atmosférica.

25. El producto que así se obtuvo resultó constituido, según análisis efectuado con microscopio óptico, por fibrillas simples con una longitud comprendida entre 3 y 6 mm, con un valor medio de longitud igual a 5,8 mm, un diámetro medio aparente de 27 micras. Su área superficial ascendió a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

500 g de las fibras obtenidas, después de

10 minutos de tratamiento en la holandesa bajo las condiciones expresadas por las normas TAPPI T-200 os. 70 bajo carga cero, mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a 400 ppm por cada hora de tratamiento sucesivo.

5.

Bajo análisis azotométrico, según Kjeldhal, llevado a cabo sobre las fibras después de dicho tratamiento, la cantidad de compuesto nitrogenado totalmente presente demostró ser igual al 2,8% en peso del peso total de las fibras y compuesto nitrogenado.

10.

En el análisis acidimétrico la cantidad de compuesto nitrogenado presente en la superficie de las fibras resultó ser del 2,5% del peso total de las fibras y compuesto nitrogenado, correspondiendo, por tanto, al 90% en peso del compuesto nitrogenado totalmente contenido en las fibras.

15.

Las fibrillas procedentes del tratamiento en la holandesa poseen un área superficial de 5 m²/g. Estas fibrillas se han utilizado, por tanto, para preparar láminas de papel según los métodos anteriormente descritos.

20.

EJEMPLO 2

En una autoclave de 24 litros se cargaron 0,8 kg de polietileno similar al del ejemplo 1, 0,04 kg del compuesto nitrogenado del mismo ejemplo (correspondiente al 4,7% sobre la suma con el polietileno) y 8 litros de n-hexano. A continuación se calentó la autoclave y se obtuvo una solución de la poliholefina en el hexano, a la temperatura de 185°C y bajo una presión atógena de 13

25.

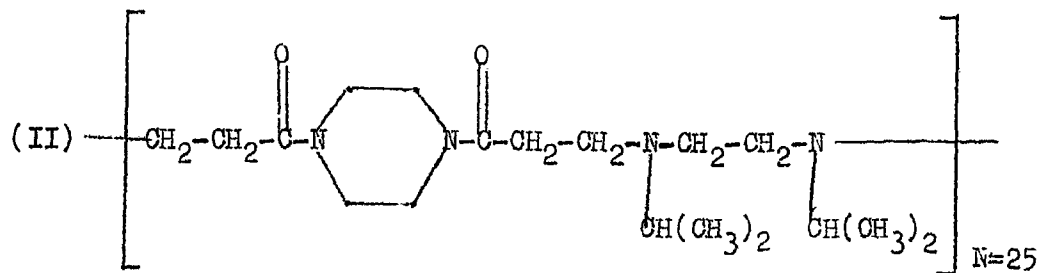
átomosferas y bajo estas condiciones se extruyó el contenido de la autoclave en el ambiente atmosférico a través de una boquilla con un diámetro de 1,5 mm y una longitud de 1,5 mm.

5. De este modo se obtuvo un filamento altamente fibrilado constituido por un gran número de fibrillas unidas entre sí por sus extremos y dispuestas a distintos niveles (plexofilamento). Este filamento se disgregó en una holandesa tipo Lorentz-Wettres, bajo una carga de
10. 2,5 kg, en una concentración de 50 g de filamento por litro de agua. Al cabo de 20 minutos a partir del inicio de la operación se disgregó por completo el filamento en fibrillas simples, con una longitud de unos 3 mm, diámetro aparente igual a 22 micras y un área superficial de
15. 5 m²/g.

- En el análisis de Kjeldhal la cantidad de compuesto nitrogenado globalmente ligado a las fibrillas simples resultó igual al 2,6 % sobre el peso total de las fibras que contienen compuesto nitrogenado. La pérdida
20. de compuesto nitrogenado por el tratamiento de estas fibrillas en una holandesa Lorentz-Wettres bajo carga cero, según las normas TAPPI T-200 as.70, resultó ser inferior a 400 ppm/hora. La cantidad de compuesto nitrogenado presente sobre la superficie de las fibras constituye el 2,4% del peso total de las fibras (igual al 92% del compuesto nitrogenado totalmente presente).
- 25.

EJEMPLO 3

Preparación del compuesto de la fórmula siguiente :



5.

En un reactor se introdujeron 3 moles de dia -
 criloil-piperacina, 3 moles de N,N'-diisopropil-dimoti -
 lendiamina y agua en cantidad tal que se obtuviera una
 concentración de monómero de alrededor del 30% en peso.

10.

Luego se dejó que reaccionara la mezcla duran -
 te 8 horas a 100°C bajo agitación constante, después de
 lo cual se enfrió la masa reaccional y el polímero forma -
 do se separó mediante cristalización.

15.

El polímero mostró una temperatura de fusión
 de 97°C.

Preparación de las fibrillas.

20.

En el disolutor a presión del ejemplo 1 se in -
 trodujeron 9 kg de polietileno de elevada densidad (M.I.
 = 4, temperatura de fusión = 132°C) junto con 0,6 kg de
 polímero nitrogenado tal como se ha preparado anterior -
 mente y 210 litros de n-hexano. La mezcla se llevó has -
 ta 178°C y una presión de 14,6 atmósferas y luego se ex -
 truyó en el dispositivo ilustrado en el ejemplo 1, con
 un flujo por hora de 100 litros por boquilla de extru -
 sión, utilizando en calidad de fluido cortante vapor en
 las condiciones descritas en dicho ejemplo.

25.

De este modo se obtuvieron fibrillas simples
 con una longitud comprendida entre 2 y 4 mm, con un va -
 lor medio de longitud de 2,8 mm, un diámetro aparente

de 16 micras y con un área superficial de 6,1 m²/g.

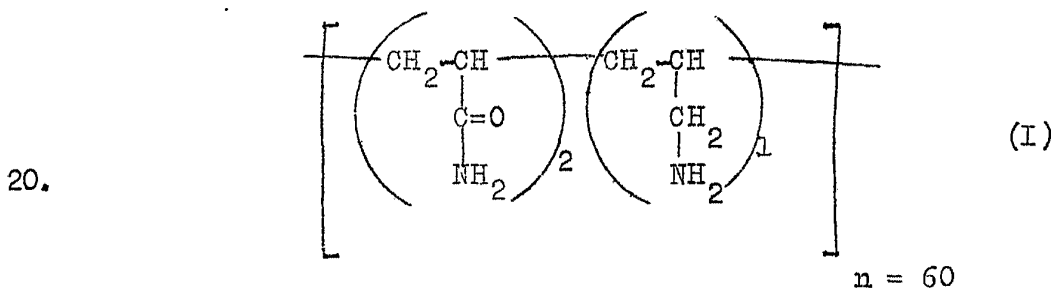
La cantidad del polímero nitrogenado totalmente ligado a las fibras ascendió al 5,98% del peso global de las fibras y de dicho polímero nitrogenado.

5. El 90% del polímero nitrogenado presente, correspondiente al 5,38% sobre el peso total de las fibras, resulta dispuesto sobre la superficie de las fibras.

10. Al cabo de 20 minutos en la holandesa bajo carga cero, según las normas TAPPI, tal como se han definido anteriormente, las pérdidas de polímero nitrogenado resultaron inferiores a 400 ppm/hora en correspondencia a cantidades de polímero nitrogenado presente sobre la superficie de las fibras, igual al 2,8% sobre el peso total de las fibras. El área superficial de las fibras después del tratamiento en la holandesa fue = 6,1 m²/g.

EJEMPLO 4

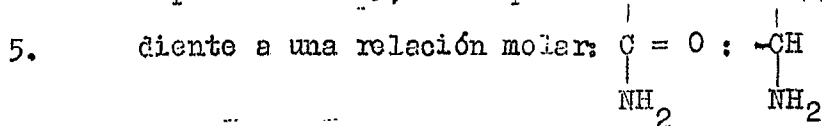
Preparación del compuesto de la fórmula



25. Una poliacrilamida, con un peso molecular viscosimétrico = 1,2.10⁴, preparada mediante polimerización de acrilamida en presencia de azo-bis-isobutironitrilo, según métodos conocidos, se disolvió en alcohol metílico hasta una concentración de 20 g/litro y se redujo a la temperatura de 25° C con la adición de NaBH₄ y CoCl₂.6H₂O en concentraciones de 57 g/l y 71 g/l res-

pectivamente.

El producto de la reacción se purificó mediante diálisis. Este mostró un contenido de grupos amínicos expresable en 5,0 miliequivalentes de KOH/g, correspondiente a una relación molar:



de alrededor de 2:1.

Preparación de las fibrillas.

10. Se operó con los mismos dispositivos del ejemplo 1, utilizando 8 kg de un polietileno similar en 80 litros de n-hexano, con 0,80 kg de la poliacrilamida reducida preparada como se ha indicado antes y excluyendo luego la solución polimérica a una temperatura de 170°C y bajo la presión autógena de 10,4 atmósferas, con una

15. velocidad de flujo de 100 litros/hora por boquilla.

En calidad de fluido se utilizó vapor en las condiciones descritas en el ejemplo 1.

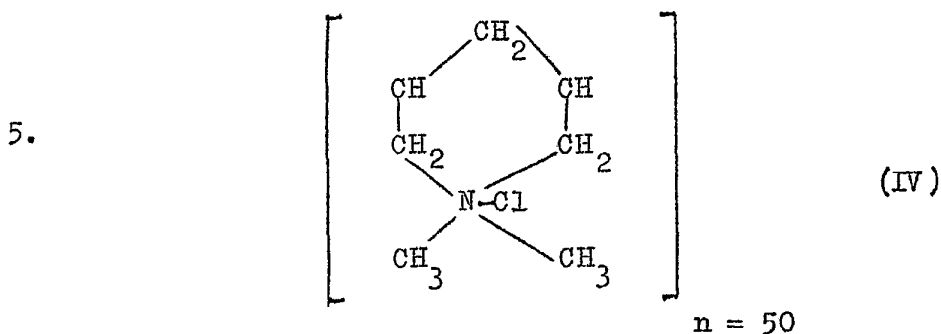
20. Las fibrillas así obtenidas mostraron una longitud comprendida entre 2,1 y 3 mm, con un valor medio de 2,3 mm, un diámetro medio de 22 micras y un área superficial de 4,6 m²/g.

25. Después del tratamiento durante alrededor de 1 minutos en la holandesa bajo las condiciones usuales, las fibrillas mostraron pérdidas de compuesto nitrogenado inferiores a 400 ppm por hora, mientras que el compuesto nitrogenado ascendió al 9% en peso sobre el total, del que el 92% (igual a 8,28% en absoluto) resultó esparcido sobre la superficie de las fibrillas. El área superficial de las fibrillas después de este tratamiento

reveló estar inalterado.

EJEMPLO 5

Preparación del compuesto de la fórmula



10. En un matraz de 5 litros se introdujeron con-
temporáneamente, a la temperatura del ambiente y en un
período de 1 hora y media, 8 moles de dimetilamina en una
solución acuosa al 40%, 4 moles de cloruro de alilo y 10
moles de NaOH en una solución acuosa al 50%. Después de
mantenerse la mezcla a la temperatura del ambiente duran-
15. te 30 minutos, se calentó la mezcla a 62°C durante 5 ho-
ras, después de lo cual se separó la fase oleosa que se
había formado y de ésta se recuperó la dimetilalilamina
mediante destilación.

20. A continuación se llevó a cabo la cuaterniza-
ción de la dimetilalilamina mediante su disolución en
acetona anhidra junto con una cantidad estequiométrica
de cloruro de alilo y dejándolo en reposo durante 40 ho-
ras. Luego se filtró el precipitado constituido por di-
metildialilamonio.

25. Se disolvieron 335 g de este cloruro en 194 g
de agua en una atmósfera exenta de nitrógeno, junto con
5 c de hidróperóxido terciobutílico y se calentó la so-
lución a 60°C durante 45 horas, después de lo cual se

evaporó la solución hasta sequedad bajo presión reducida.

El producto así obtenido fué un polímero de la dimetil-dialilamina cuaternizada de la fórmula anterior.

Preparación de las fibrillas.

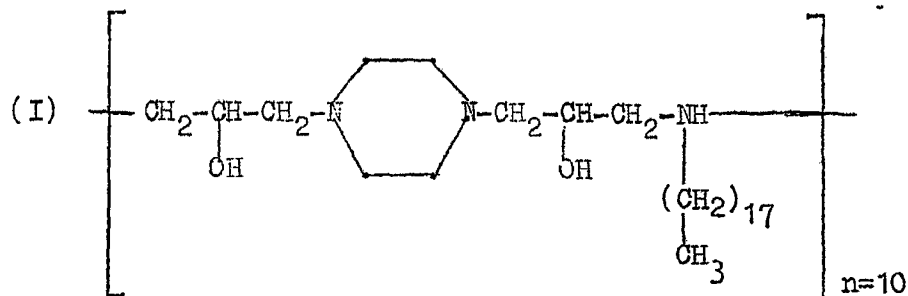
5. En un disolutor similar al descrito en el ejemplo 1 se introdujeron 8,5 kg de polietileno del mismo tipo que el utilizado en dicho ejemplo, junto con 0,5 kg del polímero preparado como se ha descrito antes y n-hexano en cantidad tal que se obtuviera una solución con una concentración de polietileno igual a 44,0 g/l.

10. Se extruyó dicha solución utilizando el mismo dispositivo y las mismas condiciones operativas descritas en el ejemplo 1, con lo que se obtuvieron fibrillas con una longitud expresada por un valor comprendido entre 3 y 5 mm, un valor de longitud medio de 3,5 mm, un diámetro aparente de 22 micras y un área superficial igual a 4,3 m²/g.

15. Al cabo de unos 15 minutos de tratamiento en la holandesa en la forma usual, las fibrillas mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a 400 ppm por hora de tratamiento, en correspondencia de una cantidad global de dicho compuesto ligado a las fibrillas igual al 2,58%, del que el 90% (igual al 2,27% de compuesto nitrogenado sobre el peso total de fibrillas) se esparció sobre su superficie. El área superficial de las fibrillas después del tratamiento en la holandesa fué = 4,3 m²/g.

EJEMPLO 6

Preparación del compuesto de la fórmula :



5.

En un reactor, equipado con agitador y refrigerador de reflujo se introdujeron 1,8 moles de N,N'-bis (2,3-epoxipropil)-piperacina junto con 1,8 moles de octadecilamina y 10 litros de isopropanol.

10.

Luego se hizo reaccionar la mezcla durante 5 horas a la temperatura de 82,4°C y luego, bajo vacío, se destiló el isopropanol, obteniéndose un residuo sólido que contenía 9,00% de N, constituyendo el policondensado de la fórmula antes indicada.

15. Preparación de las fibrillas:

Para esta finalidad se utilizó el dispositivo descrito en el ejemplo 1, a partir de una solución de polietileno de elevada densidad (M.I. = 4,5; temperatura de fusión igual a 132°C) constituida por 8 kg de polietileno, 0,24 kg del policondensado previamente preparado y 80 litros de n-hexano.

20.

Esta solución se extruyó bajo las condiciones siguientes :

Temperatura = 175°C

25.

Presión = 11 atm.

Velocidad de flujo = 100 litros/hora por cada boquilla.

En calidad de fluido gaseoso se utilizó vapor

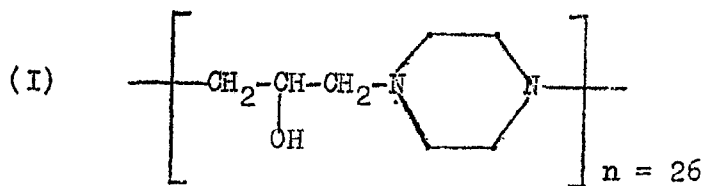
bajo las mismas condiciones de temperatura y de presión descritas en el ejemplo 1. Las fibrillas así obtenidas mostraron una longitud comprendida entre 3 y 5 mm, con un diámetro medio de 30 micras y un área superficial de 4 m²/g.

5. Se trataron 500 g de dichas fibrillas en una holandesa Lorentz-Wettres bajo las condiciones prescritas por las normas TAPPI antes definidas y bajo carga cero. Al cabo de unos 10 minutos de este tratamiento se estabilizó la pérdida de compuesto nitrogenado sobre valores inferiores a 400 ppm por hora; el área superficial de las fibrillas fué de 3,9 m²/g.

10. Bajo estas condiciones el análisis reveló una cantidad de compuesto nitrogenado globalmente ligado a las fibras igual al 1,5% sobre el peso total de las fibras que contienen dicho compuesto, de las que alrededor del 93% (igual a 1,4% sobre el peso de las fibras) se distribuyó sobre la superficie exterior de las fibras.

EJEMPLO 7

20. Preparación de un compuesto de la fórmula



25.

En un matraz de tres cuellos, equipado con agitador y refrigerador de reflujo, se introducen 2,2 moles de piperacina anhidra y 2 moles de opiclorohidrina junto con 600 cc de etanol. Se agitó la mezcla enfrián-

- dola durante 1 hora y media, calentándose luego a 78°C durante 8 horas y por último durante 3 horas el tiempo que se adicionaba lentamente 2 moles de NaOH. Luego se filtró el cloruro sódico así formado y a continuación se precipitó el filtrado con 1800 cc de acetona. Se separó el precipitado blanco y se secó a 100°-110°C.

El producto obtenido resultó resinoso y exhibió una temperatura de ablandamiento de unos 200°C.

Preparación de las fibrillas.

10. Se utilizó el dispositivo descrito en el ejemplo 1, y se disolvió una solución de 8 kg del polietileno descrito en dicho ejemplo en 80 litros de n-hexano y conteniendo 0,40 kg del compuesto nitrogenado antes descrito. Luego se extruyó esta solución a la temperatura de 170°C y bajo una presión de 10,4 atmósferas, con una velocidad de flujo de 100 litros/hora por boquilla.

15. En calidad de fluido de corte se utilizó vapor con las condiciones descritas en el ejemplo 1. Se obtuvieron de este modo fibrillas con una longitud comprendida entre 2 y 4 mm, con un diámetro medio de 23 micras y un área superficial de 5,5 m²/g.

20. Al cabo de unos 20 minutos de tratamiento en la holandesa bajo las condiciones usuales las fibrillas así obtenidas mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a 400 ppm por hora de tratamiento, en correspondencia con un contenido total de 2,2% en peso de compuesto nitrogenado, del que el 95 % estuvo presente sobre la superficie de las fibras. El área superficial de las fibrillas así tratadas fué de

25.

5,4 m²/g

EJEMPLO 8

5. En un disolutor a presión se introdujeron 8 kg de polipropileno (M.I. = 6,7, temperatura de fusión = 165°C) y n-pentano en cantidad tal que se obtuviera una solución con una concentración igual a 50 g/l de polipropileno. A continuación se llevó la solución hasta una temperatura de 160°C y luego, bajo presión autogena de 17,6 atm., se transformó en fibrillas con el dispositivo descrito en el ejemplo 1. La velocidad de flujo de la solución fué de 100 litros/hora por boquilla. En calidad de fluido de corte se utilizó vapor en condiciones iniciales de temperatura y presión similares a las descritas en el ejemplo 1.

10. Las fibrillas así obtenidas presentaron una longitud comprendida entre 3 y 5 mm, con un valor medio de longitud de 4,2 mm, y diámetro aparente de alrededor de 20 micras y un área superficial de 4,8 m²/g.

15. Estas fibrillas se suspendieron en agua a una concentración de 30 g/l, a un pH = 4,1 para ácido sulfúrico. A la suspensión se adicionó poliacrilamida reducida similar a la descrita en el ejemplo 4, en una cantidad de 1,5 g por litro de suspensión. Esta poliacrilamida se adicionó en forma de una sal en una solución acuosa al 1,5% en peso ácida para H₂SO₄ 0,2 N.

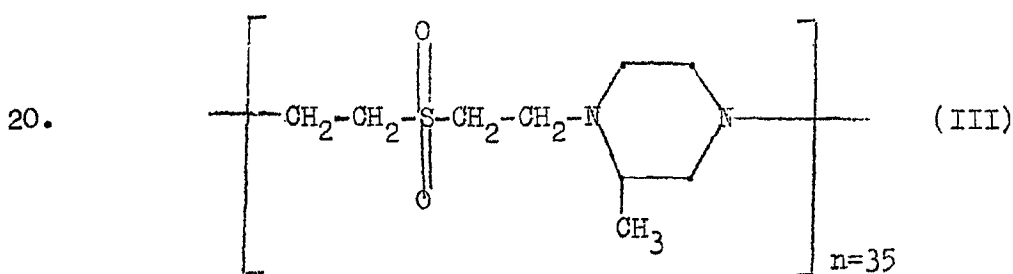
20. Luego se adicionó a esta suspensión lentamente una solución acuosa al 5% de NaOH hasta obtener un pH = 6,8. Luego se filtró la suspensión y se lavaron las fibrillas con agua en una cantidad de 1 litro por

oada 30 g de fibrillas. Luego se secaron las fibrillas a 80°C. Su área superficial ascendió a 4,2 m²/g. Luego se trataron 500 g de dichas fibrillas en una holandesa Lorentz-Wettres bajo carga cero, según las normas TAPPI antes definidas.

5. Después de 5 minutos de dicho tratamiento las pérdidas de poliacrilamida se autoestabilizaron a valores por debajo de 400 ppm por hora, en correspondencia con un contenido total en poliacrilamida ligada a las fibras igual al 4,5% sobre el peso total de las fibras y la poliacrilamida. Con los análisis acidimétrico y azotométrico toda la poliacrilamida presente resultó distribuida sobre la superficie de las fibras. El área superficial de las fibras después de tratamiento en la holandesa fue de 4,1 m²/g.

EJEMPLO 9

Preparación del compuesto de fórmula



25. En un matraz de tres cuellos se introdujeron 347,7 g de divinilsulfona junto con alrededor de 4800 cc de una mezcla de metanol y agua en una relación volumétrica de 10:6; a continuación se adicionaron, en corriente de nitrógeno, 294,6 g de 2-metilpiperacina. Lue-

- go se enfrió la mezcla a la temperatura del ambiente y se dejó reaccionar en estas condiciones durante alrededor de 24 horas. Luego se vertió el producto reaccional en una mezcla constituida por éter y acetona en una relación volumétrica de 1:1, con lo que se produce la separación del polímero en forma de un producto gomoso que se separó mediante decantación y luego se lavó con éter anhidro y por último se socó.
- 5.

Preparación de las fibrillas

10. Las fibrillas se prepararon de forma similar a la descrita en el ejemplo 3, utilizando las mismas condiciones operativas pero con la diferencia de que en este caso se utilizó en calidad de compuesto nitrogenado el antes preparado, en la misma cantidad de 0,6 Kg. Las fibrillas así obtenidas ofrecieron una longitud comprendida entre 3 y 5 mm, un diámetro aparente de 30 micras y un área superficial de $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Estas fibrillas, después de tratamiento en la holandesa a carga cero, mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a
15. 400 ppm/hora en correspondencia con una cantidad de dicho compuesto sobre su superficie igual al 4,8% en peso del peso total de las fibrillas.
- 20.

- El compuesto nitrogenado totalmente ligado a las fibrillas ascendió a 5,3% del peso total. El área superficial de las fibrillas fué = $5,8 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 25.

EJEMPLO 10

En este ejemplo se utilizó la poliacrilamida reducida del ejemplo 4.

Preparación de las fibrillas

5. Se utilizó un dispositivo del tipo descrito en el ejemplo 1, con un diámetro de sección crítica de 11,5 mm, un diámetro de sección terminal máxima, en la porción divergente de la boquilla de 15,7 mm. La distancia entre la sección crítica y la sección máxima es de 21 mm.

En un disolutor a presión de 300 litros se preparó una emulsión a la temperatura de 155°C y a la presión de 21,4 kg/cm², comprendiendo:

10. a) una solución de polipropileno en n-pentano,
b) agua,
c) la poliacrilamida reducida del ejemplo 4.

El polipropileno utilizado mostró un M.I. = 10.

15. La concentración de polipropileno en la emulsión fué de 50 g para 1 litro de emulsión. La concentración del compuesto nitrogenado fué de 2 g para 1 litro de emulsión.

La relación ponderal n-pentano/agua en la emulsión fué = 1.

20. La emulsión se extruyó bajo las condiciones antes citadas y a una velocidad de flujo total de 2200 kg/h, a través de 8 boquillas de forma cilíndrica, con un diámetro de 2 mm, dispuestas ortogonalmente entorno de la sección terminal de la boquilla convergente-divergente.

25. En calidad de fluido gaseoso se utilizó vapor saturado seco con una presión a la entrada de la sección convergente (2), de 6 kg/cm² y una temperatura de 200°C.

De este modo se obtuvieron fibrillas con lon-

gitud media de 2,5 mm, diámetro medio de unas 16 micras y área superficial de alrededor de $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

5. Después de 20 minutos de tratamiento en la holandesa a carga cero las fibrillas mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a 400 ppm/hora en correspondencia con una cantidad de dicho compuesto sobre su superficie igual a 3,5 en peso del peso total de las fibrillas.

10. El compuesto nitrogenado totalmente ligado a las fibrillas ascendieron al 3,7% del peso total.

El área superficial de las fibrillas después de tratamiento en la holandesa a carga cero fué = $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

EJEMPLO 11.

15. La poliacrilamida reducida del ejemplo 4 se utilizó aquí como compuesto nitrogenado.

Preparación de las fibrillas

20. En el disolutor del ejemplo 1 se cargaron 9,75 kg de polietileno (M.I. = 6) junto con 0,250 kg del compuesto nitrogenado preparado en el ejemplo 4, y 100 litros de n-hexano.

25. Se calentó la mezcla a la temperatura de 200°C bajo la presión de 17 kg/cm^2 . Bajo estas condiciones se produjo la formación de una fase líquida de polietileno fundido, que permaneció homogéneamente dispersada en una segunda fase formada por n-hexano líquido conteniendo menor cantidad de polietileno en estado disuelto.

Se extruyó la composición así obtenida, bajo las condiciones de temperatura y de presión antes indi-

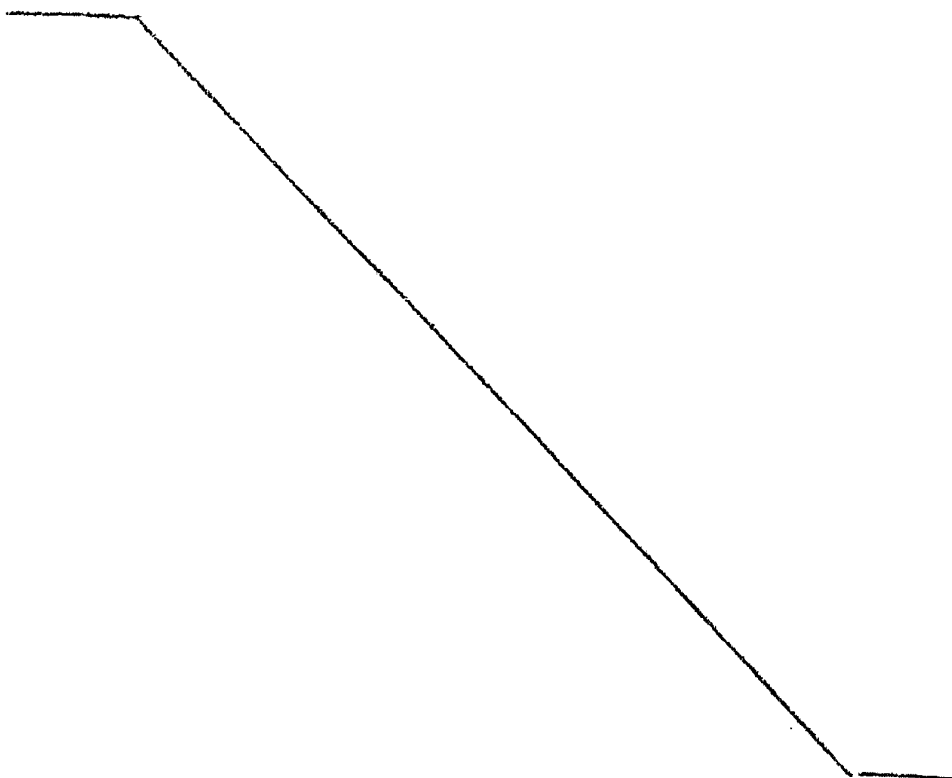
cadras, en el dispositivo del ejemplo 10, con una velocidad de flujo total de 1,200 kg/h y utilizando como fluido vapor a 205°C y presión de 18 kg/cm² en la entrada de la porción convergente de la boquilla.

5. Las fibrillas simples presentaron una longitud media de 2,1 mm, diámetro aparente de 20,5 micras y área superficial de 4,1 m²/g.

10. Después de 15 minutos de tratamiento en la holandesa a carga cero las fibrillas mostraron una pérdida de compuesto nitrogenado inferior a 400 ppm/hora en correspondencia con una cantidad de dicho compuesto sobre su superficie igual al 2,0% en peso sobre el total.

El compuesto nitrogenado totalmente ligado a las fibrillas ascendió a 2,35% en peso sobre el total.

15. El área superficial de las fibrillas después del tratamiento en la holandesa fué = 4 m²/g.



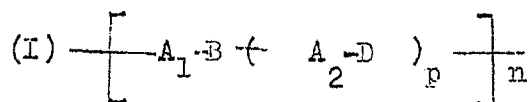
T A B L A

Ej. nº	Relación ponderal celulosa/fibrillas poliolefinicas en el papel	% en peso de compuesto nitrogenado sobre la superficie de las fibrillas	AR (en m) antes de tratamiento con poliácido	AR (en m) después de tratamiento con poliácido
5.				
1	70/30	2,5	4300	6300
1	50/50	2,5	2600	3690
1	0/100	2,5	762	1310
10.				
2	70/30	2,4	4500	6640
2	0/100	2,4	550	1060
3	70/30	2,8	3925	5890
3	50/50	2,8	2600	3450
15.				
4	70/30	8,28	3850	6580
4	50/50	8,28	2040	4350
5	70/30	2,27	4150	6380
6	70/30	1,4	4000	5050
20.				
7	70/30	2,09	3400	6020
8	70/30	4,5	3586	4580
9	70/30	4,8	3800	5720
10	70/30	3,0	3750	5430
25.				
11	70/30	2,0	3510	5370

REIVINDICACIONES

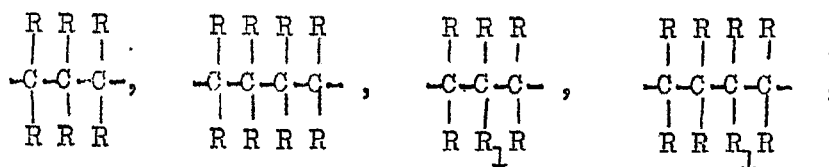
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la patente italiana nº 23522 A/75 del 20 de mayo de 1975.

5. 1. Procedimiento para mejorar las características de estructuras fibrosas de polímeros olefinicos en la aplicación en la fabricación de papel, que consiste en proveer parto, por lo menos, de la superficie de las estructuras fibrosas, con un revestimiento, en cantidades por lo menos, de 0,5% en peso sobre el peso total con la poliolefina, de uno o mas compuesto poliméricos nitrogenados, comprendidos en cualquiera de las fórmulas generales siguientes:
10. 15.

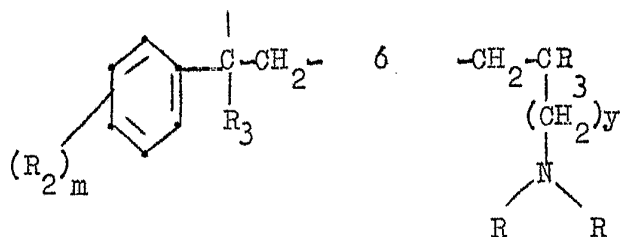


en donde p es un número que puede tomar el valor de 0 ó 1. A_1 , B y A_2 pueden tener valores distintos según sea el valor de p , y más particularmente:

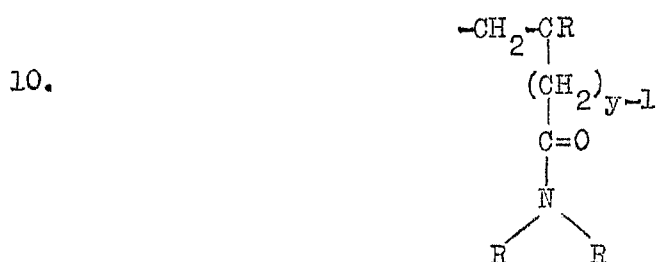
20. cuando $p = 1$, A_1 y A_2 , independientemente entre sí, pueden ser radicales del tipo



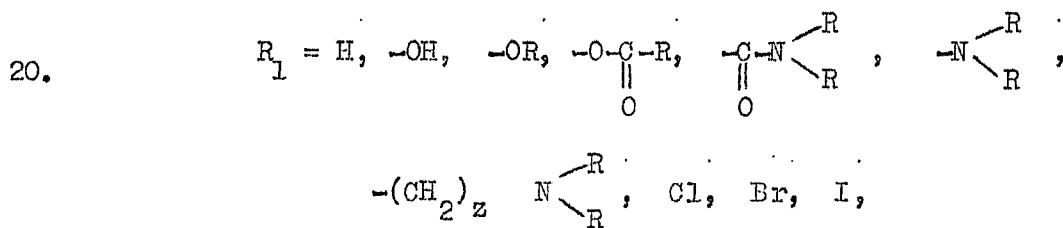
25. o también, pero sólo cuando B es distinto de un radical de la fórmula



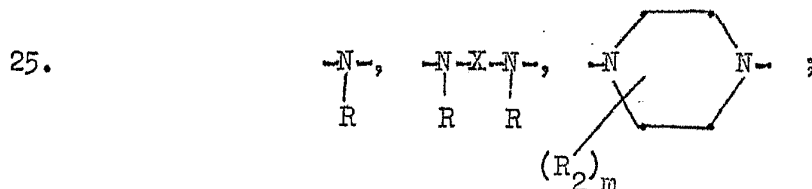
mientras que B puede ser un radical = A₁, o un radical de la fórmula



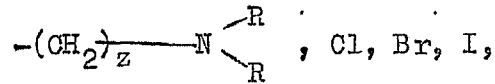
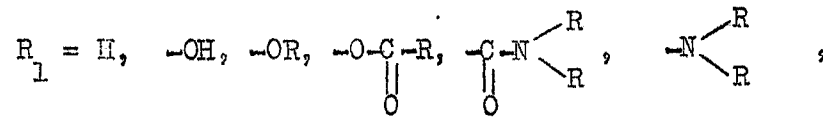
15. y en este último caso la relación molar entre A₁ y B está comprendida entre 1:20 y 4:1, y en donde, además:
R = H, un radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono,



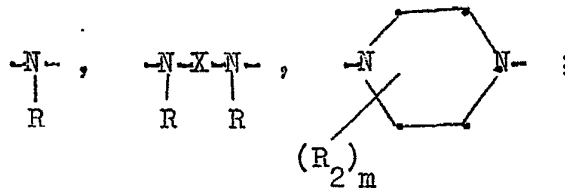
D = radical conteniendo nitrógeno del tipo



R₂ = radical alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de



5. D = radical conteniendo nitrógeno, del tipo



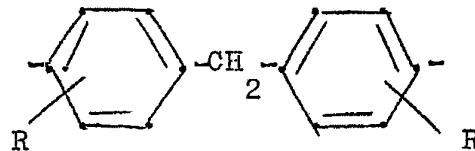
10.

R_2 = radical alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono; $R_3 = H$ ó $-CH_3$;

X = radical alquilénico conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, en donde uno o mas átomos de hidrógeno pueden substituirse por grupos hidroxílicos, grupos de alquilo, amina o alquilamina, o

15.

X puede ser también un radical del tipo:



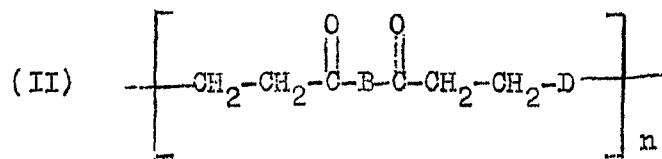
20.

m = un número entero comprendido entre 0 y 4, incluidos los extremos,

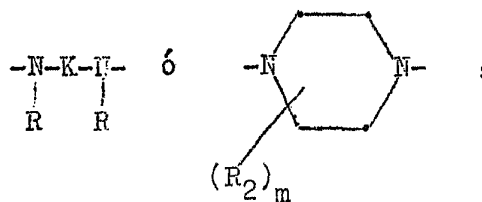
y = un número entero comprendido entre 1 y 3, incluidos los extremos,

25. z = un número entero comprendido entre 1 y 20, incluidos los extremos,

n = un número entero que puede estar comprendido entre 5 y 100 cuando $p = 1$, y entre 5 y 1000 cuando $p = 0$.



5. en donde B y D, independientemente, pueden ser radicales conteniendo nitrógeno del tipo



10.

K = radical alquilénico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono,

R = H, radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o un radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono;

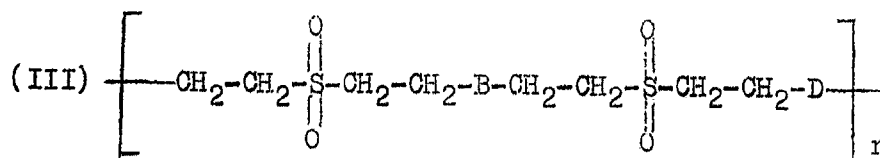
15.

R₂ = radical alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono,

m = un número entero comprendido entre 0 y 2, incluidos los extremos,

20.

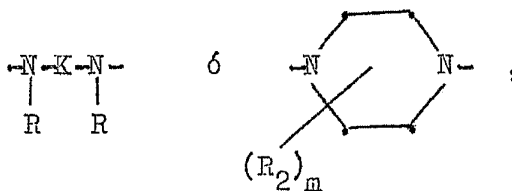
n = un número entero comprendido entre 5 y 500, incluidos los extremos



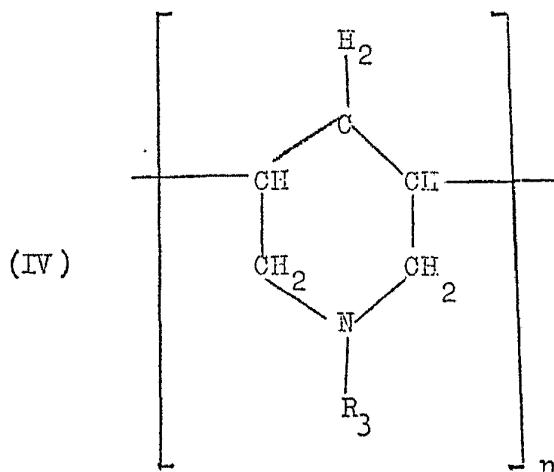
25.

en donde

B y D, independientemente, pueden ser radicales nitrógenados del tipo



5. K = radical alquílico conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono;
- R = H, radical alifático conteniendo de 1 a 20 átomos de carbono, o radical cicloalifático o aromático conteniendo de 6 a 10 átomos de carbono,
10. R₂ = radical alquílico conteniendo de 1 a 3 átomos de carbono,
- m = un número entero comprendido entre 0 y 2, incluidos los extremos,
- n = un número entero comprendido entre 5 y 500, incluidos los extremos.
- 15.



20. en donde
- R₃ = radical alquílico conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono,
25. n = un número entero comprendido entre 10 y 300.

2. Procedimiento, de conformidad con la reivin-

dicación 1, caracterizado porque su realización consiste en extruir a través de un orificio, bajo condiciones con las que se produce una evaporación casi instantánea de la fase líquida en el ambiente de extrusión, una solución, emulsión, dispersión o suspensión de un polímero olefínico en uno o mas medios líquidos, que contiene, por lo menos, el 0,5% en peso, sobre el peso total con la poliolefina, de unos o mas compuestos poliméricos nitrogenados, comprendidos en cualquiera de las fórmulas generales (I) a (IV) tal como se han indicado en la reivindicación 1.

3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto polimérico nitrogenado está contenido en la solución, emulsión, dispersión o suspensión citadas en cantidades comprendidas entre 0,5% y 10% en peso sobre el peso total de la poliolefina con el compuesto nitrogenado.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en su realización por el hecho de que las estructuras fibrosas constituidas poseen un área superficial superior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ y parte, por lo menos, del compuesto nitrogenado presente en su superficie no puede separarse en cantidades superiores a 400 partes por millón/hora de tratamiento en la holandesa Lorentz-Wettross, en condiciones de batido según las normas TAPPI T - 200 os 70, bajo carga cero.

5. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado en su realización porque el compuesto polimérico nitrogenado presente en la superficie de dichas estructuras fibrosas en forma no sepa-

rable mediante dicho tratamiento, está constituido por 0,5 a 10% en peso del peso total de dicha estructura y dicho compuesto polimérico nitrogenado.

5. 6. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en su realización el polímero olefínico puede ser un polietileno de elevada o baja densidad, polipropileno constituido prevalentemente por macromoléculas isotácticas, poli-4-metil-penteno-1, o un copolímero de etileno-propileno del tipo estadístico o en bloques.

15. 7. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el tratamiento, parte por lo menos, de las macromoléculas que constituyen el compuesto nitrogenado presente en la superficie de dichas estructuras se ligan químicamente a través de uno o más de sus átomos de nitrógeno básicos a radicales carboxílicos de un poliacido elegido entre; ácido poliacrílico, polimetacrílico, polilitacónico y algínico.

20. 8. Procedimiento para mejorar las características de estructuras fibrosas de polímeros olefínicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 56 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

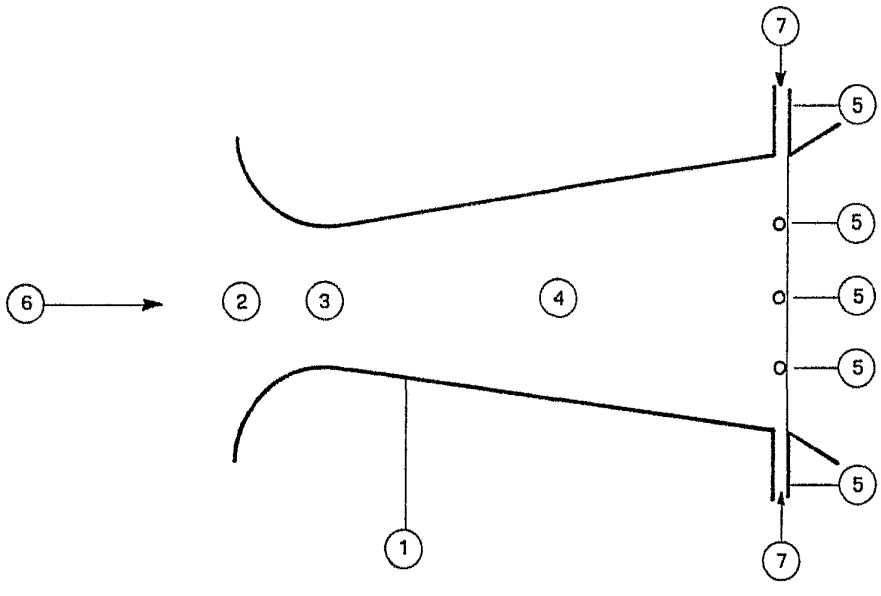
Madrid, a 19 Mayo 1976

p.a.

J. L. MCRA
p. p.

Firmado: JOSE L MCRA

COS FE.2131



Madrid, a 19 MAYO 1976
p.a. JAIME ISEÑ
Firmado: JOSE L. MORA