

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

- 5 ENE 1978

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

NUMERO	472.054
FECHA DE PRESENTACION	26-7-78

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 819.425	32 FECHA 27-7-77	33 PAIS EE.UU.
---	---------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL D01F; D21H	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
------------------------	--	-----------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FIBRAS POLIOLEFINICAS HIDROFILAS"

71 SOLICITANTE (S)

HERCULES INCORPORATED (Rave Case Nº 13)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

Terence William Rave

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.490)

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fibras poliolefinicas hidrófilas que se dispersan con facilidad en agua y que pueden ser mezcladas con fibras de pulpa de madera para proporcionar una pulpa que puede transformarse en papel de alta calidad usando técnicas convencionales de fabricación de papel. Más especialmente, la invención se refiere a la formación de fibras a base de poliolefinas que contienen funcionalidad carboxílica y al tratamiento de estas fibras con mezclas de ciertos polímeros nitrogenados, solubles en agua, uno de los cuales es catiónico y el otro es aniónico.

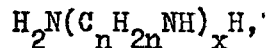
En épocas recientes, se han dedicado gran cantidad de esfuerzos al desarrollo de pulpas poliolefinicas fibrosas que tienen propiedades hidrófilas. Un procedimiento desarrollado con el fin de alcanzar tales propiedades hidrófilas es el descrito en la Patente de Estados Unidos 3.743.570 a Yang y otros, cedida a Crown Zellerbach Corporation. Según esta Patente, fibras poliolefinicas que poseen un área superficial grande se tratan con un aditivo polímero coloidal hidrófilo que consta de un polímero catiónico tal como melamina-formaldehido y un polímero aniónico tal como carboximetilcelulosa. Otro procedimiento desarrollado para la preparación de pulpas poliolefinicas hidrófilas ha sido uno que lleva consigo el verter a chorro una mezcla de la poliolefina y un aditivo tal como una arcilla hidrófila o un polímero hidrófilo, por ejemplo, poli(alcohol vinílico). El proceso de vertido a chorro usado en estas preparaciones es uno en el que la poliolefina y el aditivo hidrófilo se dispersan en un líquido que no es un disolvente de ninguno de ambos componentes en su pun-

to de ebullición normal, se calienta la dispersión resul-
tante a presión superior a la atmosférica para disolver
el polímero y cualquier aditivo soluble en el disolvente,
y después se descarga la composición resultante a una zona
5 de temperatura y presión reducidas, habitualmente presión
atmosférica, para formar el producto fibroso.

Una deficiencia significativa de estas pulpas
poliolefinicas hidrófilas ha sido que, cuando han sido
mezcladas con pulpa de madera, los productos de papel re-
sultantes han exhibido considerablemente menos resistencia
10 que la del papel preparado a partir de pulpa de madera so-
la. Sin embargo, se ha conseguido alguna mejora en la re-
sistencia del papel fabricado a partir de mezclas de pul-
pas poliolefinicas y pulpa de madera, comunicando un carác-
ter aniónico a la pulpa poliolefinica. Por ejemplo, en su
15 patente Alemana N.º. 2.413.922, Toray Industries Inc. han
descrito la preparación de pulpas aniónicas vertiendo a
chorro mezclas de poliolefinas y copolímeros de compuestos
olefinicos con anhídrido maléico o ácidos acrílico o meta-
20 crílico. Mezclas de estas pulpas con pulpa de madera han
proporcionado papel con mejor resistencia a la tracción
que papel fabricado sin el componente copolímero.

Es un objeto de esta invención preparar papel
que posee además propiedades de resistencia en seco mejo-
25 radas, a partir de mezclas de pulpas poliolefinicas y pul-
pas de madera. Según un aspecto de la invención, se propor-
ciona un procedimiento de preparación de fibras poliolefi-
nicas hidrófilas que comprende agitar una suspensión de
las fibras de una composición poliolefinica fibrosa ver-
30 tida a chorro que contiene funcionalidad carboxílica, en

una mezcla acuosa diluida de polímeros nitrogenados, catiónicos y aniónicos, solubles en agua, siendo dicho polímero catiónico (a) el producto de reacción de amoniaco o una alcohilamina inferior y una aminopoliamida modificada con epíclorhidrina, derivada de un ácido dicarboxílico y una polialcohilén-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y por lo menos un grupo amino secundario o terciario, o (b) el producto de reacción de epíclorhidrina y un condensado de cianamida o dicianidamida con una polialcohilén-poliamina que tiene la fórmula



donde n es un número entero de 2 a 8 y x es un número entero de 2 ó más, o (c) un poli(cloruro de dialildialcohilamónio) o (d) un poli(éster alcohílico de acrilato o metacrilato que contiene grupos amonio cuaternarios), y siendo dicho polímero aniónico el producto de reacción de glioxal y (a) una poliacrilamida que contiene entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15% de unidades de ácido acrílico o (b) una poli(β -alanina) ramificada, parcialmente hidrolizada, que contiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 moles por ciento de grupos carboxílicos, basado en las unidades amida que se repiten, estando comprendida la proporción de dicho polímero catiónico respecto a dicho polímero aniónico en dicha mezcla de polímeros, entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:5 en peso, y estando comprendida la cantidad de dicha mezcla de dichos polímeros depositada sobre las fibras de dicha composición fibrosa, entre aproximadamente uno y aproximadamente 15% en peso, basado en dicha composición fibrosa. Es una característica importante del procedimiento de esta invención que el po-

límnero nitrogenado catiónico usado en la etapa de modificación de las fibras del procedimiento es uno que no comunica una proporción substancial de resistencia en húmedo al producto de papel y permite así que pueda tener lugar rápidamente el volver a trabajar el papel averiado durante la fabricación.

Como un ejemplo del procedimiento de esta invención, se dispersan polipropileno y un copolímero de etileno-ácido acrílico en un disolvente tal como cloruro de metileno, y la dispersión se calienta en un sistema cerrado a una temperatura de aproximadamente 190°C para disolver los componentes polímeros en el disolvente. Bajo estas condiciones, la presión generada por los vapores de cloruro de metileno es del orden de 42 kg/cm². Después de introducir nitrógeno para aumentar la presión de vapor del sistema a una presión de aproximadamente 70 kg/cm², la solución resultante se vierte a la atmósfera a través de un orificio, lo que da por resultado la evaporación del disolvente cloruro de metileno y la formación del producto de fibra. El producto de fibra se suspende entonces en un medio acuoso formado mezclando una solución acuosa diluida de, por ejemplo, el producto de reacción de amoniaco con poli(dietilentriamina-ácido adípico) modificado con epíclorhidrina, con una solución acuosa diluida de, por ejemplo, poli(acrilamida-co-ácido acrílico) modificado con glioxal, y los componentes de la suspensión resultante se ponen en íntimo contacto unos con otros mediante agitación. Las fibras tratadas pueden ser aisladas entonces y guardadas en forma de torta húmeda, o la suspensión que contiene las fibras pueden ser usadas directamente en un proceso de

fabricación de papel.

Habiendo descrito en líneas generales las realizaciones de esta invención, los ejemplos siguientes constituyen ilustraciones específicas de la misma. Todas las cantidades se basan en partes en peso.

Ejemplo A

Se preparó un polímero catiónico nitrogenado, soluble en agua, a partir de dietilentriamina, ácido adípico, epíclorhidrina y amoníaco. Se añadió dietilentriamina en la cantidad de 0,97 moles a un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo. Se añadió después gradualmente al recipiente de reacción un mol de ácido adípico con agitación. Una vez disuelto el ácido en la amina, la mezcla de reacción se calentó a 170-175°C y se mantuvo en tal temperatura durante hora y media, a cuyo tiempo la mezcla de reacción se había hecho muy viscosa. La mezcla de reacción se enfrió entonces a 140°C y se añadió suficiente agua para dotar a la solución de poliamida resultante de un contenido de sólidos de aproximadamente 50%. Se encontró que una muestra de la poliamida aislada de esta solución tenía una viscosidad específica reducida de 0,155 decilitros por gramo medida a una concentración de dos por ciento en una solución acuosa uno molar de cloruro de amonio.

La solución de poliamida se diluyó a 13,5% de sólidos y se calentó a 40°C y se añadió lentamente epíclorhidrina en una cantidad correspondiente a 1,32 moles

por mol de amina secundaria en la poliamida. La mezcla de reacción se calentó después a una temperatura comprendida entre 70° y 75°C hasta que se obtuvo una viscosidad Gardner de E-F. Seguidamente se añadió agua suficiente para proporcionar un contenido de sólidos de aproximadamente 12,5%, y la solución se enfrió a 25°C. El pH de la solución se ajustó entonces a 4,7 con ácido sulfúrico concentrado. La solución resultante contenía 12,5% de sólidos y tenía una viscosidad Gardner de B-C, y 80 partes de esta solución se diluyeron a 10% de sólidos con 20 partes de agua. Después de añadir suficiente hidróxido de sodio para ajustar el pH de la solución a 7, la solución se combinó con 18,7 partes de solución acuosa concentrada (28%) de amoníaco y se calentó a reflujo a 80-85°C durante dos horas. La solución resultante contenía 10,1% de sólidos.

Ejemplo B

Se preparó otro polímero catiónico nitrogenado, representativo, soluble en agua, usando esta vez dietilentriamina, diciandiamida y epiclorhidrina como reactivos. Se añadió dietilentriamina en la cantidad de 206,4 partes a un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo. Después se añadieron gradualmente al recipiente de reacción 165 partes de diciandiamida con agitación. La mezcla de reacción se calentó lentamente a 130°C en cuyo punto se desprendió vivamente amoníaco y la temperatura de la mezcla de reacción se elevó exotérmicamente a 160°C. Después de mantener la temperatura en 160°C durante tres horas,

la mezcla de reacción se enfrió y diluyó mediante la adición de agua suficiente para dotar a la suspensión resultante del producto condensado de un contenido de sólidos de 58,8%.

5 Ochenta y cinco partes de la suspensión anterior se diluyeron con agua hasta un contenido de sólidos de 25% y se añadió a un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, un termómetro y un condensador de reflujo. Después de calentar la mezcla a 60°C con agitación, se añadieron lentamente 35,5 partes de epíclorhidrina manteniendo la temperatura en 60°C. La mezcla de reacción se mantuvo en aproximadamente 60°C hasta alcanzar una viscosidad Gardner-Holdt de N, en cuyo punto se añadieron 200 partes de agua para terminar la reacción. Después de ajustar el pH de la solución a 5 mediante la adición de ácido fórmico, el contenido de sólidos era de 19,4%.

Ejemplo C

20 Se preparó otro polímero catiónico nitrogenado, representativo, soluble en agua, a partir de metilsulfato de metacrililoiloxietiltrimetilamonio. Se disolvieron veinte partes de este compuesto de amonio en 175 partes de agua, y a la solución resultante se añadieron 0,04 partes de sulfato de cobre. La solución se calentó a 70°C mientras se hacía burbujear nitrógeno. En este punto, se añadieron a la solución 0,2 partes de persulfato de amonio disuelto en 4,4 partes de agua y se continuó calentando la solución durante una hora. La solución resultante de

25

30

se repiten, de glioxal). El pH de la solución resultante se ajustó a 9,25 mediante la adición de 111,3 partes de solución acuosa de hidróxido de sodio al 2%. Al cabo de aproximadamente 20 minutos después de la adición de hidróxido de sodio, la viscosidad Gardner de la solución había aumentado de A a E. La reacción se terminó entonces mediante la adición de 2777 partes de agua y aproximadamente dos dieciseisavas partes de solución acuosa de ácido sulfúrico al 40%. La solución resultante tenía un pH de 4,4 y contenía 2,2% de sólidos.

Ejemplo E

Se preparó otro polímero aniónico representativo, nitrogenado, soluble en agua, usando sólo acrilamida y glioxal como reactivos. En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro y condensador de reflujo, se colocaron 350 partes de acrilamida, una parte de fenil- β -naftilamina y 3870 partes de clorobenceno. Esta mezcla se calentó a 80° - 90°C agitando fuertemente para fundir parcialmente y disolver parcialmente la acrilamida. Se añadió entonces a la mezcla una parte de escamas de hidróxido de sodio y, después de un período de admisión, tuvo lugar una reacción exotérmica y hubo separación de polímero sobre el agitador y sobre las paredes del recipiente de reacción. Cargas de tres más una parte de escamas de hidróxido de sodio fueron añadidas a la mezcla de reacción a intervalos de treinta minutos, después de lo cual la mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 90° durante una hora. El clorobenceno caliente se decantó en-

tonces y el sólido residual, una poli(β -alanina), rami-
ficada, soluble en agua, se lavó tres veces con acetona
y seguidamente se disolvió a temperatura ambiente en 1000
partes de agua. La solución turbia así obtenida, que te-
5 nía un pH de aproximadamente 10,5, se calentó a aproxima-
damente 75°C durante aproximadamente 30 minutos para efec-
tuar una hidrólisis parcial de los grupos amido en la
poli(β -alanina), y se introdujo vapor de agua vivo a
través de la solución hasta que el clorobenceno residual
10 hubo sido retirado y los últimos indicios de polímero hu-
bieron sido disueltos. Después de enfriar, se ajustó la
solución a un pH de aproximadamente 5,5 con ácido sulfú-
rico. El polímero disuelto contenía aproximadamente dos
moles por ciento de grupos carboxilo, como se determinó
15 mediante titulación potenciométrica.

A una solución acuosa al 15% del polímero an-
terior se añadió una solución acuosa al 40% de glioxal en
cantidad suficiente para proporcionar 25 moles por ciento
de glioxal basado en las unidades de amida que se repiten
20 en el polímero. El pH de la solución resultante se elevó
lentamente hasta aproximadamente 9,0 a 9,5 a temperatura
ambiente mediante la adición de solución acuosa diluida
de hidróxido de sodio, y el pH se mantuvo en este nivel
hasta que tuvo lugar un aumento en la viscosidad Gardner
25 de cinco a seis unidades. La solución se diluyó entonces
rápidamente con agua hasta un total de sólidos de 10% y
se ajustó a un pH de 5,0 con ácido sulfúrico.

Ejemplo 1

30 Ciento ochenta partes de polipropileno isotác-

5 tico que tenía una viscosidad intrínseca de 2,7 en deca-
hidronaftaleno a 135°C, y 1020 partes de pentano, fueron
cargadas a un autoclave cerrado. El contenido del autoclave
fue agitado y calentado a 160°C, en cuyo punto la presión
de vapor en el autoclave se elevó a 59,5 kg/cm² mediante
la introducción de nitrógeno. La solución resultante se
vertió a chorro desde el autoclave a la atmósfera a través
de un orificio que tenía un diámetro de un milímetro y una
longitud de un milímetro, dando como resultado la evaporación
del disolvente pentano y la formación del producto de fibra
deseado.

10 El producto de fibra vertido a chorro se mezcló con seis
por ciento en peso, basado en las fibras de polipropileno,
de pulpa de madera kraft blanqueada (50:50, RBK:WBK,
500 Canadian Standard Freeness), y la mezcla de fibras
se refinó con disco hasta que se hizo dispersable en agua.
Ciento diez partes de la mezcla de fibras se suspendió en
7090 partes de agua, se agitó la suspensión resultante y se
hizo pasar a través de la suspensión una mezcla gaseosa que
contenía tres por ciento de ozono en oxígeno, a temperatura
ambiente, a un caudal de 99 decímetros cúbicos por minuto
durante cinco horas. Las fibras de pulpa ozonizadas tenían
un número de ácido que correspondía a 0,06 miliequivalentes
de grupos carboxilo por gramo de fibra.

20 Treinta partes de la pulpa ozonizada fueron mezcladas con
70 partes de pulpa de madera kraft blanqueada, y a porciones
de la mezcla resultante en recipientes para fabricación de
papel, se añadió cinco por ciento, basado en el contenido de
pulpa refinada de la mezcla, de

(a) una mezcla de Kymene[®] 557 (polímero catiónico formado por reacción de epíclorhidrina con la aminopoliamida derivada de ácido adípico y dietilentriamida) con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo D, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:5 en peso, (b) una mezcla de polímero catiónico preparado según el Ejemplo A con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo D, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:5 en peso, (c) una mezcla de un polímero catiónico preparado según el Ejemplo B con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo D, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:5, y (d) una mezcla de un polímero catiónico preparado según el Ejemplo C con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo D, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:5.

Después de mezclar a fondo los aditivos con la pulpa, se prepararon hojas de prueba, se secaron y calandrarón a 89,3 kg/cm lineal a 60°C. Se determinaron la opacidad, brillo y resistencia al estallido de Mullen de las hojas calandradas, y los resultados se indican en la Tabla 1. En los datos dados en esta Tabla, los valores de la resistencia al estallido de Mullen se expresan como un porcentaje de la resistencia al estallido de Mullen del testigo de pulpa de madera de 100%, estando todos corregidos a una base de peso de 18 kg por resma.

25

30

03088

Tabla 1

	<u>Aditivo</u>	<u>Brillo</u> (%)	<u>Opacidad</u> (%)	<u>Resistencia al estallido de Mullen</u> (%)
5	(a)	87,8	84,5	74
	(b)	87,1	84,7	70
	(c)	87,5	84,3	75
10	(d)	88,0	84,0	74

Estudios para volver a trabajar papel averiado durante la fabricación, llevados a cabo a un pH de 10 y una temperatura de 66°C, mostraron que los papeles fabricados usando los aditivos (b), (c) y (d) eran completamente transformados de nuevo en pulpa después de 10, 5 y 5 minutos respectivamente, mientras que el papel que usaba el aditivo (a) requirió 20 minutos para una transformación completa en pulpa. Estos estudios fueron llevados a cabo en un desintegrador TAPPI Normal, según se describe en Método TAPPI T 205 os-71, operando a 2800 rpm y usando cuadrados de papel de 2,5 cm a una consistencia de 1,33%.

Ejemplo 2

25

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 usando como aditivos (a) una mezcla de Kymene^(R) 557 con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo E, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:3 en peso, y (b) una mezcla de un polímero catiónico preparado según el Ejemplo

30

B, con un polímero aniónico preparado según el Ejemplo E, siendo la proporción de catiónico:aniónico de 1:3 en peso. Los datos obtenidos de la evaluación de las hojas de prueba resultantes se indican en la Tabla 2.

5

Tabla 2

<u>Aditivo</u>	<u>Brillo</u>	<u>Opacidad</u>	<u>Resistencia al estallido de Mullen</u>
	(%)	(%)	(%)
(a)	89,0	85,0	77
(b)	88,5	84,5	74

10

15

Estudios para volver a trabajar papel averiado durante la fabricación, llevados a cabo como en el Ejemplo 1, mostraron que el papel fabricado usando el aditivo (b) era completamente vuelto a transformar en pulpa después de 10 minutos, mientras que el papel fabricado usando el aditivo (a) requería 30 minutos para la transformación completa en pulpa.

20

Ejemplo 3

25

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto por el uso de proporciones en peso de 1:3 de polímeros catiónico:aniónico en las mezclas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

30

Tabla 3

<u>Aditivo</u>	<u>Resistencia al estallido de Mullen (%)</u>	<u>Capacidad para volver a trabajar (minutos)</u>	
		<u>Adecuada</u>	<u>Completa</u>
5 (a)	76	10	40
(b)	74	5	10
(c)	76	5	10
(d)	71	-	5

10 El brillo y la opacidad de las hojas de prueba
eran esencialmente los mismos que los del Ejemplo 1.

Ejemplo 4

15 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 con
la excepción de que se usaron proporciones de peso de 1:1
de polímeros catiónico:aniónico en las mezclas. Los resul-
tados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

<u>Aditivo</u>	<u>Resistencia al estallido de Mullen (%)</u>	<u>Capacidad para volver a trabajar (minutos)</u>	
		<u>Adecuada</u>	<u>Completa</u>
20 (a)	87	30	60
25 (b)	81	10	20
(c)	80	5	20
(d)	72	5	20

30 El brillo y opacidad de las hojas de prueba
eran sustancialmente los mismos que los del Ejemplo 1.

Se obtuvieron resultados semejantes a los mostrados en los Ejemplos 1 a 4 cuando las fibras de pulpa ozonizadas del Ejemplo 1 fueron reemplazadas con composiciones poliolefinicas aniónicas fibrosas vertidas a chorro que contenían funcionalidad carboxílica, preparadas según los ejemplos siguientes:

Ejemplo 5

Noventa partes de polipropileno isotáctico que tenía una viscosidad intrínseca de 2,1 en decahidronaftaleno a 135°C, y 10 partes de un copolímero de etileno-ácido acrílico (Dow, etileno:ácido acrílico 92:8, índice de fusión 5,3) se cargaron a un autoclave cerrado junto con 400 partes de cloruro de metileno como disolvente. El contenido del autoclave se agitó y calentó a 220°C, en cuyo punto la presión de vapor en el autoclave se elevó a 70 kg/cm² por la introducción de nitrógeno. La solución resultante se vertió a chorro desde el autoclave a la atmósfera a través de un orificio que tenía un diámetro de un milímetro y una longitud de un milímetro, obteniendo como resultado la evaporación del disolvente cloruro de metileno y la formación del producto de fibra deseado. Este producto de fibra fue refinado con disco después durante seis minutos, en un refinador de disco Sprout Waldron, a una consistencia en agua de 1,5%.

Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 5 usando

200 partes de polipropileno cristalino injertado con tres por ciento en peso de anhídrido maléico, 2672 partes de cloruro de metileno, una temperatura de 200°C y una presión de 70 kg/cm². El producto de fibra vertido a chorro se refinó con disco como en el Ejemplo 5.

Ejemplo 7

Se usó el procedimiento del Ejemplo 5 para preparar un producto de fibra vertido a chorro a partir de polipropileno cristalino injertado con seis por ciento en peso de ácido acrílico. Se usó una proporción en peso de 3:2 de agua:hexano como medio dispersante. El producto de fibra se refinó con disco como en el Ejemplo 5.

Ejemplo 8

El polipropileno del Ejemplo 5 fue substituido por noventa partes de polietileno de alta densidad (DuPont, índice de fusión 5,5-6,5 a 190°C) y la mezcla con el copolímero de etileno-ácido acrílico fue vertida a chorro partiendo de una solución en cloruro de metileno a 200°C y 70 kg/cm² de presión. El producto de fibra fue refinado con disco como en el Ejemplo 5.

Ejemplo 9

Ochenta partes del polipropileno del Ejemplo 5 y 20 partes de un copolímero de estireno-anhídrido maléico (Arco, 75:25, estireno-anhídrido maléico, peso molecular

19.000), fueron cargadas a un autoclave cerrado junto con 250 partes de hexano y 250 partes de agua. El contenido del autoclave se agitó y calentó a 220°C, en cuyo punto la presión de vapor en el autoclave se elevó a 70 kg/cm² con nitrógeno. La emulsión resultante se vertió a chorro desde el autoclave a la atmósfera a través de un orificio que tenía un diámetro de un milímetro y una longitud de un milímetro, obteniendo como resultado la formación de un producto de fibra. El producto de fibra fue refinado con disco como en el Ejemplo 5.

En el procedimiento de esta invención, la composición poliolefínica aniónica que contiene funcionalidad carboxílica puede ser una poliolefina que contiene grupos carboxilo que han sido introducidos en la molécula del polímero injertando la poliolefina con un monómero que contiene funcionalidad carboxílica u oxidando la poliolefina con oxígeno u ozono, o la composición puede ser una poliolefina en mezcla con un polímero aniónico que contiene funcionalidad carboxílica. En cualquier caso, la poliolefina puede ser polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno o una mezcla de cualquiera de estos materiales poliolefínicos.

Cuando la composición poliolefínica aniónica es una mezcla de una poliolefina y un polímero aniónico que contiene funcionalidad carboxílica, el último componente puede ser una poliolefina que contiene grupos carboxilo unida directamente al esqueleto de polímero, una poliolefina injertada con ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maléico o mezclas de los mismos, un copolímero de uno cualquiera de etileno, propileno, estireno, alfa-metilesti-

reno o mezclas de los mismos, con uno cualquiera de ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maléico o mezclas de los mismos, así como también mezclas de cualquiera de estos componentes polímeros aniónicos. De nuevo, dondequiera que se especifique, la poliolefina puede ser polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno o mezclas de los mismos.

En las mezclas anteriores de poliolefina y polímero aniónico que contiene funcionalidad carboxílica, la proporción de la primera respecto al último estará comprendida entre aproximadamente 95:5 y aproximadamente 50:20 en peso, y la cantidad de carboxilo disponible en el polímero aniónico estará comprendida entre aproximadamente tres y aproximadamente 30% en peso. En general, la composición poliolefínica aniónica usada en el procedimiento de esta invención debe contener una cantidad suficiente de funcionalidad carboxílica para proporcionar por lo menos 0,01, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,04 miliequivalentes, de grupos carboxilo por gramo de la pulpa poliolefínica. Además, la cantidad de funcionalidad carboxílica puede ser tal que proporcione hasta aproximadamente un miliequivalente de grupos carboxilo por gramo de la pulpa poliolefínica. Un intervalo altamente deseable es el comprendido entre aproximadamente 0,04 y aproximadamente 0,2 miliequivalentes por gramo.

El medio dispersante usado en la etapa de formación de fibras del procedimiento de esta invención contiene un disolvente orgánico que no es disolvente en su punto de ebullición normal de la composición poliolefínica usada para formar las fibras. Puede ser el cloruro de me-

tileno mostrado en algunos de los ejemplos, u otros hidrocarburos/halogenados tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de metilo, cloruro de etilo, tricloro-fluorometano y 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. Son también útiles hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano, heptano, octano y sus isómeros; e hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano. Pueden usarse mezclas de estos disolventes y puede estar presente agua cuando se desea formar una emulsión de la composición poliolefínica. Además, la presión generada por los vapores de disolvente puede ser, y normalmente lo será, aumentada mediante un gas inerte puesto bajo presión tal como nitrógeno o dióxido de carbono.

Al llevar a cabo el procedimiento de formación de fibras, la concentración de la composición poliolefínica en solución en el disolvente normalmente estará comprendida entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 20% en peso. La temperatura a que se calienta la dispersión de la composición de poliolefina en el disolvente para formar una solución de la composición, depende del disolvente particular usado y debe ser lo suficientemente alta para efectuar la disolución de la composición. La temperatura de formación de fibras estará comprendida por lo general, entre aproximadamente 100° y aproximadamente 225°C. La presión sobre la solución de la composición poliolefínica puede estar comprendida entre aproximadamente 42 y aproximadamente 105 kg/cm², pero preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 63 y aproxi-

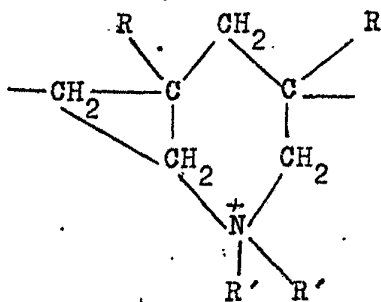
madamente 84 kg/cm². El orificio a través del cual se descarga la solución debe tener un diámetro comprendido entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 mm, de preferencia entre aproximadamente uno y aproximadamente cinco mm, y la proporción de la longitud del orificio respecto a su diámetro debe estar comprendida entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 10.

En la etapa de modificación de fibras del procedimiento de esta invención, las fibras de la composición poliolefínica aniónica fibrosa que contiene funcionalidad carboxílica, son suspendidas en una mezcla acuosa diluida de ciertos polímeros nitrogenados catiónicos y aniónicos y la suspensión se agita, lo que da por resultado la deposición sobre las fibras de una cantidad comprendida entre aproximadamente uno y aproximadamente 15% del peso de la mezcla, basado en el peso de la composición fibrosa. La proporción del polímero catiónico respecto al aniónico en la mezcla de estos polímeros está comprendida preferiblemente entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:5 en peso, más preferiblemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 1:3 en peso. Un tipo preferido de componente polímero catiónico de la mezcla antes citada es uno que deriva de un polímero que contiene grupos amino secundarios o terciarios, o ambos. Un grupo representativo de polímeros que pertenecen a este tipo puede ser puesto de ejemplo por un componente polímero catiónico usado en muchos de los ejemplos, a saber, el producto de reacción de amoniaco con la aminopoliamida modificada con epíclorhidrina, derivada de dietilentriamina y ácido adípico. La preparación de este producto se muestra en el Ejemplo A.

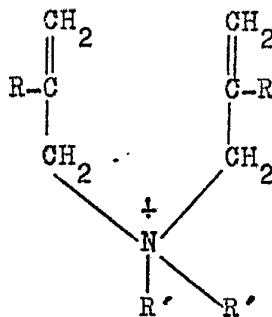
No obstante, más generalmente, este grupo de polímeros catiónicos son los productos de reacción de amoniaco o alcoholaminas inferiores con aminopoliamidas modificadas con epíclorhidrina que derivan de un ácido dicarboxílico y una polialcoholen-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y por lo menos un grupo amino secundario o terciario, todo como se describe en la Patente de Estados Unidos 3.951.921.

Otro grupo representativo de polímeros que pertenecen al tipo preferido de polímeros catiónicos es aquel en que los polímeros son los productos de reacción, solubles en agua, de epíclorhidrina y los condensados de una polialcoholen-poliamina con cianamida o dicianamida. La preparación de un producto ejemplar de este grupo se muestra en el Ejemplo B. Productos adicionales y el procedimiento de preparación de ellos están descritos en la Patente de Estados Unidos 3.403.113.

Otro grupo de polímeros catiónicos preferidos útiles según esta invención es aquél en que los polímeros son poli(cloruro de dialildialcoholamonio). Estos son polímeros lineales que poseen unidades de la fórmula:



en la que R es hidrógeno o alcoholo inferior y R' es alcoholo o un grupo alcoholo sustituido. Se obtienen polímeros que tienen unidades de la fórmula anterior polimerizando monómeros de sales de cloruro de amonio cuaternario en donde el catión amonio cuaternario está representado por la fórmula:



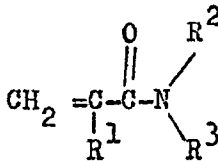
en la que R y R' son como se ha indicado anteriormente, en presencia de un catalizador de radicales libres.

En ambas fórmulas anteriores, todos los R pueden ser iguales o diferentes, y, según se ha indicado, pueden ser hidrógeno o alcoholo inferior. Los grupos alcoholo pueden contener de 1 a 4 átomos de carbono y son preferiblemente metilo, etilo, isopropilo o n-butilo. R' en las fórmulas representa grupos alcoholo o alcoholo sustituido. Los grupos R' alcoholo pueden contener de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo y octadecilo. R' puede ser también un grupo alcoholo sustituido. Los substituyentes adecuados incluyen, en general, cualquier grupo alcoholo que no interfiera con la polimerización por medio de un doble enlace vinílico. Típicamente, los substi-

tuyentes pueden ser carboxilato, ciano, éter o amido. La preparación de los polímeros de cloruro de dialildialcoholamónio antes citados se muestra en la Patente de Estados Unidos 3.288.770.

5 Un grupo final de polímeros catiónicos efectivos útiles conforme a esta invención es aquel en que los polímeros son homopolímeros o ciertos copolímeros, de ésteres alcohólicos acrilato y metacrilato que contienen grupos amonio cuaternario. La preparación de un producto
10 de ejemplo a partir de este grupo de polímeros catiónicos se muestra en el Ejemplo C. Según se ha descrito en la Patente de Estados Unidos 3.686.109, el grupo alcoholeno en estos compuestos contiene preferiblemente de dos a cuatro átomos de carbono, como por ejemplo, en cloruro de metacrililoioxietildimetilbencilamonio y metilsulfato de
15 acrililoixi-n-butyl-dietilmetilamonio. Otros monómeros representativos son metilsulfato de acrililoixietiltrimetilamonio, metilsulfato de metacrililoixietiltrimetilamonio, metilsulfato de metacrililoixietildietilmetilamonio, y cloruro de metacrililoixietildietilmetilamonio. Todos estos
20 monómeros contienen grupos amonio cuaternario que poseen tres substituyentes alcoholo, cada uno de los cuales contiene uno o dos átomos de carbono.

25 Cualquiera de los monómeros anteriores puede ser copolimerizado con una acrilamida que tiene la fórmula



30

03088

en la que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser, cada uno, hidrógeno o un grupo alcoholo inferior de uno a cuatro átomos de carbono. Compuestos representativos de la fórmula anterior son acrilamida, metacrilamida y N-isopropilacrilamida, siendo preferida la acrilamida. Los monómeros de acrilamida pueden ser usados en cantidades de hasta aproximadamente 75 moles por ciento cuando se copolimerizan con los ésteres acrilato y metacrilato que contienen grupos amonio cuaternario. Procedimientos para llevar a cabo las polimerizaciones implicadas en esta Memoria, son bien conocidos en la técnica.

Los polímeros que son útiles como el componente polímero aniónico de la solución o dispersión acuosa en que las fibras de la composición poliolefínica aniónica fibrosa que contiene funcionalidad carboxílica son modificadas, han sido también ilustrados en los ejemplos. Uno de éstos es el producto de reacción de glioxal y la poli(acrilamida) obtenida por copolimerización de acrilamida con ácido acrílico. La preparación de un producto ejemplar se muestra en el Ejemplo D. La cantidad de unidades de ácido acrílico en el copolímero puede estar comprendida entre aproximadamente dos y aproximadamente 15%. Pueden prepararse productos semejantes mediante hidrólisis parcial de poli(acrilamida) o un poli(acrilamida-co-acrilato de alcoholo) tales como un copolímero de acrilamida con acrilato de etilo. Cualquiera de estas poli(acrilamidas) puede ser preparada mediante métodos convencionales para la polimerización de monómeros solubles en agua y preferiblemente tienen pesos moleculares inferiores a aproximadamente 25.000, por ejemplo, comprendidos entre aproximadamente 10.000 y aproximadamente 20.000.

El otro polímero nitrogenado aniónico mostrado en los ejemplos es el producto de reacción de glioxal y el polímero obtenido mediante hidrólisis parcial de una poli(β -alanina) ramificada, soluble en agua. La preparación de un producto representativo se muestra en el Ejemplo E. Información adicional sobre la preparación de este producto se indica en la Patente de Estados Unidos 4.035.229.

Como indica la patente anterior, la poli(β -alanina) ramificada producida inicialmente es un polímero neutro. Este polímero necesita ser modificado aniómicamente para los fines de esta invención, y la patente muestra que la modificación aniónica de la poli(β -alanina) ramificada puede ser conseguida mediante hidrólisis parcial del polímero para convertir algunos de los grupos amido primarios en grupos carboxilo aniónicos. Por ejemplo, la hidrólisis de poli(β -alanina) puede tener lugar calentando una solución acuosa ligeramente básica del polímero que tiene un pH de aproximadamente 9 a 10 a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 50° y aproximadamente 100°C. La cantidad de grupos aniónicos introducidos debe estar comprendida entre aproximadamente uno y aproximadamente diez moles por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente dos y aproximadamente cinco moles por ciento, basado en las unidades de amida que se repiten.

Cada uno de los polímeros nitrogenados aniónicos antes descritos se modifica con glioxal para proporcionar los polímeros nitrogenados aniónicos, solubles en agua, usados conforme esta invención. La reacción con glioxal se lleva a cabo en una solución acuosa diluida

neutra / o ligeramente alcalina del polímero a una temperatura comprendida entre aproximadamente 10° y aproximadamente 50°C, preferiblemente entre aproximadamente 20° y aproximadamente 30°C. La concentración del polímero en la solución puede estar comprendida entre aproximadamente cinco y aproximadamente 40% en peso, pero preferiblemente está comprendida entre aproximadamente siete y aproximadamente 20%. La cantidad de glioxal usado en la mezcla de reacción puede estar comprendida entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 moles por ciento, preferiblemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 moles por ciento, basado en las unidades de amida que se repiten en el polímero. La reacción se deja que continúe hasta que ha tenido lugar un aumento de viscosidad comprendido entre aproximadamente dos y aproximadamente diez, preferiblemente entre aproximadamente cuatro y aproximadamente seis, unidades en la escala Gardner. Este aumento de viscosidad es indicativo de que alguna reticulación del polímero ha tenido lugar deseablemente, pero esta proporción de reticulación es insuficiente para causar gelificación. La reacción se termina después, habitualmente, mediante dilución de la mezcla de reacción con agua y la adición de ácido sulfúrico para hacer descender el pH a aproximadamente 4,5 a 5,0. Las soluciones resultantes poseen buena estabilidad.

El procedimiento de esta invención hace posible la preparación de productos de papel mejorados a partir de mezclas de pulpa de madera y pulpas poliolefínicas. El procedimiento depende de la combinación particular de polímeros nitrogenados catiónicos y aniónicos usados en la etapa de modificación de las fibras, y los polímeros catiónicos par-

5 ticulares usados proporcionan la ventaja adicional de poder volver a trabajar con facilidad el papel averiado durante la fabricación. Además, el procedimiento depende de varios factores críticos, a saber, la presencia de por lo menos 80% de poliolefina en la composición poliolefínica aniónica que contiene poliolefina-carboxilo, conteniendo funcionalidad carboxílica, usada como el material que forma fibras, una viscosidad intrínseca de por lo menos 1,0 para la poliolefina, suficiente carboxilo disponible en la composición poliolefínica aniónica que contiene funcionalidad carboxílica y suficiente resina en la solución o dispersión acuosa en que se modifican las fibras aniónicas. Sin embargo, la operación dentro de los límites de estas condiciones hace posible producir una pulpa sintética que, cuando se mezcla con pulpa de madera, proporciona un producto de papel que tiene por lo menos 70% de la resistencia al estallido de Mullen de pulpa de madera de 100% así como también brillo, opacidad, tersura y capacidad de impresión a bajos pesos de las hojas, en comparación con el papel convencional, con carga o sin carga.

10

15

20

25

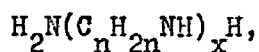
30

03088

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de preparación de fibras poliolefínicas hidrófilas, que comprende agitar una suspensión de las fibras de una composición poliolefínica fibrosa vertida a chorro que contiene funcionalidad carboxilica, en una mezcla acuosa diluida de polímeros catiónicos y aniónicos, nitrogenados, solubles en agua, siendo dicho polímero catiónico (a) el producto de reacción de amoniaco o una alcohol-amina inferior y una aminopoliamida modificada con epíclorhidrina que deriva de un ácido dicarboxílico y una polialcoholen-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y por lo menos un grupo amino secundario o terciario, o (b) el producto de reacción de epíclorhidrina y un condensado de cianamida o diciandiamida con una polialcoholen-poliamina que tiene la fórmula



donde n es un número entero de 2 a 8 y x es un número entero de 2 ó mas, o (c) un poli(cloruro de dialildialcohol-amonio) o (d) un poli(éster alcohólico de acrilato o metacrilato que contiene grupos amonio cuaternario), y siendo dicho polímero aniónico el producto de reacción de glioxal y (a) una poliácrilamida que contiene entre aproximadamente 2 y aproximadamente 15% de unidades de ácido acrílico o (b) una poli(β -alanina) ramificada, parcialmente hidro-

lizada, que contiene entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 moles por ciento de grupos carboxilo basado en las unidades de amida que se repiten, estando comprendida la proporción de dicho polímero catiónico respecto a dicho polímero aniónico en dicha mezcla de polímeros entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:5 en peso y la cantidad de dicha mezcla de dichos polímeros depositada sobre las fibras de dicha composición fibrosa entre aproximadamente uno y aproximadamente 15% en peso, basado en dicha composición fibrosa.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la composición poliolefinica fibrosa vertida a chorro que contiene funcionalidad carboxílica está basada en polietileno.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la composición poliolefinica fibrosa vertida a chorro que contiene funcionalidad carboxílica, está basada en polipropileno.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la composición poliolefinica fibrosa vertida a chorro que contiene funcionalidad carboxílica se prepara vertiendo a chorro una mezcla de polipropileno y un polímero aniónico que contiene funcionalidad carboxílica.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el polímero aniónico que contiene funcionalidad carboxílica es un copolímero de etileno y ácido acrílico.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que la composición poliolefinica fibrosa vertida a chorro que contiene funcionalidad carboxílica se prepara

vertiendo a chorro polipropileno y oxidando las fibras resultantes para introducir grupos carboxilo en la molécula de polipropileno.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el polímero nitrogenado catiónico, soluble en agua, es el producto de reacción de amoniaco o una alcoholamina inferior y una aminopoliamida modificada con epiclorhidrina derivada de un ácido dicarboxílico y una polialcoholen-poliamina que tiene dos grupos amino primarios y por lo menos un grupo amino secundario o terciario.

10 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que la aminopoliamida se deriva de ácido adípico y dietilentriamina.

15 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el polímero nitrogenado aniónico, soluble en agua, es el producto de reacción de glioxal y la poli-acrilamida obtenida mediante copolimerización de acrilamida con ácido acrílico.

20 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el polímero nitrogenado aniónico, soluble en agua, es el producto de reacción de glioxal y el polímero obtenido mediante hidrólisis parcial de una poli(β -alanina) ramificada, soluble en agua.

25 11ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE FIBRAS POLIOLEFINICAS HIDROFILAS".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 14. AGO. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.