

(18)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 019 950
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **24.07.85**

(51) Int. Cl.⁴: **D 01 D 5/11**

(21) Numéro de dépôt: **80200389.7**

(22) Date de dépôt: **28.04.80**

(54) **Procédé de production de fibrilles à base de polyoléfines et fibrilles obtenues.**

(30) Priorité: **10.05.79 FR 7912146**

(43) Date de publication de la demande:
10.12.80 Bulletin 80/25

(45) Mention de la délivrance du brevet:
24.07.85 Bulletin 85/30

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(58) Documents cités:
**BE-A- 824 531
BE-A- 847 491
FR-A-2 176 843
FR-A-2 223 406
FR-A-2 246 661**

(73) Titulaire: **HERCULES INCORPORATED
Hercules Plaza
Wilmington Delaware 19899 (US)**

(72) Inventeur: **Pleska, Jean-Pierre
Rue de la Paix, 27
B-7260 Pâturages (BE)**

(74) Mandataire: **Lecca, Jean et al
CABINET PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

EP 0019 950 B1

Description

La présente invention concerne un procédé de production de fibrilles à base de polyoléfines et les fibrilles obtenues qui présentent une excellente compatibilité avec la pâte à papier cellulosique et qui de ce fait conduisent à la production, à partir de mélanges de ces fibrilles et de pâte cellulosique, de papiers mixtes ayant des caractéristiques améliorées. En outre, ces fibrilles sont facilement mises en suspension dans l'eau. De ce fait, elles peuvent aisément être mises en oeuvre par les techniques papetières classiques.

On connaît divers procédés permettant la production directe de fibrilles de polyoléfines compatibles avec la pâte cellulosique qui peuvent être mises facilement en suspension dans l'eau et faisant intervenir la technique connue de détente brusque d'une solution de polymère fondu par passage au travers d'un orifice approprié.

C'est ainsi qu'on a déjà proposé, dans le brevet belge 824 531, déposé le 20 janvier 1975 au nom de la Demanderesse, de produire ce type de fibrilles en soumettant à la détente brusque une solution contenant une polyoléfine ayant subi un traitement préalable d'oxydation et un monomère polaire greffable sur la polyoléfine. Ce procédé implique la réalisation de deux étapes successives, ce qui le complique et grève le prix de revient des fibrilles.

Pour éviter le recours à un procédé en deux étapes successives, on a proposé, dans le brevet belge 847 491, déposé le 21 octobre 1976 au nom de la Demanderesse, d'incorporer, dans le mélange de polymère fondu et de solvant soumis à la détente brusque, un monomère polaire greffable sur le polymère mis en oeuvre et de provoquer le greffage sur le polymère avant la détente brusque. Ce procédé présente cependant un autre inconvénient sérieux. En effet, une réaction de greffage parasite du monomère polaire sur le solvant entraîne la formation d'oligomères constitués de solvant greffé que l'on retrouve dans l'eau dans laquelle on met les fibrilles produites en suspension et dont l'hydrolyse conduit à des produits corrosifs. Cette réaction entraîne évidemment aussi la perte d'une partie du monomère polaire et du solvant.

Les procédés connus présentent en outre un inconvénient commun: la polyoléfine greffée l'est dans toute sa masse, alors que, pour assurer une compatibilité suffisante entre les fibrilles polyoléfiniques et la pâte cellulosique et la facilité de la mise en suspension aqueuse, il suffit que les fibrilles soient greffées à leur surface. Les procédés connus impliquent donc l'utilisation d'un large excès, par rapport à la quantité réellement utile, de monomère polaire.

La présente invention vise à fournir un procédé de production directe de fibrilles présentant une excellente compatibilité avec les fibres celluloses et pouvant très aisément être mises en suspension dans l'eau qui ne présente plus les inconvénients précités des procédés connus.

Elle concerne à cet effet un procédé de produc-

tion de fibrilles à base de polyoléfines par détente brusque par passage au travers d'un orifice d'un mélange liquide de polyoléfine fondue, d'un monomère polaire et d'un solvant, se trouvant dans des conditions de pression et de température telles que la détente brusque du mélange liquide provoque la vaporisation instantanée du solvant et la solidification de la polyoléfine sous forme de fibrilles, caractérisé en ce que l'on soumet à la détente brusque un mélange contenant dans un solvant:

(a) une première polyoléfine de poids moléculaire normal, c'est-à-dire de poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 10 000, cette première polyoléfine n'étant pas greffée d'un monomère polaire; et

(b) une seconde polyoléfine de bas poids moléculaire, c'est-à-dire de poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 10 000, cette seconde polyoléfine ayant été greffée d'un monomère polaire préalablement à son introduction dans le mélange.

Un tel procédé se distingue nettement du procédé du brevet belge n° 847.491 précité par les trois particularités suivantes figurant dans la partie caractérisante du paragraphe précité, à savoir:

- la seconde polyoléfine qui est soumise au greffage présente un bas poids moléculaire;
- cette seconde polyoléfine est greffée préalablement à son introduction dans le mélange;
- le mélange dans le solvant comprend également la première polyoléfine qui n'est pas greffée d'un monomère polaire.

Le brevet belge met en oeuvre un polymère greffé dont on ne précise pas le poids moléculaire. Il ne prévoit pas la mise en oeuvre de deux polyoléfines de poids moléculaire différent dont l'une (celle de poids moléculaire moyen) n'est pas greffée d'un monomère polymère, tandis que l'autre (de bas poids moléculaire) est greffée d'un monomère polaire préalablement à son introduction dans le mélange.

Par "fibrilles", on entend désigner des structures fibrillées allongées constituées de filaments très ténus, d'épaisseur de l'ordre du micron, connectés entre eux pour former un réseau tridimensionnel. La longueur de ces fibrilles, d'aspect floconneux, varie de 1 mm à 5 cm et leur diamètre de 0,01 à 5 μ m environ. La surface spécifique de ces fibrilles est supérieure à 1 m²/g.

Le mélange liquide soumis à la détente brusque comprend au moins une phase liquide à base de solvant organique et de polyoléfine qui peut être unique. Le mélange peut également être constitué d'un système à deux phases liquides (mélange bisphasique), à savoir une phase continue riche en polyoléfine dans laquelle sont dispersées des gouttelettes d'une phase liquide pauvre en polyoléfine.

La forme sous laquelle se présente le mélange

liquide soumis à la détente brusque dépend de la pression, de la température, et de la concentration en polyoléfine. On préfère en général que le mélange liquide se présente sous forme d'un mélange biphasique et l'on choisit la pression, la température et la concentration en polymère en conséquence. La température est en général comprise entre 100 et 300°C et, de préférence, entre 125 et 250°C. La concentration en polyoléfine du mélange est généralement comprise entre 1 et 500 g par kg de solvant; on préfère mettre en oeuvre des mélanges contenant de 10 à 300 g de polyoléfine par kg de solvant, les meilleurs résultats étant obtenus pour des concentrations de 50 à 200 g/kg. La pression appliquée au mélange est généralement comprise entre la pression atmosphérique et 100 atm. De préférence, elle est comprise entre 5 et 80 atm.

Bien entendu, la température et la pression doivent en outre être choisies suffisamment élevées pour que la détente du mélange provoque la vaporisation instantanée du solvant organique et suffisamment basses pour qu'elle provoque la solidification des polyoléfines qu'il contient.

Si l'on souhaite mettre en oeuvre le mélange sous la forme bisphasique, il est souvent avantageux de faire subir une prédétente à un mélange constitué d'une phase liquide unique se trouvant à pression plus élevée. La valeur à donner à cette prédétente peut être aisément déterminée par voie expérimentale en soumettant à une détente progressive une portion du mélange se trouvant à pression élevée et en notant la pression à laquelle il se trouble.

Toutes les polyoléfines conviennent pour préparer le mélange liquide. On peut utiliser, par exemple, du polyéthylène de haute ou de base densité, du polypropylène, du polystyrène, du poly-4-méthylpentène-1, du polybutadiène syndiotactique ou du polybutadiène-1,4. On préfère cependant les homo- et les copolymères dérivés d'alpha-monooléfines comprenant de 2 à 6 atomes de carbone dans leur molécule. D'excellents résultats ont été obtenus avec les polymères dérivés de l'éthylène et du propylène. L'utilisation de plusieurs polyoléfines différentes n'est nullement exclue.

Le solvant organique utilisé pour préparer le mélange peut être choisi parmi les solvants généralement utilisés à cet effet. En général, ces solvants ne dissolvent pas plus de 50 g/l et, de préférence, plus de 10 g/l de polymère aux conditions normales de température et de pression (20°C, 1 atmosphère). De plus, ils possèdent à la pression normale, une température d'ébullition inférieure de 20°C et, de préférence, de plus de 40°C à la température de fusion ou de plastification du polymère. Enfin, ils permettent la formation d'un mélange bisphasique liquide aux conditions opératoires juste avant la détente brusque.

Parmi les solvants organiques pouvant être utilisés, on peut citer les hydrocarbures ali-

phatiques tels que le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane et leurs homologues et isomères, les hydrocarbures alicycliques tels que le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène, les solvants halogénés tels que les chlorofluorométhanés, le chlorure de méthylène, et le chlorure d'éthyle, les alcools, les cétones, les esters et les éthers. De préférence, on utilise les hydrocarbures aliphatiques et, en particulier, le pentane et l'hexane. L'utilisation de mélanges de solvants entre également dans le cadre de l'invention.

Lors de la détente brusque du mélange, la pression appliquée est ramenée à une valeur proche de la pression atmosphérique, de préférence à une pression inférieure à 3 kg/cm² absolus, dans un intervalle de temps très court, inférieur de préférence à 1 seconde. Cette détente est obtenue par passage au travers d'un orifice de préférence cylindrique dont le diamètre est comprise entre 0,1 et 20 mm et de préférence entre 0,5 et 10 mm et dont le rapport longueur/diamètre est compris entre 0,1 et 10 et de préférence entre 0,5 et 2. Cette détente brusque peut avantageusement être réalisée selon le procédé et à l'aide du dispositif décrits en détails dans le brevet belge 824 484 déposé le 17 janvier 1975 au nom de la Demanderesse.

Selon l'invention, le mélange liquide soumis à la détente brusque contient une polyoléfine de poids moléculaire normal et une polyoléfine à bas poids moléculaire.

Par polyoléfines de poids moléculaire normal, on entend désigner les polyoléfines, telles que définies plus haut, dont le poids moléculaire moyen en nombre (\overline{M}_n) est supérieur à 10 000 et, de préférence supérieur à 12 000. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque ce poids moléculaire est supérieur à 15 000.

Par polyoléfines à bas poids moléculaire, on entend désigner les polyoléfines, telles que définies plus haut, dont le poids moléculaire moyen en nombre (\overline{M}_n) est inférieur à 10 000 et, de préférence, inférieur à 8 000. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque ce poids moléculaire est inférieure à 5 000 et plus particulièrement avec les cires cristallines de polyoléfines.

Le poids moléculaire moyen en nombre est défini par la relation

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

dans laquelle N_i représente le nombre de molécules de poids moléculaire M_i . Ce poids moléculaire moyen en nombre est déterminé de manière connue par les méthodes cryoscopique et ébullioscopique, par la méthode des groupes terminaux ou encore par osmométrie.

La polyoléfine à bas poids moléculaire peut être de nature différente, mais est de préférence de nature identique à celle de la polyoléfine de poids

moléculaire normal entrant dans la composition du mélange soumis à la détente brusque.

Elle peut être fabriquée, de manière connue, par polymérisation contrôlée de la ou des alpha-monooléfines correspondantes ou par dépolymérisation contrôlée (par exemple par dégradation thermique, par rayonnements ou par oxydation) des polyoléfines correspondantes de poids moléculaire moyen en nombre plus élevé.

L'utilisation de plusieurs polyoléfines à bas poids moléculaire différentes n'est pas exclue du cadre de l'invention.

La polyoléfine à bas poids moléculaire mise en oeuvre selon l'invention est greffée d'un monomère polaire. Le monomère de greffage est généralement un monomère possédant une double liaison et des groupements susceptibles de réagir avec les groupements hydroxyles de la cellulose et s'homopolymérisant difficilement.

Les monomères préférés sont les monomères acryliques et méthacryliques tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle et de glycidyle et l'acide alpha-chloracrylique, ainsi que les monomères allyliques et les acides polycarboxyliques insaturés tels que les acides maléique, fumarique et itaconique et leurs dérivés tels que les anhydrides correspondants.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'anhydride maléique.

L'utilisation de plusieurs monomères polaires entre également dans la cadre de l'invention.

La réaction de greffage du monomère sur la polyoléfine peut être initiée par des radicaux libres générés de manière connue par exemple par des radiations à haute énergie, par oxydation préalable de la polyoléfine (par ozonisation par exemple) ou encore par introduction, dans le milieu contenant cette dernière, d'un composé générateur de radicaux libres, cette dernière méthode étant préférée.

De nombreux types de générateurs de radicaux libres peuvent être utilisés à cet effet. A titre d'exemples on peut citer les peroxydes organiques tels que les peroxydes de ditert. butyle, de lauroyle, de benzoyle, d'acétylcyclohexanesulfonyle, les peroxydicarbonates tels que les peroxydicarbonates de diéthyle et de dicétyl, les peresters tels que le perpivalate de tert. butyle et les azo-bis-nitriles tels que l'azo-bis-2,4-diméthyle-valéronitrile et l'azo-bis-isobutyronitrile. La préférence est accordée aux générateurs de radicaux libres possédant des temps de demi-vie d'environ 10 minutes à 160°C.

La réaction de greffage est conduite de manière à obtenir une polyoléfine à bas poids moléculaire contenant en général de 0,01 à 10% en poids de monomère polaire greffé et de préférence de 0,1 à 5% en poids. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la teneur de la polyoléfine en monomère polaire greffé est comprise entre 0,5 et 3%. Des teneurs trop faibles en monomère polaire n'assurent pas une compatibilité suffisante avec la pâte à papier cellulosique. Des teneurs trop fortes peuvent conduire à des fibrilles trop courtes et colorées.

On notera que, dans le cas spécifique des polymères du propylène, le greffage du monomère polaire entraîne généralement une dépolymérisation: dans ce cas, il n'est dès lors pas indispensable de mettre en oeuvre un polymère à bas poids moléculaire puisque cette propriété est acquise lors du greffage même. Toutefois, même dans ce cas, on préfère effectuer le greffage du monomère polaire sur des polymères de propylène à bas poids moléculaire tels que définis plus haut parce que le rendement du greffage est meilleur et que l'opération est plus économique.

Le greffage du monomère polaire sur la polyoléfine à bas poids moléculaire peut être réalisé selon les procédés connus: il peut être effectué au sein d'un solvant organique tel que ceux énoncés plus haut en rapport avec la préparation du mélange liquide soumis à la détente brusque; il peut être effectué sur la polyoléfine fondue dans la zone de malaxage d'une extrudeuse; il peut encore être effectué au sein du mélange liquide soumis à la détente brusque, comme décrit dans le brevet belge 847 491 précité. De préférence, le greffage du monomère polaire sur la polyoléfine à bas poids moléculaire est réalisé en les malaxant dans les proportions et pendant le temps requis pour obtenir les teneurs en monomère polaire greffé mentionnées plus haut, à température de préférence supérieure au point de fusion de la polyoléfine à bas poids moléculaire, et en la présence éventuelle d'un composé générateur de radicaux libres, tel que ceux définis ci-dessus.

Le mode d'incorporation de la polyoléfine à bas poids moléculaire dans le mélange liquide soumis à la détente brusque n'est pas critique. Elle peut être mélangée, préalablement à son greffage par le monomère polaire ou à l'état greffé, à la polyoléfine ou au solvant organique entrant dans la composition du mélange liquide ou encore directement dans ce dernier, à n'importe quel moment précédant la détente brusque.

Le mode opératoire préféré consiste, pour des raisons pratiques, à incorporer directement la polyoléfine à bas poids moléculaire préalablement greffé, à l'état fondu, dans le mélange de polyoléfine de poids moléculaire normal et de solvant organique se trouvant à l'état liquide.

Cette incorporation peut être réalisée au moyen de n'importe quel dispositif adéquat, tel que par exemple une pompe doseuse dont le débit est réglé en fonction du débit de mélange liquide, pour assurer le rapport souhaité entre les quantités respectives de polyoléfine à bas poids moléculaire greffée et de mélange liquide contenant la polyoléfine de poids moléculaire normal. De préférence, lorsque l'incorporation de la polyoléfine à bas poids moléculaire dans le mélange liquide est réalisée, on homogénéise le mélange obtenu, par exemple au moyen d'un mélangeur statique.

La proportion de polyoléfine à bas poids moléculaire greffée et de polyoléfine de poids

moléculaire normal dans le mélange liquide soumis à la détente brusque est choisie en fonction de la teneur en monomère polaire de la polyoléfine à bas poids moléculaire et de la teneur finale en monomère polaire que l'on souhaite conférer aux fibrilles produites selon l'invention. En général, la quantité de polyoléfine à bas poids moléculaire greffée ne représente pas plus de 50% du poids total des polyoléfines présentes dans le mélange liquide soumis à la détente brusque. De préférence, cette quantité est comprise entre 5 et 40% en poids.

L'utilisation de polyoléfines de poids moléculaire normal modifiées elles aussi par greffage d'un monomère polaire n'est pas exclue du cadre de l'invention. En particulier, le greffage d'au moins une partie du monomère polaire sur la polyoléfine de poids moléculaire normal est inévitable lorsque le greffage du monomère polaire sur la polyoléfine à bas poids moléculaire est réalisé au sein du mélange liquide soumis à la détente brusque. Toutefois, on préfère utiliser des polyoléfines de poids moléculaire normal non greffées d'un monomère polaire pour la réalisation du procédé selon l'invention.

Le mélange liquide soumis à la détente brusque peut bien entendu contenir, outre les polyoléfines et le solvant organique, d'autres additifs usuels tels que des stabilisants vis-à-vis de l'action de la chaleur ou de la lumière, des agents renforçants, des matières de charges, des pigments, des colorants, des agents antistatiques, des agents de nucléation, etc.

L'invention concerne également les fibrilles obtenus selon le procédé décrit ci-dessus. De manière suprenante, ces fibrilles présentent une structure hétérogène. En effet, les filaments dont elles sont constituées ont une composition qui n'est pas la même à coeur et en surface. A coeur, ils sont constitués principalement de polyoléfine de poids moléculaire normal. En surface, ils sont constitués principalement de polyoléfine à bas poids moléculaire greffée d'un monomère polaire.

Le mélange de fibrilles selon l'invention avec des pâtes cellulosiques classiques conduit à des papiers ayant des propriétés souvent supérieures à celles des papiers réalisés uniquement à partir de ces pâtes cellulosiques ce qui prouve que leur réactivité chimique vis-à-vis des fibres cellulosiques est nettement améliorée. En outre, ces papiers mixtes présentent des propriétés de surface améliorées qui les rendent particulièrement aptes à être utilisés comme papiers pour l'impression et l'écriture.

On peut faire subir aux papiers formés une consolidation thermique à une température relativement élevée capable de provoquer au moins une fusion partielle des fibrilles.

On peut cependant éviter ce traitement thermique et obtenir néanmoins une liaison efficace en faisant réagir les structures fibrillées greffées en présence de fibres cellulosiques en suspension dans un solvant organique anhydre contenant un catalyseur acide d'estérification.

Le traitement de consolidation thermique peut également être évité si on incorpore dans le mélange de fibrilles selon l'invention et de fibres cellulosiques en suspension dans un liquide un agent de couplage hydroxylé à haute mobilité.

A titre d'agents de couplage convenant dans le procédé suivant l'invention on peut citer notamment l'amidon et ses dérivés, les dérivés cellulosiques, les alcools polyvinyliques à taux d'hydrolyse élevé et à faible poids moléculaire, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, un dérivé azoté tel que la caséine.

Le milieu de mise en suspension peut être de l'eau ou un solvant organique dissolvant l'agent de couplage.

La quantité d'agent de couplage mise en oeuvre peut varier entre 1 et 50% en poids du poids sec des fibrilles mises en oeuvre.

En opérant de cette façon, on constate que les papiers produits présentent de bonnes propriétés mécaniques au point qu'une consolidation thermique n'est plus indispensable.

Par ailleurs, lors de la mise en dispersion de fibrilles selon l'invention ou encore lors de leur mélange avec des pâtes cellulosiques, on peut encore incorporer dans le milieu de dispersion des composés capables de réagir à la fois avec les groupements hydroxyles de la cellulose et avec les groupements réactifs du ou des monomères greffés. A cet effet, par exemple, l'incorporation d'un polyamide modifiée par exemple par de l'épichlorhydrine ou une résine urée-formaldéhyde se révèle très avantageux.

Le procédé et les fibrilles selon l'invention sont illustrés par les exemples de réalisation pratique non limitatifs qui suivent.

Exemples 1 à 3

L'exemple 1 est donné à titre comparatif.

On réalise des mélanges biphasiques en portant à une température de 195°C et à une pression de 75 bars, des mélanges comprenant:

- un polyéthylène à haute densité commercialisé par la Demanderesse sous la dénomination Eltex A 1050
- de l'hexane technique vendu par Esso sous la dénomination Esso D. A "polymerization grade".

A ces mélanges sont ajoutés respectivement les constituants suivants:

- le polyéthylène à haute densité défini ci-dessus greffé à environ 180°C, dans la zone de malaxage d'une extrudeuse, avec 2% en poids d'anhydride maléique en présence de 0,25% en poids de di-t-butylperoxyde (exemple 1);
- du polyéthylène à haute densité commercialisé par la Demanderesse sous la dénomination Eltex A 3400, greffé comme indiqué ci-dessus (exemple 2);
- une cire de polyéthylène (produit Epolene N 14 de Eastman Chem. Prod.) greffée, à 180°C, dans une cuve agitée portée à 2 ata, avec 2,5%

en poids d'anhydride maléique et en présence de 0,25% en poids de 2,5-di(t.butylperoxy)-hexane (exemple 3).

Ces mélanges sont détendus par passage au travers d'une filière à chambre de perturbation comme décrite dans le brevet belge 824 484 déposé le 17 janvier 1975 au nom de la Demanderesse, en rapport avec la figure 13 de ce brevet

(le divergent prolongeant l'orifice de détente brusque a une ouverture de 150° et le mélange biphasique est débité à raison de 15 kg/h de polymère) de manière à obtenir des fibrilles avant une longueur moyenne d'environ 5 mm.

Les conditions particulières à chaque essai et leurs résultats sont consignés dans le Tableau ci-après.

10
TABLEAU

Exemple	1	2	3
Teneur totale du mélange en polyéthylènes	environ 10% en poids		
Teneur du polyéthylène greffé en anhydride maléique (% poids) (1)	1,5	1,5	0,94
Poids moléculaire moyen en nombre du polyéthylène greffé (\overline{M}_n)	13500	7000	1800
Proportion de polyéthylène greffé dans le mélange de polyéthylène (% poids)	33	35	32
Teneur superficielle en polyéthylène greffé des fibrilles obtenues (% poids) (2)	0,22	0,35	0,35
Pourcentage du polyéthylène greffé total présent à la surface des fibrilles	44%	70%	100%

(1) déterminée par spectrométrie infrarouge

(2) déterminée par titrimétrie, après extraction des fibrilles à l'alcool, pour éliminer toute trace d'anhydride maléique libre

L'examen de ces résultats permet de conclure que la proportion du polyéthylène greffé présent à la surface des fibrilles est plus importante lorsque le poids moléculaire moyen en nombre du polyéthylène greffé diminue. Lorsque ce poids moléculaire est suffisamment bas, la totalité du polymère greffé se retrouve en surface des fibrilles.

Exemple 4

On réalise un mélange biphasique en portant à une température de 170°C et à une pression de 75 bars un mélange comprenant:

- 12% en poids de polypropylène commercialisé par Hercules sous la dénomination Profax 6501;
- 85% en poids de pentane technique;
- 3% en poids d'une cire de polypropylène commercialisée par Sanyo sous la dénomination Viscol 550 P greffée de la même manière que la cire de polyéthylène à l'exemple 3.

La teneur en anhydride maléique de la cire de polypropylène greffé était de 2,5% environ.

Après détente du mélange liquide comme mentionné aux exemples précédents, un examen des fibrilles par titrimétrie permet de constater que leur teneur superficielle en polypropylène

greffé est de 0,45% en poids environ: 90% de la totalité du polypropylène greffé se retrouvent donc à la surface des fibrilles.

Revendications

1. Procédé de production de fibrilles à base de polyoléfines par détente brusque par passage au travers d'un orifice d'un mélange liquide de polyoléfine fondue, d'un monomère polaire et d'un solvant, se trouvant dans des conditions de pression et de température telles que la détente brusque du mélange liquide provoque la vaporisation instantanée du solvant et la solidification de la polyoléfine sous forme de fibrilles, caractérisé en ce que l'on soumet à la détente brusque un mélange contenant dans un solvant:

(a) une première polyoléfine de poids moléculaire normal, c'est-à-dire de poids moléculaire moyen en nombre supérieur à 10 000, cette première polyoléfine n'étant pas greffée d'un monomère polaire; et

(b) une seconde polyoléfine de bas poids moléculaire, c'est-à-dire de poids moléculaire moyen en nombre inférieur à 10 000, cette seconde polyoléfine ayant été greffée d'un monomère polaire préalablement à son introduction dans le mélange.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un polyoléfine de bas poids moléculaire choisie parmi les polymères d'oléfines dérivés de l'éthylène et du propylène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine de bas poids moléculaire dont le poids moléculaire moyen en nombre est inférieur à 8 000, de préférence à 5 000.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine de poids moléculaire normal dont le poids moléculaire moyen en nombre est supérieur à 12 000, de préférence à 15 000.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, comme polyoléfine de bas poids moléculaire, une cire cristalline de polyéthylène ou de polypropylène.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine de bas poids moléculaire greffée d'anhydride maléique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine de bas poids moléculaire greffée dont la teneur en monomère polaire est comprise entre 0,1 et 5% en poids.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un mélange liquide dans lequel la quantité de polyoléfine de bas poids moléculaire greffée est comprise entre 5 et 40% du poids total des polyoléfines présentes dans le mélange.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine de bas poids moléculaire greffée obtenue par malaxage d'une telle polyoléfine et d'un monomère polaire, et éventuellement d'un composé générateur de radicaux libres à température supérieure au point de fusion de la polyoléfine de bas poids moléculaire.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefin-Fibrillen durch plötzliches Entspannen im Durchgang eines flüssigen Gemenges des geschmolzenen Polyolefins, eines polaren Monomers und eines Lösungsmittels durch eine Öffnung unter Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen die plötzliche Entspannung des flüssigen Gemenges eine sofortige Verdampfung des Lösungsmittels und eine Verfestigung des Polyolefins zur Form von Fibrillen herbeiführt, dadurch gekennzeichnet, daß man dem plötzlichen Entspannen ein Gemenge unterwirft, das im Lösungsmittel enthält:

(a) ein erstes Polyolefin normalen Molekulargewichtes, d.h. eines Molekulargewichtes von zahlenmäßig durchschnittlich oberhalb 10 000,

wobei diesem ersten Polyolefin kein polares Monomer aufgepfropft ist, und

(b) ein zweites Polyolefin mit kleinerem Molekulargewicht, d.h. einem Molekulargewicht von zahlenmäßig durchschnittlich unterhalb 10 000, wobei diesem zweiten Polyolefin vor seiner Einführung in das Gemenge ein polares Monomer aufgepfropft ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefin kleineren Molekulargewichtes verwendet, das unter den Polymerisaten der von Äthylen und Propylen stammenden Olefine gewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefin kleinen Molekulargewichtes verwendet, dessen Molekulargewicht zahlenmäßig durchschnittlich geringer als 8000, vorzugsweise kleiner als 5000 ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefin normalen Molekulargewichtes verwendet, dessen Molekulargewicht zahlenmäßig durchschnittlich größer als 12 000, vorzugsweise größer als 15 000, ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefin kleineren Molekulargewichtes ein kristallines Wachs des Polyäthylens oder des Polypropylens verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefin kleineren Molekulargewichtes aufgepfropft mit Maleinsäureanhydride verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aufgepfropftes Polyolefin kleineren Molekulargewichtes verwendet, dessen Gehalt an polarem Monomer zwischen 0,1 und 5 Gew-% liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges Gemenge verwendet, in dem die Menge des aufgepfropften Polyolefins kleineren Molekulargewichtes zwischen 5 und 40 Gew-% des gesamten im Gemenge enthaltenen Polyolefins beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyolefin kleineren Molekulargewichtes, gepfropft durch Vermischen eines solchen Polyolefins und eines polaren Monomers, und gegebenenfalls einer Verbindung verwendet, die bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polyolefins kleineren Molekulargewichtes freie Radikale erzeugt.

Claims

1. Method of producing fibres with a polyolefine base by the sudden expansion, by passing through an orifice, of a liquid mixture of molten polyolefin, a polar monomer and a solvent which are under such pressure and temperature conditions that the sudden expansion of the liquid mixture causes instantaneous vaporization of the

solvent and solidification of the polyolefine in fibre form, characterised in that a mixture containing the following is subjected to sudden expansion:

(a) a first polyolefine of standard molecular weight, that is a mean molecular weight greater than 10,000, this first polyolefine not being grafted with a polar monomer; and

(b) a second polyolefine of low molecular weight, that is a mean molecular weight of less than 10,000, this second polyolefine having been grafted with a polar monomer prior to being introduced into the mixture.

2. Method according to Claim 1, characterised in that a low-molecular-weight polyolefine selected from the polymers of olefins derived from ethylene and propylene is used.

3. Method according to Claim 1 or 2, characterised in that a low-molecular-weight polyolefine having a mean molecular weight of less than 8,000, and preferably 5,000, is used.

4. Method according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that a standard molecular weight polyolefine having a mean molecular weight

greater than 12,000, and preferably 15,000, is used.

5. Method according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that a crystalline polyethylene or polypropylene wax is used as the low-molecular-weight polyolefine.

6. Method according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that a low-molecular-weight polyolefine grafted with maleic anhydride is used.

7. Method according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that a grafted low-molecular-weight polyolefine having a polar monomer content of between 0.1 and 5% by weight is used.

8. Method according to any one of Claims 1 to 7, characterised in that a liquid mixture is used in which the quantity of grafted low-molecular-weight polyolefine is between 5 and 40 of the total weight of polyolefines present in the mixture.

9. Method according to any one of Claims 1 to 8, characterised in that a grafted low-molecular-weight polyolefine is used which is obtained by mixing such a polyolefine and a polar monomer, and possibly a compound which generates free radicals at a temperature greater than the melting point of the low-molecular-weight polyolefine.

30

35

40

45

50

55

60

65

8