



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0019950
A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 80200389.7

⑮ Int. Cl.³: **D 01 D 5/11**

⑭ Date de dépôt: 28.04.80

⑩ Priorité: 10.05.79 FR 7912146

⑯ Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**, Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)

⑪ Date de publication de la demande: 10.12.80
Bulletin 80/25

⑰ Inventeur: **Pleska, Jean-Pierre**, Rue de la Paix, 27, B-7260 Paturages (BE)

⑫ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

⑯ Mandataire: **Eischen, Roland, Solvay & Cie Département de la Propriété Industrielle** Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE)

54 Procédé de production de fibrilles à base de polyoléfines et fibrilles obtenues.

57 On produit des fibrilles à base de polyoléfines par détente brusque d'un mélange liquide de polyoléfine fondu et de solvant se trouvant à température et pression élevées. Le mélange contient le solvant, une polyoléfine à poids moléculaire normal, une polyoléfine à bas poids moléculaire greffée au moyen d'un monomère polaire. Les fibrilles obtenues présentent une haute teneur superficielle en polyoléfine greffée.

EP 0019950 A1

- 1 -

Procédé de production de fibrilles à base de polyoléfines
et fibrilles obtenues

Cas S.79/4

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

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 polyoléfiques 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 cellulosiques 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 production de fibrilles à base de polyoléfines par détente brusque par passage au travers d'un orifice d'un mélange liquide de polyoléfine fondu et de solvant se trouvant dans des conditions de pression et de température telles que la détente brusque provoque la vaporisation instantanée du solvant et la solidification de la polyoléfine sous forme de fibrilles, selon lequel on soumet à la détente brusque un mélange contenant une polyoléfine de poids moléculaire normal, le solvant et une polyoléfine à bas poids moléculaire greffée d'un monomère polaire.

- 3 -

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 mm 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 biphasique), 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 biphasique, il est souvent avantageux de faire subir une pré détente à un mélange constitué d'une phase liquide unique se trouvant à pression

plus élevée. La valeur à donner à cette pré détente 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.

5 Toutes les polyoléfines conviennent pour préparer le mélange liquide. On peut utiliser, par exemple, du polyéthylène de haute ou de basse 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
10 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
15 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
20 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 biphasique liquide aux conditions opératoires juste avant la détente brusque.

Parmi les solvants organiques pouvant être utilisés, on peut
25 citer les hydrocarbures aliphatiques 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 chlorofluorométhanes, le chlorure de méthylène, et le chlorure
30 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/cm^2 absolus, dans un intervalle de temps très court, inférieur de préférence à 1 seconde. Cette 5 détente est obtenue par passage au travers d'un orifice de préférence cylindrique dont le diamètre est compris 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 10 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.

15 Par polyoléfines de poids moléculaire normal, on entend désigner les polyoléfines, telles que définies plus haut, dont le poids moléculaire moyen en nombre (\bar{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.

20 Par polyoléfines à bas poids moléculaire, on entend désigner les polyoléfines, telles que définies plus haut, dont le poids moléculaire moyen en nombre (\bar{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 25 les cires cristallines de polyoléfines.

Le poids moléculaire moyen en nombre est défini par la relation

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$
 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 30 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

5 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

10 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

35 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

20 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

25 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

30 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 dicétyle, 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 5 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 10 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, 15 le greffage du monomère polaire entraîne généralement une dépolymérisation : dans ce cas, il n'est dès lors pas indispensable de mettre en œuvre 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 20 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 25 en rapport avec la préparation du mélange liquide soumis à la détente brusque ; il peut être effectué sur la polyoléfine fondu 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 30 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 précédent la détente brusque.

Le mode opératoire préféré consiste, pour des raisons pratiques, à incorporer directement la polyoléfine à bas poids moléculaire préalablement greffée, 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 obtenues selon le procédé décrit ci-dessus. De manière surprenante, ces fibrilles présentent une structure hétérogène. En effet, les filaments dont elles sont constituées ont une composition qui n'est pas la même à cœur et en surface. A cœur, 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.

- 10 -

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

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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'une polyamide modifiée par exemple par de l'épichlorhydrine ou une résine urée-formaldéhyde se révèle très avantageux.

30 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 :

- 5 - 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".

10 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) ;

- 15 - 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,

- 20 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 25 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 ayant une longueur moyenne d'environ 5 mm.

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

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 (\bar{M}_n)	13500	7000	1800
Proportion de polyéthylène greffé dans le mélange de polyéthylènes (% 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 :

- 10 - 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.

REVENDEICATIONS

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 et de solvant se trouvant dans des 5 conditions de pression et de température telles que la détente brusque 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 un polyoléfine de poids moléculaire normal, le solvant et une polyoléfine à bas poids 10 moléculaire greffée d'un monomère polaire.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine à 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 15 l'on met en oeuvre une polyoléfine à bas poids moléculaire dont le poids moléculaire moyen en nombre est inférieur à 8 000.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme polyoléfine à bas poids moléculaire une cire cristalline de polyéthylène ou de 20 polypropylène.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine à bas poids moléculaire greffée d'anhydride maléique.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, 25 caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine à bas poids moléculaire greffée dont la teneur en monomère polaire est comprise entre 0,1 et 5 % en poids.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un mélange liquide dans 30 lequel la quantité de polyoléfine à bas poids moléculaire greffée est comprise entre 5 et 40 % du poids total des polyoléfines présentes dans le mélange.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la polyoléfine de poids moléculaire normal n'est pas greffée d'un monomère polaire.

- 15 -

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une polyoléfine à bas poids moléculaire greffée fabriquée par malaxage de la polyoléfine, du monomère polaire et éventuellement d'un composé générateur de radicaux libres à 5 température supérieure au point de fusion de la polyoléfine à bas poids moléculaire.

10 - Fibrilles à base de polyoléfines caractérisées en ce qu'elles sont constituées à cœur principalement d'une polyoléfine de poids moléculaire normal et en surface principalement d'une polyoléfine à bas 10 poids moléculaire greffée d'un monomère polaire.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0019950

Numéro de la demande

EP 80 20 0389

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 1)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D, A	<u>BE - A - 824 531 (SOLVAY)</u> * Revendications 1,2; page 4, lignes 1-4 *	1,5	D 01 D 5/11

D, A	<u>BE - A - 847 491 (SOLVAY)</u> * Revendications 1,3,4,6,7 *	1,2,6, 7	

A	<u>FR - A - 2 246 661 (ANIC)</u> * Revendications 1-3; page 3, lignes 26-35 *	1,2,4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)

A	<u>FR - A - 2 223 406 (TORAY)</u> * Revendications 1,2 *	1,5	D 01 D 5/11 D 21 H 5/20

A	<u>FR - A - 2 176 843 (GULF RESEARCH)</u> * Revendication 1; page 16, lignes 1-16 *	1	

			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent
			A: arrière-plan technologique
			O: divulgation non-écrite
			P: document intercalaire
			T: théorie ou principe à la base de l'invention
			E: demande faisant interférence
			D: document cité dans la demande
			L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	23-06-1980	CATTOIRE	