



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300074

(13) B1

(51) Int Cl⁶ D 06 M 13/12, D 21 F 7/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	923965	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	17.02.92, PCT/GB92/00278
(22) Inng. dag	13.10.92	(85) Videreføringsdag	13.10.92
(24) Løpedag	17.02.92	(30) Prioritet	18.02.91, GB, 9103340
(41) Alm. tilgj.	04.12.92		03.06.91, GB, 9111862
(45) Meddelt dato	01.04.97		

(73) Patenthaver	Albany International Corp, P.O. Box 1907, Albany, NY 12201, US
(72) Oppfinner	Robert Bernard Davis, Framingham, MA, US Charles Edwin Kramer, Walpole, MA, US John Philip Rooney Jr., Kalamazoo, MI, US Chunghi Hong Park, Sharon, MA, US Dana Burton Eagles, Sherborn, MA, US Joseph Gerald O'Connor, Hopedale, MA, US Chian-Hsiang Lin, Lexington, MA, US Kathleen Anne Tabis, Warwick, RI, US Maryann Cully Kenney, Foxboro, MA, US Jeffrey Allan Emond, South Windsor, CT, US
(74) Fullmektig	J.K. Thorsens Patentbureau AS, 0134 OSLO

(54) Benevnelse **Papirmaskinduk**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører papirmaskinduk og har særlig forbindelse med papirmaskinduk egnet for bruk i seksjonene for tildannelse, pressing og tørking i en papirmaskin og omfatter monofilament og/eller stapelfibre hvori monofilamentet eller stapelfiberen omfatter et polyamidmaterial som er blitt underkastet en behandling med en vandig løsning av aldehyd i nærvær av en katalysator for å bevirke delvis tverrbinding av polyamid til å gi et gelinnhold deri i området 0,1-75 %.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører papirmaskinduk og har særlig sammenheng med papirmaskinduk egnet for bruk i seksjonene for tildanning, pressing og tørking i en papirmaskin.

5

I papirmaskiner avsettes en slurry av papirfremstillingsbestanddeler, omtalt som "massesammensetning", på en duk eller "vire" og en flytende bestanddel av massesammensetningen trekkes eller ekstraheres gjennom duken eller viren for å frembringe et selvsammenhengende ark. Dette selvsammenhengende ark blir så ført til en seksjon for pressing og tørking i papirmaskinen. I presseseksjonen av maskinen transporteres papirarket ved hjelp av en duk til et par valser hvor duken og papirarket føres mellom gapet av valsene for å avvanne og tørke papirarket. Etter å ha forlatt presseseksjonen av maskinen føres papirarket så til en tørkeseksjon av maskinen hvor det tørkes ved en forhøyet temperatur. Papirmaskinduken i tørkeseksjonen av maskinen sammen med dens papirark underkastes en forhøyet temperatur i et aggressivt kjemisk miljø. Papirmaskinduk anvendt innen papirindustrien har tradisjonelt vært tildannet fra en rekke forskjellige materialer og konstant forskning foregår for å forbedre yteevnen av slike materialer. Selve papirarket inneholder alle typer av kjemiske bestanddeler og vil samtidig bli utsatt for en forhøyet temperatur for å fremme avvanning og tørking. Det følger derfor at papirmaskinduken både i presseseksjonen og i tørkeseksjonen utsettes for et aggressivt mekanisk miljø mens den samtidig angripes av aggressive kjemikalier ved forhøyede temperaturer.

30

Mange materialer er blitt foreslått for bruk i papirmaskinduk, men ett av de materialer som i det minste danner en del av de fleste papirmaskinduker er polyamid. Polyamider, særlig polyamid 6 og polyamid 6,6 er gjennom årene funnet å gi konsistente reproduerbare resultater med rimelig bruksbestandighet.

35

Etter som papirfremstillingsprosessen utvikles, er det en tendens mot mye høyere maskinhastigheter sammen med høyere temperaturer og økende bruk av kjemikalier. Dette endrede miljø har resultert i en stadig reduksjon av den effektive levetid for tradisjonelle materialer anvendt i nåværende papirmaskinduk.

Betraktelig forskning er blitt gjennomført med hensyn til måtene for å forbedre eksisterende materialer og for fremstilling av nye materialer egnet for bruk i disse mer krevende miljøer. Mange nye materialer foreligger nå på markedet i et forsøk på å håndtere dette generelle problem, men i mellomtiden er det også gjort forsøk på å gjennomføre behandling av eksisterende materialer for å forbedre deres egnethet. Mange forslag er fremsatt for å forbedre de mekaniske, termiske og kjemiske egenskaper av polyamider og blant disse er det generelle prinsipp med tverrbinding. Tverrbinding av polyamidmaterialer er vel kjent, men en av de uønskede egenskaper av et høyt tverrbundet polyamidmaterial er at det blir sprøtt. Ved bruk i form av en stapelfiber i fremstillingen av et vattlag for en papirmaskinduk vil høyt tverrbundede polyamidmaterialer ha tendens til å fibrillere og gå i stykker under de gjentatte belastninger i presseseksjonen av papirmaskinen med det resultat at dukens levetid er forholdsvis kort.

US-PS 2.425.334 omhandler en fremgangsmåte for å modifisere egenskapene av syntetiske lineære polyamidgjenstander i form av filamenter, fiberbunter, garn og lignende som ikke er blitt kaldtrukket for å gjøre gjenstanden ute av stand til å bli kaldtrukket med mer enn omtrent 75 % av deres opprinnelige lengde, idet prosessen omfatter impregnering av den formede utrukkede polyamidgjenstand i form av filamenter, fiberbunter, garn og lignende med en vandig løsning med en pH ikke over 3 og hvori det er oppløst minst 20 vekt% formaldehyd, en katalysator valgt fra gruppen bestående av syrer med en ioniseringskonstant på minst $1,0 \times 10^{-2}$ ved 25°C og vann-oppløselige ammonium-, amin- og metallsalter av ammonium og

amin, overflatevæsken som kleber til gjenstanden fjernes for å forhindre forringelse ved etterfølgende varmebehandling og deretter varmebehandles den impregnerte gjenstand ved en temperatur på 100° til 150°C.

5

En slik prosess resulterer i garn, fiberbunter, filamenter og fibre med økt varmestabilitet, mykningspunkt, reseptivitet for fargestoffer og samtidig forbedret motstand mot utmatning. Videre har slike materialer tendens til å være mindre løselige i organiske væsker som normalt ville oppløse det ubehandlede polyamid. Slike materialer er ikke tilfredsstillende kandidater for papirmaskinduk, ettersom de fremviser egenskapene med økt stivhet og følgelig sprøhet.

10

15

Det er i den foreliggende sammenheng imidlertid funnet at ved å styre graden av tverrbinding kan det fremstilles materialer som fremviser overlegne egenskaper med bestandighet og som ikke er utsatt for brudd eller fibrillering under bruk.

20

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således en papirmaskinduk omfattende monofilament og/eller stapelfibre av polyamid, som er kjennetegnet ved at monofilamentet eller stapelfibrene omfatter et polyamidmaterial som er blitt underkastet en behandling med en vandig oppløsning av forbindelser valgt fra gruppen bestående av:

25

- i) formaldehyd i en blanding med metallsalter,
- ii) dialdehyder og blandinger av disse med formaldehyd,
- (iii) polyoksymetylenforbindelser og polymere acetaler fremstilt fra formaldehyd og polyoler, og
- 30 (iv) formaldehydderivater slik som lineære sluttbehandlingsmidler som ureaformaldehyd, karbamater (f.eks. 2-metoksyetylkarbamat og hydroksymetyllert isopropylkarbamat), cykliske ureaderivater (f.eks. dihydroksy-4,5-dihydroksyetylenurea), og aminotriaziner (f.eks. N-metylolerte melaminer),

35

idet behandlingen foregår i nærvær av en katalysator for å bevirke delvis tverrbinding av polyamidet til å gi et gelinnhold derav i området 0,1 til 75 % ledsaget av en

reduksjon av krystallinitet i området 1 til 25 % sammenlignet med det ikke-tverrbundne material.

5 Ved et spesielt aspekt av oppfinnelsen kan gelinnholdet være i området 10 % til 65 %, typisk 20 % til 55 %. Mekaniske, kjemiske og termiske egenskaper av slik papirmaskinduk fremstilt slik blir derfor vesentlig forbedret og dukens bestandighet forlenges således.

10 Typiske katalysatorer som kan anvendes i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er ammonium-, amin- eller metallsalter av ammonium eller amin, og blandinger av metallsalter med syrer. Slike katalysatorer anvendt ved oppfinnelsen inkluderer kaliumhydrogensulfat, kaliumklorid, kaliumjodid, 15 kaliumbromid, aluminiumsulfat, kalsiumklorid, magnesiumklorid, ammoniumsulfid, ammoniumsulfamat, ammoniumbisulfitt og ammoniumnitrat. En andel av organisk eller uorganisk syre som maursyre, oksalsyre, sitronsyre, fosforsyre og fosforsyrling er funnet å forbedre resultatene.

20 Aldehydet er foretrukket tilstede i behandlingsløsningen i en mengde på 5 - 30 vekt% og typisk 10 - 20 vekt%. Katalysatorene kan være tilstede i en mengde på 1 - 5 vekt%.

Aldehydene anvendt ved oppfinnelsen inkluderer:

- 25 (i) Formaldehyd i en blanding med metallsalter (f.eks. $MgCl_2$ med flerverdige organiske syrer (f.eks. sitronsyre)).
(ii) Aldehyder og dialdehyder (f.eks. glyoksal) og blandinger av disse med formaldehyd.

30 Andre forbindelser, slik som:

- (iii) Polyoksymetylenforbindelser og polymere acetaler fremstilt fra formaldehyd og polyoler, og
(iv) Formaldehydderivativer som
35 - lineære sluttbehandlingsmidler som ureaformaldehyd, karbamater (f.eks. 2-metoksyetylkarbamat og hydroksymetylert isopropylkarbamat),
- cykliske ureaderivater (f.eks. dihydroksy-4,5-dihydroksyetylenurea),

- aminotriaziner (f.eks. N-metylolerte melaminer),
kan også anvendes.

5 Det vandige aldehyd sammen med katalysatoren påføres
foretrukket fibrene ved eller over glasstemperaturen derav.
Det er funnet at ved å styre tverrbindingen for å frembringe
et gelinnhold i det angitte området, fremstilles et nettverk
av tverrbindinger inne i hele strukturen. Det tenkes at dette
10 tverrbundne nettverk i strukturen gjerne vil være "elastisk"
ved at det har evnen til å absorbere kinetisk energi og
fordele denne energi gjennom disse elastiske bindinger uten å
bevirke brudd på molekyllene ved brudd på kovalente bindinger.
De tverrbundne materialer vil gjerne motstå skade fra defor-
masjon som skyldes nærvær av nettverket av molekyllkjeder og
15 forbedrer de mekaniske egenskaper.

Oppfinnelsen er funnet å være spesielt fordelaktig ved
behandling av polyamid 6 og polyamid 6,6-materialer og også
polyamider 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 6,8, 6,9, 6,10,
20 6,12, 12,12 Qiana (polyamid avledet fra bis-para-amino-
cykloheksylmetan og dodekansyre), polyamid 6,6T (polyamid
fremstilt ved å kondensere ϵ -kapolaktam med heksametylen-
diamin med tereftalsyre): Nomex, Trogamid T (handelsbetegnelse
for Dynamit Nobel for polyamid av dimetyltereftalat og
25 trimetylheksametylendiamin), slagstyrkemodifiserte polyamider
(f.eks. Grilon A28NX, A28NY og A28NZ, eller Capron fra
Allied), Pebax (polyeterblokkpolyamider) (handelsbetegnelse
for Rilsan), og forlikeliggjorte blandinger av polyamid slik
som blandinger med polyetylen, polypropylen og polyfenylen-
30 oksyd.

Papirmaskinduk i samsvar med den foreliggende oppfinnelse er
blitt funnet å være særlig nyttig i presseseksjonen av en
papirmaskin. Innføringen av teknikken med impulstørking har
35 frembragt et krav for forbedret temperaturmotstand. Et slikt
krav er blitt funnet å bli tilfredsstilt ved papirmaskinduken
i samsvar med oppfinnelsen.

Det følger en beskrivelse med eksempler, og med henvisning til de vedføyde tegninger, vedrørende fremgangsmåter for utførelse av oppfinnelsen:

5 I tegningene er:

Fig. 1 et SEM (skanning-elektronmikroskop) mikrografi av en standard tidligere kjent polyamid 6,6-fiber etter en million sammentrykninger.

10 Fig. 2 et SEM-mikrografi av en polyamid 6,6-fiber i samsvar med den foreliggende oppfinnelse etter å ha vært utsatt for samme behandling som fiberen i fig. 1.

Fig. 3 en SEM-mikrografi av en prøve av fiberen i fig. 1 etter behandling i en oppvarmet platepresse.

15 Fig. 4 et SEM-mikrografi av en prøve av fiberen i fig. 2 etter å ha vært utsatt for den samme behandling som fiberen i fig. 3.

EKSEMPEL 1

20 En behandlingsløsning ble fremstilt omfattende 5536 g avionisert vann hvortil det ble tilsatt 2736 g formaldehyd som en 37 % vandig løsning, 76 g kaliumklorid og 42 g oksalsyre. pH ble kontrollert og opprettholdt under 3.

25 Prøver av polyamid 6,6 15 dpf stapelfibre som kan fåes i handelen fra Du Pont og er fremstilt fra Zytel-harpiks ble rensed ved behandling med varmt vann inneholdende 80 g tetra-natriumpyrofosfat og 32 ml Triton X-100 som er et ikke-ionisk overflateaktivt middel fra Rohm Haas, pr. 32 liter. Den initiale temperatur var omtrent 40°C og denne ble brakt til en 30 utgangstemperatur på 55°C ved å sirkulere damp i en kappe omkring kjelen. Omtrent 1600 g kommersielle PA 6,6-fibre ble så tilsatt kjelen og ble opprettholdt ved en temperatur i området 53-55°C i en periode på 30 minutter. Ved slutten av 35 renseperioden ble fibreene skylt med kaldt vannledningsvann tre ganger og fikk renne av etter hver skyllesyklus. Etter skyllingen var ikke noe skum tilstede i kjelen. Prøven ble så presset og tørket i en periode på omtrent 24 timer under romtemperaturbetingelser.

Behandlingsløsningen ble så anbrakt i en beholder og bragt til den ønskede temperatur på 65°C, 80°C eller 95°C. En rensset fiberprøve (140 g) ble så anbrakt i beholderen og den ønskede temperatur ble opprettholdt under hele fiberneddyknings-
5 perioden. Ved slutten av den angitte tidsperiode ble fiberen fjernet og anbrakt i et velventilert avtrekk i flere timer. Deretter ble fiberen overført til en ovn med tvungen luftstrøm ved en temperatur 45°C i 3 timer. Fiberen ble så fjernet og temperaturen i ovnen innstilt til 145°C hvorefter fiberen ble
10 returnert til ovnen i en 15 minutters periode. Etter ovnsbehandlingen ved høy temperatur ble fiberen så rensset i vannledningsvann inntil rensevannet hadde en pH på minst 5. Fiberen ble så tørket i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 45°C i tre timer.

15 En testduk ble fremstilt med fibre behandlet som i det foregående sammen med en rensset kontrollprøve for sammenlikning. Prøvene ble tildannet til en karded vatt og anbrakt som det øvre lag på en nålet duk, og den resulterende duk ble
20 så kjørt i en våt omgivelse på en forsøkspresse for å underkaste materialet for gjentatte sykluser gjennom gapet i en forsøkspresse. Etter en million sammentrykninger ble duken fjernet fra pressen og de enkelte prøver ble undersøkt under et optisk mikroskop. Dukprøvene ble så generelt sammenliknet
25 ved inspeksjon med en "gradering" på en skala fra 1 til 5 for utseende basert på nedflating og fibrillering. En gradering på én indikerer ingen vesentlig endring mens en gradering på 5 viser fibre som er blitt utstrakt nedflatet og fibrillert og ikke har noen som helst resterende elastisitet.

30 Resultatene var ytterst interessante ved at prøve 3 i tabell 1 av PA 6,6 behandlet som i det foregående hadde en gradering på 2,5, mens den rensede kontroll hadde en gradering på 3,8. En graderingsforskjell på 0,5 er ansett som signifikant. Graderingen på 2,5 etter en million sammentrykninger var ett av de
35 mest enestående resultater som noensinne er frembrakt ved denne type test.

Det kan ved å sammenligne figurene 1 og 2 sees at de ubehandlede polyamid 6,6-fibre var vesentlig nedflatet mens de tverrbundne fibre bibeholdt det meste av deres opprinnelige form og struktur.

5

Ved en ytterligere test ble fiberprøver av ubehandlet polyamid 6,6 og tverrbundet polyamid 6,6 i samsvar med den foreliggende oppfinnelse hver behandlet ved å bli utsatt for press i en platepresse ved en temperatur på 204°C og et trykk på 56 kg/cm² i en periode på fem sekunder. Virkningen av denne behandling på hver prøve kan sees i fig. 3 henholdsvis 4, dvs. at den standard ubehandlede prøve er vesentlig nedflatet og fusjonert, mens prøven i samsvar med det foreliggende eksempel er lite påvirket.

15

Den vedføyde tabell illustrerer de termiske egenskaper og gelinnhold av fibre behandlet på forskjellige måter i samsvar med den foreliggende oppfinnelse:

20

Tabell 1

Termiske egenskaper og gelinnhold av 15 denier pr. filament (dpf) polyamid.

25

30

Prøve-identifisering	Krystallinsk omdannelses-temperatur (°C)		ΔH(J/g)		Gelinnhold (%)
	1. oppvarming	2. oppvarming	1. oppv.	2. oppv.	
Som mottatt	257,9	235,1 259,8	79,8	69,1	0,0
Renset kontroll	259,3	237,1 259,1	86,7	68,5	0,0
1	255,8	250,8 258,9	76,6	67,6	0,3
2	233,8 249,3 252,1	242,3 (bred topp)	75,1	52,1	32,2
3	227,1 236,5 243,1	217,4 (bred topp)	63,9	36,7	62,0
4	221,8	(bred topp)	54,5	-	67,1
5	229,3	(bred topp)	61,3	-	74,9

35

Det kan fra det foregående sees at etter som reaksjonstemperaturen økes, nedsettes og utvides den krystallinske omdannelsestemperatur og den opprinnelige karakter av fiberen endres dramatisk. Krystalliniteten av fiberen

nedsettes. Gelinnholdet av fibrene i samsvar med den foreliggende oppfinnelse økes, og en optimal fiber for bruk ved presseanvendelser vil ha en krystallinsk omdannelses-temperatur i området 220 - 245°C ved oppvarming med en bred, udefinert omdannelsestopp for den andre oppvarming. Et gelinnhold i området 1 % til 75 % er blitt funnet å gi utmerkede resultater. Dette resulterer i en reduksjon av krystalliniteten med 1 % til 25 %.

Fibrene behandlet i samsvar med den foreliggende oppfinnelse viser også forbedret kjemisk motstand. Fiberprøver ble neddykket i en 35 % vekt/vekt hydrogenperoksydløsning bufret til pH 2 ved 60°C i 24 timer. Strekkstyrken på våt fiber ble målt før og etter eksponeringen og prosent opprettholdt strekkstyrke ble bestemt.

Tre tverrbundne prøver av fibre som behandlet i det foregående ble underkastet behandlingstider og temperaturer som angitt i den følgende tabell II. Prøvene ble også testet på en forsøkspresse og resultatene er også vist i tabell II.

Tabell II

Prøve-identifisering	Behandlingsbetingelser	Gelinnhold (%)	Forsøks- presse- gradering	Strekkstyrke bibeholdt etter ekspone- ring for H ₂ O
Som mottatt	-	0,0	3,8	38
1	60°C/20 min	0,3	4,3	82
2	80°C/30 min	32	2,8	85
3	95°C/2timer	64	2,5	83

Selv om den kjemiske motstand av alle behandlede prøver viser forbedring, viser prøven med lavere gelinnhold dårlig mekanisk bestandighet i forsøkspressen, som indikert med en gradering på 4,3.

EKSEMPEL 2

Fibre ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1 med unntagelse av at mengden av 37 % formaldehydløsning som ble anvendt var 684 g i totalt 8390 g behandlingsløsning. I ett tilfelle ble fibre behandlet ved 95°C i 30 minutter og hadde etter testing på forsøkspressen en gradering på 2,5. En annen fibervatt ble fremstilt ved behandling ved 95°C i to timer og hadde etter testing på en forsøkspresse en gradering på 2,5.

EKSEMPEL 3

En behandlingsløsning ble fremstilt omfattende 69,6 vekt% vann hvortil det ble tilsatt 25 vekt% dimetyloldihydroksyetylenurea (DMDHEU) som kan fås fra American Cyanamid som en 44 % vandig løsning, 5 vekt% magnesiumklorid og 0,4 vekt% Witconate 60T overflateaktivt middel som kan fås fra Witco. pH ble innstilt til 3.

Polyamid 6,6 15 dpf fiber som kan fåes i handelen fra Du Pont fremstilt fra Zytel-harpiks ble rensert som angitt i detalj i eksempel 1. Behandlingsløsningen fremstilt i det foregående ble så anbrakt i en beholder og brakt til den ønskede temperatur på 85°C. Den rensede fiberprøve ble så anbrakt i beholderen og den ønskede temperatur ble opprettholdt under hele fiberseddykningsperioden. Etter 30 min. ble overskudd av oppløsning presset ut og fibre ble anbrakt i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 70°C i 30 minutter. Fibrene ble så tatt ut og temperaturen i ovnen innstilt til 160°C hvorefter fibre ble returnert til ovnen i en 5 min. periode. Etter ovnsbehandlingen ved høy temperatur ble fibre så rensert i varmt vannledningsvann, og fibre ble så tørket i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 45°C i tre timer. Gelinholdet for fiberprøven behandlet i dette eksempel var 39,4 %.

En testduk ble fremstilt med disse behandlede fibre som beskrevet i eksempel 1. Etter 970.000 sammentrykninger ble duken tatt ut og prøven ble gradert som beskrevet i

eksempel 1. Graderingen for behandlede fibre i dette eksempel var 3,3 sammenlignet med 3,8 for ubehandlet kontrollmaterial.

5 **EKSEMPEL 4**

Fibre ble fremstilt på samme måte som i eksempel 3, med unntagelse at pH ble innstilt til 1,3. I dette eksempel ble fibre behandlet ved 65°C i 30 minutter. Gelinholdet av fibre fra denne behandling var 28,3 %. Forsøks-
10 pressegradering var 3,3 for de behandlede fibre sammenlignet med 3,8 for det ubehandlede kontrollmaterial.

EKSEMPEL 5

En behandlingsløsning ble fremstilt omfattende 69,6 vekt% vann hvortil det ble tilsatt 25 vekt% Aerotex 900 tilgjengelig fra American Cyanamid som en 44 % vandig løsning av DMDHEU tilgjengelig fra American Cyanamid, 5 vekt% magnesiumklorid og 0,4 vekt% Witconate 60T overflateaktivt middel som kan fåes fra Witco. pH ble innstilt til 3,5.

20 Polyamid 6,6 15 dpf fibre som kan fåes i handelen fra Du Pont fremstilt fra Zytel ble rensert som detaljert angitt i eksempel 1. Behandlingsløsningen fremstilt i det foregående ble så anbrakt i en beholder og brakt til den
25 ønskede temperatur på 65°C. Den rensede fiberprøve ble så anbrakt i beholderen og den ønskede temperatur ble opprettholdt i hele fiberneddykningsperioden. Ved slutten av 30 minutter ble overskuddsoppløsning presset fra og fibre ble anbrakt i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 70°C i
30 30 minutter. Fibrene ble så fjernet og temperaturen i ovnen innstilt til 160°C hvorefter fibre ble returnert til ovnen i en fem minutters periode. Etter ovnsbehandlingen ved høy temperatur ble fibre rensert i varmt vannledningsvann. Fibrene ble så tørket i en ovn med
35 tvungen luftsirkulasjon ved 45°C i tre timer. Gelinholdet for fibre behandlet i dette eksempel var 22,6 %. Forsøks-
pressegraderingen var 3,0 for de behandlede fibre sammenlignet med 3,8 for det ubehandlede kontrollmaterial.

EKSEMPEL 6

Polyamid 6,6 15 dpf fiber fra Du Pont fremstilt fra Zytel-harpiks ble fremstilt på samme måte som i eksempel 5, med unntagelse av at behandlingen ble foretatt ved 82°C i 15 minutter. Gelinholdet av fibre fra denne behandling var 10,8 %. Forsøkspressegradering var 3,0 for den behandlede fiber sammenlignet med 3,8 for det ubehandlede kontrollmaterial.

EKSEMPEL 7

Fibre ble fremstilt på samme måte som i eksempel 1 med unntagelse av at fibertypen var Grilon TN12R polyamid 6 15 dpf fiber som kan fåes i handelen fra Grilon. Gelinholdet av fiberen fra denne behandling var 38 %. En testduk ble fremstilt med disse behandlede fibre som beskrevet i eksempel 1. Etter 970.000 kompresjoner ble duken fjernet og prøven ble gradert som beskrevet i eksempel 1. Graderingen for behandlede fibre i dette eksempel var 3,0 sammenlignet med 3,5 for ubehandlet kontrollmaterial.

EKSEMPEL 8

En behandlingsløsning ble fremstilt inneholdende 5536 g avionisert vann hvortil det ble tilsatt 2736 g formaldehyd som en 37 % vandig løsning, 76 g kaliumklorid, 42 g oksalsyre, 84 g Witconol 60T anionisk overflateaktivt middel som kan fåes fra Witco. pH ble innstilt til 2,3.

Prøver av polyamid 6,6 med 6 dpf som kan fåes fra Du Pont fremstilt fra Zytel-harpiks ble renset ved behandling med varmt vann inneholdende 80 g tetra-natriumpyrofosfat og 32 ml Triton X-100 pr. 32 liter. Den initiale temperatur var omtrent 40°C og denne ble brakt til en utgangstemperatur på 55°C ved å sirkulere damp i en kappe omkring kjelen. Omtrent 1600 g PA 6,6 av 6 dpf fibre ble så tilsatt til kjelen og ble opprettholdt ved en temperatur i området 53 - 55°C i en periode på 30 minutter. Ved slutten av rensesperioden ble fibre skylt med kaldt vannledningsvann tre ganger og fikk renne av under hver rensesyklus. Etter

skyllingen var ikke noe skum tilstede i kjelen. Prøven ble så presset og tørket over en periode på omtrent 24 timer under romtemperaturbetingelser.

5 Behandlingsløsningen fremstilt i det foregående ble så anbrakt i en beholder og brakt til den ønskede temperatur på 80°C. En rensset PA 6,6 fiberprøve med 6 dpf (560 g) ble så anbrakt i beholderen og den ønskede temperatur ble opprettholdt under hele fiberneddykningsperioden. Fibrene ble så overført til en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 10 en temperatur på 45°C i tre timer. Fibrene ble så tatt ut og temperaturen i ovnen innstilt til 145°C hvorefter fibrene ble returnert til ovnen i en 15 minutter periode. Etter ovnsbehandlingen ved høy temperatur ble fibrene skylt 15 i vannledningsvann inntil skyllevannet hadde en pH på minst 5. Fibrene ble så tørket i en ovn med tvungen luftsirkulasjon ved 45°C i tre timer. Gelinholdet av fibrene fremstilt i dette eksempel var 32,0 %.

20 Prøven av PA 6,6 behandlet i det foregående hadde en forsøkspressegradering på 3,0 mens kontrollen hadde en gradering på 3,8 etter 970.000 sammentrykningssykluser på forsøkspressen.

25 **EKSEMPEL 9**

Prøver av BASF Ultramid T polyamid 6,6 T med 15 dpf som kan fåes i handelen fra BASF under handelsbetegnelsen Ultramid T ble fremstilt på en smelteekstruder med pilotmålestokk. Multifilamentet ble kruset, kuttet til stapellengde og 30 revet opp på en laboratoriekarde. Denne fiber ble rensset som beskrevet i eksempel 1.

Fibren ble behandlet på samme måte som i eksempel 8 med unntagelse av at behandlingstemperaturen var 95°C i 30 35 minutter.

En dukprøve ble fremstilt for bedømmelse i forsøkspressen som beskrevet i eksempel 1. Prøven av PA 6,6 T behandlet i

det foregående hadde en gradering på 2,3 mens den ubehand-
lede kontroll PA 6,6 T hadde en gradering på 5,0 etter
970.000 sammentrykningssykluser på forsøkspressen.

5

10

PATENTKRAV

1. Papirmaskinduk omfattende monofilament og/eller
stapelfibre av polyamid,
k a r a k t e r i s e r t v e d at monofilamentet
eller stapelfibrene omfatter et polyamidmaterial som er
blitt underkastet en behandling med en vandig oppløsning
av forbindelser valgt fra gruppen bestående av:

15

- i) formaldehyd i en blanding med metallsalter,
- ii) dialdehyder og blandinger av disse med formaldehyd,
- (iii) polyoksymetylenforbindelser og polymere acetaler
fremstilt fra formaldehyd og polyoler, og
- (iv) formaldehydderivater slik som lineære sluttbehand-
lingsmidler som ureaformaldehyd, karbamater (f.eks.
2-metoksyetylkarbamat og hydroksymetylert isopro-
pylkarbamat), cykliske ureaderivater (f.eks.
dihydroksy-4,5-dihydroksyetylenurea), og amino-
triaziner (f.eks. N-metylolerte melaminer),

20

25

idet behandlingen foregår i nærvær av en katalysator for
å bevirke delvis tverrbinding av polyamidet til å gi et
gelinnhold derav i området 0,1 til 75 % ledsaget av en
reduksjon av krystallinitet i området 1 til 25 % sam-
menlignet med det ikke-tverrbundne material.

30

35

2. Papirmaskinduk som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det delvis tverr-
bundne polyamid har et gelinnhold i området 10 til 65 %.

3. Papirmaskinduk som angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at tverrbindingen er
gjennomført i en grad slik at gelinnholdet er i området
20 til 55 %.

5

4. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren er
valgt fra ammonium-, amin- eller metallsalter av
10 ammonium og amin og blandinger av slike metallsalter med
syrer.

5. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatorene er
valgt fra kaliumhydrogensulfat, kaliumklorid, kalium-
jodid, kaliumbromid, aluminiumsulfat, kalsiumklorid,
magnesiumklorid, ammoniumsulfid, ammoniumsulfamat,
20 ammoniumbisulfitt og ammoniumnitrat.

20

6. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren
inkluderer en andel av organisk eller uorganisk syre.

25

7. Papirmaskinduk som angitt i krav 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske
eller uorganiske syre er valgt fra maursyre, oksalsyre,
sitronsyre, fosforsyre og fosforsyrling.

30

8. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsfor-
bindelsen er tilstede i behandlingsløsningen i en mengde
35 på 5 - 30 vekt%.

9. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de
foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsforbindelsen er tilstede i behandlingsløsningen i en mengde på 10 - 20 vekt%.

5 10. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at katalysatoren er tilstede i behandlingsløsningen i en mengde på 1 - 5 vekt%.

10 11. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsforbindelsen er valgt fra formaldehyd og dialdehyder.

15 12. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av kravene 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsforbindelsen er valgt fra en eller flere polyoksymetylenforbindelser og polymere acetaler fremstilt fra
20 formaldehyd og polyoler.

25 13. Papirmaskinduk som angitt i ett eller flere av kravene 1-10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsforbindelsen er valgt fra ureaformaldehyd, karbamater, cykliske ureaderivater og aminotriaziner.

30 14. Papirmaskinduk som angitt i et eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingsforbindelsen sammen med en katalysator er påført fibrene ved eller over glasstemperaturen for fibre.

300074

1 / 2

FIG. 1 STANDARD POLYAMID 6,6



FIG. 2 TVERRBUNDET FIBER



300074

2 / 2

FIG. 3 STANDARD POLYAMID 6,6

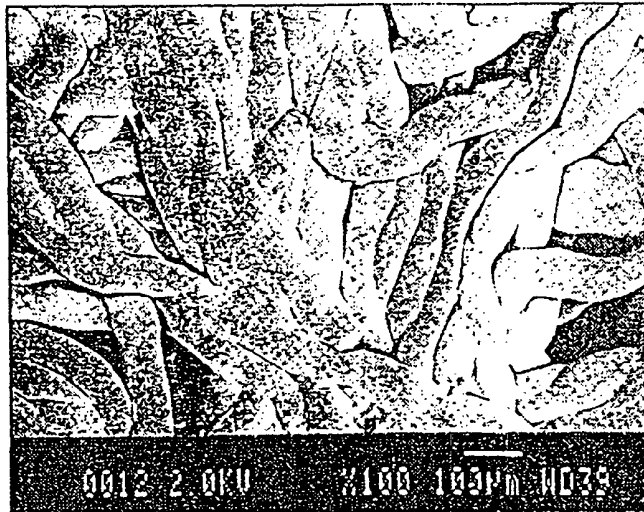


FIG. 4 TVERRBUNDET FIBER

