



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147798 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 0290/81

(22) Indleveringsdag: 22 jan 1981

(24) Løbedag: 28 jan 1977

(41) Alm. tilgængelig: 22 jan 1981

(44) Fremlagt: 10 dec 1984

(86) International ansøgning nr.: --

(62) Stamansøgning nr.: 0367/77

(30) Prioritet: 28 jan 1976 US 653188      07 sep 1976 US 721133

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>: C 08 L 33/26

C 08 L 61/22

D 01 F 11/06

// D 21 H 5/20

(71) Ansøger: \*HERCULES INCORPORATED; Wilmington, US.

(72) Opfinder: Terence William \*Rave; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) **Blanding af kationiske og anioniske vandopløselige, nitrogenholdige polymerer og anvendelse af samme til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre**

DK 147798 B

Opfindelsen angår en blanding af kationiske og anioniske vandopløselige, nitrogenholdige polymerer, hvor den kationiske polymer er reaktionsproduktet af epichlorhydrin og aminopolyamidet hidrørende fra adipinsyre og diethylentriamin, og den anioniske polymer er reaktionsproduktet mellem glyoxal og det ved copolymerisation af acrylamid og acrylsyre fremstillede polyacrylamid.

I de senere år er der blevet gjort en betydelig indsats for at udvikle fibrøse polyolefinpulpmaterialer med hydrofile egenskaber. En sådan fremgangsmåde, som er udviklet med henblik på at tilvejebringe hydrofile egenskaber, er den i beskrivelsen til USA patent nr. 3.743.570 beskrevet. Ifølge dette patentskrift behandles polyolefinfibre med stort overfladeareal med et hydrofilt kolloidt polymert tilsætningsstof sammensat af en kationisk polymer, såsom melamin-formaldehyd, og en anionisk polymer, såsom carboxymethylcellulose. En anden fremgangsmåde, som er udviklet med henblik på fremstilling af hydrofile polyolefinpulpmasser, er en fremgangsmåde, som omfatter flashspinding (eng.: spurning) af en blanding af polyolefinen og et tilsætningsstof, såsom et hydrofilt ler eller en hydrofil polymer, f.eks. polyvinylalkohol. Den ved disse fremstillinger anvendte flashspindingsproces er en proces, hvorved polyolefinen og det hydrofile tilsætningsstof dispergeres i en væske, som ikke er et opløsningsmiddel for nogen af komponenterne ved deres normale kogepunkter, den fremkomne dispersion opvarmes ved hyperatmosfærisk tryk til opløsning af polymeren og opløsningsmiddelopløseligt tilsætningsstof, og hvorefter den fremkomne sammensætning udtømmes i en zone med reduceret temperatur og tryk, sædvanligvis atmosfæretryk, hvorved fiberproduktet dannes.

En væsentlig mangel ved disse hydrofile polyolefinpulpmasser har været, at efter blanding med træpulp har de resulterende papirprodukter udvist betydelig mindre styrke end papir fremstillet af træpulp alene. En vis forbedring af styrken af papir fremstillet af blandinger af polyolefinpulpmasser og træpulp er imidlertid blevet opnået ved at bibringe polyolefinpulpen anionisk karakter. Fra tysk offentliggørelseskrift nr. 2.413.922 kendes således en fremgangsmåde til fremstilling af anioniske pulpmasser ved flashspinding af blandinger af polyolefiner og copolymerer af olefinforbindelser og maleinsyreanhydrid eller acryl- eller methacrylsyre. Blandinger af disse pulpmasser med træpulp har tilvejebragt papir med bedre trækstyrke end papir fremstillet uden polymerkomponenten.

Fra beskrivelsen til USA patent nr. 3.816.556 kendes endvidere blandinger af kationiske og anioniske polymerer, i hvilke blandinger den kationiske polymer er et epichlorhydrin-reaktionsprodukt af aminopolyamidet hidrørende fra omsætning af adipinsyre og diethylentriamin, og den anioniske polymer er et glyoxal-reaktionsprodukt af det ved copolymerisation af acrylamid og acrylsyre fremstillede polyacrylamid. Blandinger, i hvilke forholdet mellem kationisk polymer og anionisk polymer ligger i området fra 1:1 til 4:1, d.v.s. blandinger, i hvilke den kationiske polymer forekommer i jævnbyrdig eller dominerende mængde i forhold til den anioniske polymer, angives i patentskriftet at forøge styrken af papir fremstillet af træpulp.

Det har med nærværende opfindelse imidlertid nu overraskende vist sig, at det i forhold til de fra USA patentskriftet kendte blandinger er muligt at tilvejebringe blandinger, som anvendt i papirprodukter bibringer papiret bedre styrkeegenskaber.

Dette opnås ved, at blandinger ifølge opfindelsen med de i indledningen til krav 1 angivne karakteristika er ejendommelig ved, at vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer i blandingen ligger i området fra 1:3 til 1:7.

Opfindelsen angår også en anvendelse af ovennævnte blanding til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre, hvilken anvendelse er ejendommelig ved, at et flashspundet, fibrøst polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet bringes i intim kontakt med en fortyndet, vandig suspension eller opløsning af blandingen.

De ved denne anvendelse fremstillede polyolefinfibre kan anvendes som syntetisk pulp, der blandet med træpulpfibre ved sædvanlig papirfremstillingsteknik kan oparbejdes til papirprodukter med forbedret hvidhed, uigennemsigtighed, glathed og trykbarhed samt med lavere arkvægte i sammenligning med sædvanligt fyldt eller ufyldt papir. I forhold til papir fremstillet med indhold af hidtil kendte (f.eks. fra førnævnte tyske offentliggørelsesskrift nr. 2.413.922), syntetiske polyolefinfibre tilvejebringes der med polyolefinfibre fremstillet ved anvendelse af blandingen ifølge opfindelsen papir med bedre styrkeegenskaber, og under papirfremstillingsprocessen er tilstedeværelsen af særlige vandopløselige tilsætningsstoffer, såsom stivelse, ikke påkrævet.

En udførelsesform for anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polyethylen.

En anden udførelsesform for anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polypropylen.

En tredje udførelsesform for anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er fremstillet ved flashspinding af en blanding af polypropylen og en anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet.

En fjerde udførelsesform for anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er en copolymer af ethylen og acrylsyre.

En femte udførelsesform for anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den flashspundne fibrøse polyolefinsammensætning indeholdende carboxylfunktionalitet er fremstillet ved flashspinding af polypropylen og oxidation af de fremkomne fibre til indføring af carboxylgrupper i polypropylenmolekylet.

Ved anvendelse af blandingen ifølge opfindelsen kan det anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet være en polyolefin indeholdende carboxylgrupper, som er blevet indført i polymermolekylet ved podning af polyolefinen med en monomer indeholdende carboxylfunktionalitet eller ved oxidation af polyolefinen med oxygen eller ozon, eller materialet kan være en polyolefin i blanding med en anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet. I hvert tilfælde kan polyolefinen være polyethylen, polypropylen, en ethylen-propylen-copolymer eller en blanding af disse polyolefinmaterialer.

Når det anioniske polyolefinmateriale er en blanding af en polyolefin og en anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet, kan sidstnævnte komponent være en polyolefin indeholdende carboxylgrupper, som er direkte knyttet til polymer-"rygraden", en polyolefin, som er podet med acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyreanhydrid eller blandinger heraf, en copolymer af vilkårligt udvalgte blandt stofferne ethylen, propylen, styren,  $\alpha$ -methylstyren eller blandinger heraf med vilkårligt udvalgte blandt stofferne acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyreanhydrid, eller blandinger af vilkårligt udvalgte blandt disse anioniske polymerkomponenter. Polyolefinen kan igen, alle de steder, hvor den er omtalt, være polyethylen, polypropylen, en ethylen-propylen-copolymer eller blandinger heraf.

I ovennævnte blandinger af polyolefin og anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet vil forholdet mellem førstnævnte og sidstnævnte fortrinsvis være fra ca. 95:5 til ca. 80:5 på vægtbasis, og mængden af tilgængeligt carboxyl i den anioniske polymer vil være fra ca. 3 til ca. 30 vægtprocent. Generelt bør det anioniske polyolefinmateriale, som anvendes i forbindelse med blandingen ifølge opfindelsen, indeholde en tilstrækkelig mængde carboxylfunktionalitet til at give mindst 0,01 og fortrinsvis mindst ca. 0,04 milliækvivalent carboxylgrupper pr. g polyolefinpulp. Endvidere kan mængden af carboxylfunktionalitet være således, at der tilvejebringes op til ca. én milliækvivalent carboxylgrupper pr. g polyolefinpulp, et særligt foretrukket område er fra ca. 0,04 til ca. 0,2 milliækvivalent pr. g.

Det i fiberdannelsesstrinnet anvendte dispergeringsmedium indeholder et organisk opløsningsmiddel, som ved sit normale kogepunkt ikke er et opløsningsmiddel for det polyolefinmateriale, der benyttes til at danne fibrene. Det kan være methylenchlorid eller andre halogene-rede carbonhydrider, såsom chloroform, carbontetrachlorid, methylchlorid, ethylchlorid, trichlorfluormethan og 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan. Ligeledes er aromatiske carbonhydrider, såsom benzen, toluen og xylene, aliphatiske carbonhydrider, såsom butan, pentan, hexan, heptan, octan og disses isomerer, og alicykliske carbonhydrider, såsom cyclohexan, anvendelige. Blandinger af disse opløsningsmidler kan anvendes, og vand kan om ønsket være tilstede til dannelse af en emulsion af polyolefinmaterialet. Endvidere kan det tryk, som dannes af opløsningsmiddeldampene, være, og vil normalt være, forøget af en inert gas under tryk, såsom nitrogen eller carbondioxid.

Under udøvelse af den fiberdannende proces vil koncentrationen af polyolefinmaterialet i opløsning i opløsningsmidlet normalt være fra ca. 5 til ca. 40 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 10 til ca. 20 vægtprocent. Den temperatur, hvortil dispersionen af polyolefinmaterialet opvarmes til dannelse af en opløsning af materialet, vil afhænge af det nærmere bestemte opløsningsmiddel, som anvendes, og må være tilstrækkelig høj til at bevirke opløsning af materialet. Den fiberdannende temperatur vil generelt ligge på mellem ca. 100 og ca. 225°C. Trykket på opløsningen af polyolefinmaterialet kan være på fra ca. 42 til ca. 105 kg/cm<sup>2</sup> (600-1500 p.s.i.), men er fortrinsvis på mellem ca. 63 og ca. 84 kg/cm<sup>2</sup> (900-1200 p.s.i.). Den åbning, hvorigennem opløsningen udpresses, må have en diameter på fra ca. 0,5 til ca. 15 mm, fortrinsvis fra ca. 1 til ca. 5 mm, og forholdet mellem længden af åbningen og dens diameter må være på fra ca. 0,2 til ca. 10.

I fibermodificeringstrinnet ved anvendelse af blandingen ifølge opfindelsen bringes fibrene i det fibrøse anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet i intim kontakt med en fortyndet vandig opløsning eller dispersion af en blanding af de kationiske og anioniske nitrogenholdige polymerer. Forholdet mellem kationisk og anionisk polymer i blandingen er på mellem 1:3 og 1:7 på vægtbasis. Den kationiske polymerkomponent i blandingen ifølge opfindelsen er reaktionsproduktet mellem epichlorhydrin og det af ethylentriamin og adipinsyre afledte aminopolyamid. Fremstillingen af dette produkt er vist i eksempel A.

Den anioniske polymerkomponent i den vandige opløsning eller dispersion, hvori fibrene af det anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet modificeres, er reaktionsproduktet mellem glyoxal og det polyacrylamid, som fremkommer ved copolymerisation af acrylamid og acrylsyre. Fremstillingen af dette produkt er vist i eksempel B. Mængden af acrylsyreenheder i copolymeren kan være fra ca. 2 til ca. 15%. Polyacrylamidet kan fremstilles ved sædvanlige fremgangsmåder til polymerisation af vandopløselige monomerer og har fortrinsvis en molekylvægt under ca. 25.000, f.eks. mellem ca. 10.000 og ca. 25.000.

Den anioniske, nitrogenholdige polymer, som er beskrevet ovenfor, er modificeret med glyoxal til tilvejebringelse af den ønskede, anioniske, vandopløselige, nitrogenholdige polymer, der anvendes i blandingen ifølge den foreliggende opfindelse. Reaktionen med glyoxal gennemføres i en fortyndet neutral eller svagt alkalisk vandig opløsning af polymeren ved en temperatur på fra ca. 10 til ca. 50°C, fortrinsvis fra ca. 20 til ca. 30°C. Den glyoxalmængde, som benyttes i reaktionsblandingen, kan være fra ca. 10 til ca. 100 mol%, fortrinsvis fra ca. 20 til ca. 30 mol% baseret på amidgentagelsesenheder i polymeren. De resulterende opløsninger besidder god stabilitet.

Anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen muliggør fremstilling af forbedrede papirprodukter ud fra blandinger af træpulp og polyolefinpulpmasser. Anvendelsen er betinget af den særlige kombination af kationiske og anioniske nitrogenholdige polymerer, som benyttes i fibermodifikationstrinnet, og sidstnævnte indbefatter fortrinsvis brugen af en raffineringsprocedure, såsom skiveraffinering. Endvidere afhænger anvendelsen af visse kritiske faktorer, nemlig tilstedeværelsen af mindst 80% polyolefin i det carboxylholdige, polyolefine, anioniske, polymere iblandingsmateriale, når dette iblandingsmateriale udgør det som det fiberdannende materiale benyttede, anioniske polyolefinmateriale, der

indeholder carboxylfunktionalitet, et grænsevæskositetstal  $[\eta]$  for polyolefinen på 1,0 dl/g målt ved 135°C i decahydronaphthalen, tilstrækkelig meget tilgængeligt carboxyl i det anioniske polyolefinmateriale, der indeholder carboxylfunktionalitet, og tilstrækkelig meget harpiks i den vandige opløsning eller dispersion, hvori de anioniske fibre modificeres. Når der opereres indenfor grænserne af disse betingelser, vil det være muligt at fremstille en syntetisk pulp, som, når den blandes med træpulp, vil give et papirprodukt med mindst 70% af trækstyrken for 100% træpulp, ligesom der vil opnås forøget hvidhed, uigennemsigtighed og glathed.

Et eksempel på anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen er følgende:

Polypropylen og en ethylen-acrylsyre copolymer dispergeres i et opløsningsmiddel, såsom methylenchlorid, og dispersionen opvarmes i et lukket system til en temperatur på ca. 190°C til opløsning af polymerkomponenterne i opløsningsmidlet. Under disse betingelser er det tryk, som dannes af methylenchloriddampene, af størrelsesordenen 42,2 kg/cm<sup>2</sup> (600 p.s.i.). Efter indføring af nitrogen til forøgelse af systemets damptryk til et tryk på ca. 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.) udtømmes den fremkomne opløsning i atmosfæren gennem en åbning, hvilket resulterer i afdampning af methylenchloridopløsningsmidlet og dannelse af fiberproduktet. Fiberproduktet suspenderes derpå i et vandigt medium tilvejebragt ved at blande en fortyndet vandig opløsning af epichlorhydrinmodificeret poly(diethylentriaminadipinsyre) med en fortyndet vandig opløsning af glyoxalmodificeret poly(acrylamidcoacrylsyre), og komponenterne i den resulterende suspension bringes i intim kontakt med hinanden, såsom ved raffinering i en skive-raffinør. De behandlede fibre kan derefter isoleres og opbevares i form af våde kager, eller også kan den fiberholdige suspension anvendes direkte i en papirfremstillingsproces.

Medens udførelsesformerne for opfindelsen er blevet skitseret generelt ovenfor, udgør nedenstående eksempler 1-7, 9-15, 19 og 20 specielle illustrationer. Alle mængdeangivelser er på vægtbasis.

#### EKSEMPEL A

(Fremstilling af en kationisk vandopløselig polymer)

En kationisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes af diethylentriamin, adipinsyre og epichlorhydrin. Diethylentriamin i en mængde på 0,97 mol tilførtes en reaktionsbeholder forsynet med en

mekanisk omrører, et termometer og en tilbagesvaler. Der tilsattes derefter gradvist 1 mol adipinsyre under omrøring. Efter at syren var blevet opløst i aminen, opvarmedes reaktionsblandingen til 170-175°C og blev holdt ved den temperatur i 1½ time, på hvilket tidspunkt reaktionsblandingen var blevet meget tyktflydende. Reaktionsblandingen afkøledes derefter til 140°C, og der tilsattes tilstrækkeligt meget vand til at give den resulterende polyamidopløsning et tørstofindhold på ca. 50%. En prøve af polyamidet udtaget fra denne opløsning blev fundet at have et viskositetstal på 0,155 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter ved en koncentration på 2% i en én-molær vandig opløsning af ammoniumchlorid. Polyamidopløsningen fortyndedes til 13,5% tørstof og opvarmedes til 40°C, og der tilsattes langsomt epichlorhydrin i en mængde svarende til 1,32 mol pr. mol sekundær amin i polyamidet. Reaktionsblandingen opvarmedes derefter til en temperatur mellem 70 og 75°C, indtil den nåede en Gardner-viskositet på E-F. Derefter tilsattes tilstrækkeligt meget vand til at give et tørstofindhold på ca. 12,5%, og opløsningen afkøledes til 25°C. Opløsningens pH-værdi indstilledes derefter til 4,7 med koncentreret svovlsyre. Slutproduktet indeholdt 12,5% tørstof og havde en Gardner-viskositet på B-C.

#### EKSEMPEL B

(Fremstilling af en anionisk vandopløselig polymer)

En anionisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes af acrylamid, acrylsyre og glyoxal. Til en reaktionsbeholder forsynet med et mekanisk omrører, termometer, tilbagesvaler og nitrogen-tilledningsorgan tilsattes 890 dele vand. I vandet opløstes derefter 98 dele acrylamid, 2 dele acrylsyre og 1½ del vandig 10% cuprisulfat. Den fremkomne opløsning gennembledes med nitrogen og opvarmedes til 76°C, på hvilket tidspunkt der tilsattes 2 dele ammoniumpersulfat opløst i 6½ dele vand. Temperaturen af reaktionsblandingen steg 21,5°C over en periode på 3 minutter efter persulfat-tilsætningen. Da temperaturen var nået tilbage til 76°C, blev den holdt dér i 2 timer, hvorefter reaktionsblandingen afkøledes til stuetemperatur. Den fremkomne opløsning havde en Brookfield-viskositet på 54 centipoise ved 21°C og indeholdt under 0,2% acrylamid baseret på polymerindholdet.

Til 766,9 dele af ovenstående opløsning (76,7 dele polymer indeholdende 75,2 dele eller 1,06 mol amidgentagelsesenheder) tilsattes 39,1 dele vandig 40% glyoxal (15,64 dele glyoxal eller 0,255 ækvivalent base-

ret på amidgentagelsesenhederne). pH-Værdien af den fremkomne opløsning indstilledes til 9,25 ved tilsætning af 111,3 dele vandig 2% natriumhydroxid. I løbet af ca. 20 minutter efter natriumhydroxidtilsætningen var Gardner-viskositeten af opløsningen steget fra A til E. Reaktionen afsluttedes derefter ved tilsætning af 2777 dele vand og ca. 2,6 dele vandig 40% svovlsyre. Den fremkomne opløsning havde en pH-værdi på 4,4 og indeholdt 2,2% tørstof.

#### EKSEMPEL 1

90 dele isotaktisk polypropylen med et grænseviskositetstal  $[\eta]$  på 2,1 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphtalen ved 135°C og 10 dele af en ethylen-acrylsyre copolymer (Dow, 92:8 ethylen:acrylsyre, smeltetal 5,3) blev anbragt i en lukket autoklav sammen med 400 dele methylenchlorid som opløsningsmiddel. Autoklavens indhold omrørtes og opvarmedes til 220°C, på hvilket tidspunkt autoklavens damptryk hævedes til 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.) ved tilførsel af nitrogen. Den fremkomne opløsning blev udsprøjtet fra autoklaven i atmosfæren gennem en åbning med en diameter på 1 mm og en længde på 1 mm, hvilket resulterede i afdampning af methylenchloridopløsningsmidlet og dannelse af det ønskede fiberprodukt. Dette fiberprodukt blev derefter skiveraffineret i 6 minutter i en Sprout Waldron-skiveraffinør ved 0,25% stoftæthed i et vandigt medium indeholdende 0,1% af en blanding af den kationiske polymer ifølge eksempel A og den anioniske polymer ifølge eksempel B, idet vægtforholdet mellem den kationiske og den anioniske polymer i harpiksblandingen var 1:5. På basis af en nitrogenanalyse indeholdt det rensede fiberprodukt efter vask med vand 8,5% tilknyttet harpiks.

#### EKSEMPEL 2

Det flashspundne fiberprodukt ifølge eksempel 1 blevet skiveraffineret som i dette eksempel med undtagelse af, at der blev anvendt et vandigt medium indeholdende 0,05% af blandingen af kationisk og anionisk polymer. Baseret på en nitrogenanalyse indeholdt det rensede fiberprodukt efter vask med vand 5,2% tilknyttet harpiks.

#### EKSEMPEL 3

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev gentaget med undtagelse af, at følgende betingelser blev anvendt ved fremstillingen af det udspundne fiberprodukt:

Der blev anvendt 95 dele polypropylen, 5 dele ethylen-acrylsyre-copolymer (Dow, 88:12 ethylen:acrylsyre, smeltetal 7,0), en blanding af 360 dele methylenchlorid og 40 dele acetone som opløsningsmiddel, en temperatur på 220°C og et tryk på 84,4 kg/cm<sup>2</sup> (1200 p.s.i.). Bestemt ved en nitrogenanalyse indeholdt det således fremkomne fiberprodukt efter skiveraffinering som i eksempel 1 9,0% aflejret harpiks.

#### EKSEMPEL 4

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev igen gentaget med undtagelse af, at der denne gang blev anvendt følgende betingelser ved fremstillingen af det flashspundne fiberprodukt:

Der blev anvendt 90 dele isotaktisk polypropylen med et grænseviskositetstal  $[\eta]$  på 1,3 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphtalen ved 135°C, 10 dele ethylen-acrylsyre-copolymer (Union Carbide, 94:6 ethylen:acrylsyre), 900 dele methylenchlorid som opløsningsmiddel, en temperatur på 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.). Fiberproduktet fra denne udspindingsproces blev derefter skiveraffineret som i eksempel 1, hvorved der fremkom fibre indeholdende 7,2% tilknyttet harpiks bestemt ved nitrogenanalyse.

#### EKSEMPEL 5

Et flashspundet fiberprodukt blev fremstillet efter fremgangsmåden ifølge eksempel 1 med undtagelse af, at der blev anvendt 80 dele af polypropylenet og 20 dele af ethylen-acrylsyre-copolymeren ifølge eksempel 4, 400 dele methylenchlorid, en temperatur på 210°C og et tryk på 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.). Produktet blev skiveraffineret som i eksempel 1, hvorved der fremkom et fiberprodukt indeholdende 6,7% aflejret harpiks bestemt ved nitrogenanalyse.

#### EKSEMPEL 6 og 7

Gentagelse af eksempel 5 blev gennemført under de samme betingelser med undtagelse af, at der blev anvendt et vægtforhold på 1:7 mellem den kationiske polymer ifølge eksempel A og den anioniske polymer ifølge eksempel B i harpiksblandingen i eksempel 6 og et vægtforhold på 1:3 mellem polymererne i eksempel 7. Harpiksoptagelsen i fiberproduktet ifølge eksempel 6 var 6,5% og 5,1% i fiberproduktet ifølge eksempel 7.

EKSEMPEL 8

(Anvendelse af fibrene fra eksempel 1-7)

Hver af de syntetiske pulpmasser, der var fremstillet som beskrevet i eksemplerne 1-7, blev blandet med bleget kraft-træpulp (50:50 RBK:WBK, pH 6,5, 500 Canadian Standard Freeness) i forholdet 30% syntetisk pulp til 70% træpulp. Håndark fremstillet af blandingerne blev tørret og kalandreret ved 89 kg/cm (500 lbs/lineær inch) ved 60°C. De kalandrede arks hvidhed, uigennemsigtighed, trækstyrke og Mullen-brudstyrke blev bestemt, og resultaterne heraf er angivet i tabel 1. I de i denne tabel angivne data er trækstyrke- og Mullen-brudstyrkeværdierne udtrykt som en procent af trækstyrken og Mullen-brudstyrken af sammenligningsprøven bestående af 100% træpulp, idet alle resultater er korrigeret til en basisvægt på 18,1 kg pr. ris.

TABEL 1

<u>Eksempel</u>	<u>Hvidhed</u>	<u>Uigennem-</u> <u>sigtighed</u>	<u>Trækstyrke</u>	<u>Mullen-</u> <u>brudstyrke</u>
	(%)	(%)	(%)	(%)
1	87,3	85,8	90	86
2	87,9	87,2	82	84
3	87,6	87,7	78	78
4	84,4	81,5	71	68
5	87,2	82,5	78	72
6	87,4	81,8	76	76
7	87,5	82,8	79	63

Det fremgår af ovenstående data, at anvendelsen af blandingen ifølge opfindelsen vil tilvejebringe papir med en trækstyrke på fra ca. 70 til ca. 90% af trækstyrken og fra ca. 60 til ca. 85% af Mullen-brudstyrken af papir fremstillet af 100% træpulp.

EKSEMPEL 9

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev fulgt under anvendelse af 200 dele krystallinsk polypropylen podet med 3 vægtdele maleinsyreanhydrid, 2672 dele methylenchlorid, en temperatur på 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.). Det flashspundne fiberprodukt blev skiveraffineret som i eksempel 1, hvorved der fremkom fibre indeholdende 2,7% aflejret

harpiks. Den raffinerede pulp blev blandet med træpulp, og håndark som i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. De resulterende ark havde en hvidhed på 82%, en uigennemsigtighed på 80%, en trækstyrke på 67% og en Mullen-brudstyrke på 71%.

#### EKSEMPEL 10

90 dele h.d. polyethylen (DuPont, smeltetal 5,5-6,5 ved 190°C) erstattede polypropylenet i eksempel 1, og blandingen med ethylenacrylsyrecopolymeren blev flashspundet fra en opløsning i methylenchlorid ved 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.). Fiberproduktet blev skiveraffineret som i eksempel 1, og den rensede pulp blev blandet med træpulp, og håndark som i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. De fremkomne ark udviste en hvidhed på 84%, en uigennemsigtighed på 80%, en trækstyrke på 68% og en Mullen-brudstyrke på 69%.

#### EKSEMPEL 11

Der blev anvendt 130 dele polypropylen med et grænsevæskositetstal  $[\eta]$  på 2,2 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphtalen ved 135°C, 870 dele methylenchlorid, en temperatur på 222°C og et tryk på 70,3 kg/cm<sup>2</sup> ved fremstillingen af et fiberprodukt ifølge fremgangsmåden i eksempel 1. 60 dele af fiberproduktet blev suspenderet i 6000 dele vand, den fremkomne suspension blev omrørt, og der blev ledt luft indeholdende 24,7 g/m<sup>3</sup> (0,7 g/ft<sup>3</sup>) ozon gennem suspensionen ved stuetemperatur i en mængde på 1,7 l/min. (0,06 ft<sup>3</sup>/minut) i en periode på 15 minutter. Under disse forhold udgjorde fiberens ozonoptagelse 0,53 vægtprocent af fibrene, og fibrene fik et syretal svarende til 0,033 milliækvivalenter carboxylgrupper pr. gram fiber. De våde ozoniserede fibre blev skiveraffineret som i eksempel 1, og det raffinerede produkt blev fundet at indeholde 5,4% tilknyttet harpiks bestemt ved nitrogenanalyse. Den raffinerede pulp blev derefter blandet med træpulp (50:50 RBK:WBK, 750 Canadian Standard Freeness), og håndark som i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. De resulterende ark udviste en hvidhed på 87,3%, en uigennemsigtighed på 87,6% og en trækstyrke på 84%.

#### EKSEMPEL 12

Fremgangsmåden ifølge eksempel 11 blev gentaget med undtagelse af, at ozoniseringsreaktionen stod på i en time. Fibrenes ozonoptagelse var 1,9%, og fibrene fik et syretal svarende til 0,129 milliækvivalent carboxylgrupper pr. gram fiber. Efter skiveraffinering indeholdt fibrene 5.1%

tilknyttet harpiks, og håndark fremstillet ifølge eksempel 8 udviste en hvidhed på 87,2%, en uigennemsi g tighed på 87,7% og en trækstyrke på 89%.

#### EKSEMPEL 13

Fremgangsmåden ifølge eksempel 12 blev gentaget med undtagelse af, at der i stedet for polypropylen blev anvendt h.d. polyethylen, og at der i stedet for methylenchlorid blev anvendt pentan som opløsningsmiddel. Ozonoptagelsen var 1,2%, syretallet var 0,115 milliækvivalent pr. gram, mængden af bundet harpiks var 8,8%, og håndarkene udviste en hvidhed på 85%, en uigennemsi g tighed på 87% og en trækstyrke på 100%.

#### EKSEMPEL 14

Idet teknikken ifølge eksempel 11 i alt væsentligt blev fulgt, blev der fremstillet et flashspundet fiberprodukt af h.d. polyethylen podet med 5% maleinsyreanhydrid. Der blev fremstillet en én-procent suspension af 60 dele af fibre ne i vand, og der blev ledt ozon gennem fibersuspensionen i en time ved 25°C i en mængde på 0,039 g/minut. De ozoniserede fibre blev skiveraffineret ved en stoftæthed på 0,125% i et vandigt medium indeholdende 0,05% af harpiksblendingen ifølge eksempel 1. Harpiksoptagelsen ved raffineringsproceduren var 5,4%, og efter blanding med træpulp og formning af håndark som i eksempel 8, udviste de fremstillede ark en hvidhed på 87,5%, en uigennemsi g tighed på 85% og en trækstyrke på 85%.

#### EKSEMPEL 15

Der blev fremstillet et polypropylenfiberprodukt under anvendelse af betingelser svarende til de i eksempel 11 angivne. En del af dette produkt blandedes med 5 vægt% træpulp (50:50 RBK:WBK) baseret på polypropylenfibre ne, og fiberblendingen blev skiveraffineret indtil den var vanddispergerbar. En én-procent dispersion af blandingen i vand blev derefter ozoniseret ved at lede ozon gennem fiberdispersionen ved stuetemperatur, indtil de ozoniserede fibre havde et syretal svarende til 0,07 milliækvivalenter carboxylgrupper pr. gram fiber. 30 dele af den ozoniserede pulp blev blandet med 70 dele træpulp, og til portioner af den fremkomne blanding blev der i papirfremstillingskar tilsat 5%, baseret på den totale fibervægt, af (a) harpiksblendingen ifølge eksempel 1. Efter grundig blanding af tilsætningsstofferne med pulpen blev håndark som i eksempel 8 fremstillet og bedømt. Resultaterne er vist i tabel 2.

Tabel 2

<u>Tilsætnings-</u> <u>stof</u>	<u>Uigennemsig-</u>		
	<u>Hvidhed</u>	<u>tighed</u>	<u>Trækstyrke</u>
	(%)	(%)	(%)
(a)	87,8	84,5	67

Sammenligningsdata fremkommet ved vurdering af repræsentative kendte polymere tilsætningsmidler er vist i nedenstående eksempler. Alle mængder er igen på vægtbasis.

Sammenligningseksempel 16

Under anvendelse af fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev der fremstillet et fiberprodukt af 95 dele polypropylen og 5 dele af ethylen-acrylsyrecopolymeren ifølge dette eksempel. Separate portioner af fiberproduktet blev skiveraffineret i et vandigt medium indeholdende 0,1% af (a) harpiksblendingen ifølge eksempel 1, (b) en 1:1 blanding af melamin-formaldehydpolymer (Paramel HE, American Cyanamid) og carboxymethylcellulose (CMC, D.S. 0,4, Hercules), og (c) en 2:1 blanding af Paramel- og CMC-polymererne. Hver af de fremkomne pulpmasser blev blandet med træpulp, og håndark som beskrevet i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. Resultaterne er vist i tabel 3.

TABEL 3

<u>Tilsætnings-</u> <u>stof</u>	<u>Uigennem-</u>			
	<u>Hvidhed</u>	<u>sigtighed</u>	<u>Trækstyrke</u>	<u>Mullen-</u> <u>brudstyrke</u>
	(%)	(%)	(%)	(%)
(a)	82,5	87,0	73,5	56,0
(b)	81,8	86,7	38,2	24,9
(c)	84,3	88,2	44,1	26,0

Disse data viser, at udskiftning af harpiksblending (a) med kendte blandinger (b) og (c) ikke giver et papir med den ønskede styrke.

Sammenligningseksempel 17

Et flashspundet fiberprodukt, der stort set var identisk med produktet ifølge eksempel 1, blev skiveraffineret i 6 minutter i vand i en Sprout-Waldron skiveraffinør ved en stoftæthed på 0,25%. Den raffinerede pulp blev blandet med bleget kraft-træpulp (50:50 RBK:WBK,

500 Canadian Standard Freeness) som i eksempel 8, og til portioner af den fremkomne blanding blev der i papirfremstillingskar tilsat 5%, baseret på den totale fibervægt, af (a) harpiksblendingen ifølge eksempel 7, og (b) 2:1 blandingen af Paramel- og CMC ifølge eksempel 16. Yderligere portioner af pulpblendingen blev behandlet tilsvarende til 1½% (a) og (b) baseret på den totale fibervægt. Håndark som beskrevet i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. Resultaterne er anført i tabel 4.

TABEL 4

Tilsætnings- stof	Uigennem-		Mullen-	
	Hvidhed	sigtighed	Trækstyrke	brudstyrke
	(%)	(%)	(%)	(%)
5,0% (a)	82,5	82,4	87	102
5,0% (b)	85,6	82,0	50	52
1,5% (a)	85,1	83,6	67	69
1,5% (b)	86,5	83,1	55	40

Det fremgår af ovenstående data, at tilsætningsstoffet (a) ifølge opfindelsen giver bedre papirstyrke end det kendte tilsætningsstof (b).

#### Sammenligningseksempel 18

Et flashspundet fiberprodukt blev fremstillet som i eksempel 1 med undtagelse af, at ethylen-acrylsyrecopolymeren blev udeladt, og der blev anvendt 100 dele polypropylen. Separate portioner af fiberproduktet blev behandlet i en Waring-blender i vandigt medium indeholdende 1,0 % af (a) harpiksblendingen ifølge eksempel 1, (b) 1:1-blanding af Paramel- og CMC ifølge eksempel 16 og (c) 2:1-blanding af Paramel og CMC ifølge eksempel 16. De fremkomne pulpmasser blev blandet med træpulp, og håndark som beskrevet i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. Tabel 5 viser de opnåede resultater.

TABEL 5

Tilsætnings- stof	Uigennem-		Mullen-	
	Hvidhed	sigtighed	Trækstyrke	brudstyrke
	(%)	(%)	(%)	(%)
(a)	87,6	87,5	47,7	37,1
(b)	89,6	87,8	36,2	22,9
(c)	89,2	88,2	36,9	26,3

Disse data viser igen overlegenheden af tilsætningsstoffet (a) ifølge opfindelsen i forhold til de kendte tilsætningsstoffer (b) og (c). Ved sammenligning med eksempel 16 viser resultaterne i forbindelse med tilsætningsstof (a) endvidere betydningen af carboxylfunktionaliteten i den anioniske polyolefinsammensætning, som benyttes ved anvendelse af blandingen ifølge opfindelsen.

#### EKSEMPEL 19

80 dele polypropylen ifølge eksempel 1 og 20 dele polystyren-maleinanhydridcopolymer (Arco, 75:25 styren:maleinsyreanhydrid, molekylvægt 19.000) blev anbragt i en lukket autoklav sammen med 250 dele hexan og 250 dele vand. Autoklavens indhold blev omrørt og opvarmet til 220°C, på hvilket tidspunkt damptrykket i autoklaven blev forøget til 70,3 kg/cm<sup>2</sup> (1000 p.s.i.) med nitrogen. Den fremkomne opløsning udsprøjtedes fra autoklaven i atmosfæren gennem en åbning med en diameter på én mm og en længde på én mm, hvorved der dannedes et fiberprodukt.

Portioner af fiberproduktet blev skiveraffineret i 6 minutter i en Sprout-Waldron-skiveraffinør ved en stoftæthed på 0,25% i (a) vand, (b) en vandig 0,5 % opløsning af den kationiske polymer ifølge eksempel A, (c) en vandig 0,5 % opløsning af en glyoxalmodificeret copolymer af acrylamid og diallyldimethylammoniumchlorid (Parez 631 NC, American Cyanamid), (d) en vandig 0,5% opløsning af melamin-formaldehydpolymer (Paramel HE, American Cyanamid), (e) en vandig 0,5% opløsning af kationisk stivelse og (f) en vandig 0,5% opløsning af en 1:3 blanding af den kationiske polymer ifølge eksempel A og den anioniske polymer ifølge eksempel B.

Hver af de fremkomne pulpmasser blev blandet med træpulp, og håndark som beskrevet i eksempel 8 blev fremstillet og bedømt. De herved opnåede data er anført i tabel 6.

TABEL 6

<u>Rense-</u> <u>medium</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennem-</u> <u>sigtighed</u> (%)	<u>Trækstyrke</u> (%)	<u>Mullen-</u> <u>brudstyrke</u> (%)
(a)	84,2	81,3	41	30
(b)	85,2	79,8	51	48
(c)	85,5	81,4	39	32
(d)	81,6	82,5	48	38
(e)	84,8	79,2	54	48
(f)	82,1	79,4	72	71

Disse data viser, at når tilsætningsstoffer anvendes enkeltvis i stedet for blandingen ifølge opfindelsen, er de på ingen måde så effektive med hensyn til at tilvejebringe et papir med passende styrke som en blanding af de specifikke kationiske og anioniske polymerer ifølge opfindelsen, såsom den under (f) anvendte blanding.

#### EKSEMPEL 20

Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 blev fulgt ved fremstilling af et fiberprodukt under anvendelse af 180 dele isotaktisk polypropylen, der havde et grænsevæiskositetstal  $[\eta]$  på 2,7 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphtalen ved 135°C, 1020 dele pentan, en temperatur på 160°C og et tryk på 850 p.s.i. Det udspundne fiberprodukt blev blandet med 6 vægtprocent (baseret på polypropylenfibre) træpulp (50:50 RBK:WBK), og fiberblandingen blev skiveraffineret, indtil den blev vanddispergerbar. 110 dele fiberblanding blev suspenderet i 7090 dele vand, den resulterende suspension blev omrørt, og en gasblanding, der indeholdt 3% ozon i oxygen, blev ledt gennem suspensionen ved stuetemperatur med en hastighed på 99 liter pr. minut i 5 timer. De ozoniserede pulpfibre havde et syretal svarende til 0,06 milliækvivalent carboxylgruppe pr. gram fiber.

Portioner af den ozoniserede pulp blev skiveraffineret i (a) et vandigt medium indeholdende 0,1% af harpiksblandingen fra eksempel 1, (b) et vandigt medium indeholdende 0,1% af harpiksblandingen fra eksempel 7, (c) et vandigt medium indeholdende 0,1% af en 1:1 blanding af den kationiske polymer fra eksempel A og den anioniske polymer fra eksempel B og (d) et vandigt medium indeholdende 0,1% af en 2:1 blanding af den kationiske polymer fra eksempel A og den anioniske polymer fra eksempel B. Som i eksempel 8 blev hver af de resulterende

pulpe blandet med træpulp, og håndark heraf blev fremstillet og evalueret. Nedenstående tabel viser de opnåede resultater:

TABEL 7

<u>Rense-</u> <u>medium</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennem-</u> <u>sigtighed</u> (%)	<u>Trækstyrke</u> (%)	<u>Mullen-</u> <u>brudstyrke</u> (%)
(a)	88,9	90,3	78	76
(b)	89,6	90,1	80	77
(c)	90,4	90,8	67	65
(d)	90,5	92,8	66	63

Ovenstående data viser, at når mængden af kationisk polymer i forhold til den anioniske polymer overstiger den mængde, der er fastlagt ved 1:3 forholdet mellem kationisk og anionisk polymer, fremkommer der en betydelig nedsættelse af papirprodukternes ønskede fysiske egenskaber.

P a t e n t k r a v .

1. Blanding af kationiske og anioniske vandopløselige, nitrogenholdige polymerer, hvor den kationiske polymer er reaktionsproduktet af epichlorhydrin og aminopolyamidet hidrørende fra adipinsyre og diethylentriamin, og den anioniske polymer er reaktionsproduktet mellem glyoxal og det ved copolymerisation af acrylamid og acrylsyre fremstillede polyacrylamid, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer i blandingen ligger i området fra 1:3 til 1:7.

2. Anvendelse af en blanding ifølge krav 1 til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre, k e n d e t e g n e t ved, at et flashspundet, fibrøst polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet bringes i intim kontakt med en fortyndet vandig suspension eller opløsning af blandingen.

3. Anvendelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polyethylen.

4. Anvendelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polypropylen.

5. Anvendelse ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er fremstillet ved flashspinding af en blanding af polypropylen og en anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet.

6. Anvendelse ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er en copolymer af ethylen og acrylsyre.

7. Anvendelse ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne, fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er fremstillet ved flashspinding af polypropylen og oxidation af de fremkomne fibre til indføring af carboxylgrupper i polypropylenmolekylet.

Fremdragne publikationer:

US patent nr. 3816556.