



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147079 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 0367/77

(51) Int.Cl.³: D 01 F 11/06
D 21 H 5/20

(22) Indleveringsdag: 28 jan 1977

(41) Alm. tilgængelig: 29 jul 1977

(44) Fremlagt: 02 apr 1984

(86) International ansøgning nr.: -

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

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

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

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre og papirprodukt indeholdende disse

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre, ved hvilken et flashspundet fibrøst polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet bringes i intim kontakt med en fortyndet vandig blanding af vandopløselige, nitrogenholdige kationiske og anioniske polymerer.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede fibre er let dispergerbare i vand og kan blandes med træpulpfibre, hvorved der tilvejebringes en pulp, som kan oparbejdes til papir af høj kvalitet under anvendelse af sædvanlig papirfremstillings-teknik.

I de senere år er der blevet gjort en betydelig indsats for at udvikle fibrøse polyolefinpulpmaterialer med hydrofile egenskaber. En sådan fremgangsmåde, udviklet for at tilvejebringe hydro-

DK 147079 B

file egenskaber, er den i beskrivelsen til USA patent nr. 3.743.570 beskrevne. 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 til fremstillingen af hydrofile polyolefinpulpmasser, er en fremgangsmåde, som indbefatter flashspinding af en blanding af polyolefinen og et tilsætningsstof, såsom et hydrofilt ler eller en hydrofil polymer, f.eks. polyvinylalkohol. Den ved disse fremstillinger anvendte spindingsproces er en proces, hvori polyolefinen og det hydrofile tilsætningsstof dispergeres i en væske, som ikke er opløsningsmiddel for nogen af komponenterne ved deres normale kogepunkter, den fremkomne dispersion opvarmes ved hyperatmosfærisk tryk for at opløse polymeren og opløsningsmiddelopløseligt tilsætningsstof, og derefter udtømmes den fremkomne sammensætning 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. F.eks. kendes fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.413.922 fremstillingen af anioniske pulpmasser ved flashspinding af blandinger af polyolefiner og copolymerer af olefinforbindelser med maleinsyreanhydrid eller acryl- eller methacrylsyre. Blandinger af disse pulpmasser med træpulp har tilvejebragt papir med bedre trækstyrke end papir fremstillet uden polymerkomponenten.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af hydrofile polyolefinfibre, som inkorporeret i pulp af træfibre tilvejebringer papirprodukter med bedre styrkeegenskaber end de kendte papirprodukter fremstillet af syntetisk pulp og træpulp.

Dette opnås ved en fremgangsmåde af den i indledningen omhandlede art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved,

at den kationiske polymer er reaktionsproduktet mellem epichlorhydrin og (a) et aminopolyamid hidrørende fra en dicarboxylsyre og en polyalkylenpolyamin med to primære aminogruupper og mindst én sekundær eller tertiær aminogruppe, eller (b) en polyalkylen-

polyamin med formlen $H_2N(C_nH_{2n}NR)_x C_nH_{2n}NH_2$, hvor R er H eller CH_3 , n er et helt tal på 2-8, og x er et helt tal, eller (c) en poly(diallylamin), eller (d) en polyaminourylen hidrørende fra urinstof og en polyamin med mindst tre aminogrupeer, hvoraf i det mindste den ene er tertiær,

at den anioniske polymer er reaktionsproduktet mellem glyoxal og (a) et polyacrylamid indeholdende fra ca. 2 til ca. 15% acrylsyrenerheder eller (b) en delvist hydrolyseret, forgrenet poly(β -alanin) indeholdende fra ca. 1 til ca. 10 mol% carboxylgrupper baseret på amidgentagelsesenheder, og

at forholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer på vægtbasis ligger mellem 1:3 og 1:7.

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

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

En tredje udførelsesform for fremgangsmåden 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 fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den anioniske polymer indeholdende carboxylfunktionalitet er en copolymer af ethylen og acrylsyre.

En femte udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig 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.

En sjette udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at aminopolyamidet hidrører fra adipinsyre og diethylentriamin.

Opfindelsen angår også et papirprodukt fremstillet ud fra en blanding af træpulp og hydrofile carboxylsyregruppelholdige polyolefinfibre, hvilket papirprodukt er ejendommeligt ved, at der som hydrofile carboxylsyregruppelholdige polyolefinfibre anvendes sådanne, som er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Et sådant papirprodukt har forbedret hvidhed, uigennemsigtighed, glathed og

trykkevne og kan fremstilles med lave arkvægte sammenlignet med sædvanligt fyldt eller ufyldt papir.

Det er også fordelagtigt, at de syntetiske pulpmasser ifølge opfindelsen ikke nødvendiggør tilstedeværelsen af særlige vandopløselige tilsætningsstoffer, såsom stivelse, i papirfremstillingsprocessen, idet disse gøres unødvendige af tilstedeværelsen af den kationiske polymerkomponent, som er inkorporeret i de modificerede fibre, som fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan det anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet være en polyolefinholdig carboxylgruppe, som er blevet indført i polymermolekylet ved podning af polyolefinen med en monomer indeholdende carboxylfunktionalitet eller ved at oxidere polyolefinen med oxygen eller ozon, eller materialet kan være en polyolefin i blanding med en anionisk polymer indeholdende carboxylfunktionalitet. I begge tilfælde kan polyolefinen være polyethylen, polypropylen, en ethylen-propylencopolymer 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 polyolefinholdig carboxylgruppe, direkte knyttet til polymer-"rygraden", en polyolefin podet med akrylsyre, methakrylsyre, maleinsyreanhydrid eller blandinger heraf, en copolymer af hvilke som helst af stofferne ethylen, propylen, styren, α -methylstyren eller blandinger heraf med hvilke som helst af stofferne akrylsyre, methakrylsyre, maleinsyreanhydrid eller blandinger af hvilke som helst af disse anioniske polymerkomponenter. Igen kan polyolefinen, hvor som helst den nævnes, være polyethylen, polypropylen, en ethylen-propylencopolymer eller blandinger heraf.

I førnævnte 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 ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, indeholde en tilstrækkelig mængde carboxylfunktionalitet til at give mindst 0,01 og fortrinsvis mindst ca. 0,04 milliækvivalent carboxylgrupper pr. gram af polyolefinpulpen. Endvidere kan mængden af carboxylfunktionalitet være således, at der tilvejebringes op til ca. et milliækvivalent carboxylgruppe pr. gram af polyolefinpulpen. Et særligt ønskeligt område er fra ca. 0,04 til ca. 0,2 milliækvivalent pr. gram.

Det i fiberdannelsenstrinnet i fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte dispergeringsmedium indeholder et vandigt opløsningsmiddel, som ved sit normale kogepunkt ikke er et opløsningsmiddel for det polyolefinmateriale, der benyttes til at danne fibre. Det kan være det i de fleste af eksemplerne angivne methylenchlorid eller andre halogenerede carbonhydrider, såsom chloroform, carbontetrachlorid, methylchlorid, ethylchlorid, trichlorfluormethan og 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan. Ligeledes er aromatiske carbonhydrider, såsom benzen, toluen og xylen, aliphatiske carbonhydrider, såsom butan, pentan, hexan, heptan, octan og disses isomere, og alicykliske carbonhydrider, såsom cyclohexan, anvendelige. Blandinger af disse opløsningsmidler kan anvendes, og vand kan være til stede om ønsket for at danne en emulsion af polyolefin materialet. Endvidere kan det tryk, som dannes af opløsningsmiddeldampene være, og vil normalt være, øget af en inert gas under tryk, såsom nitrogen eller carbondioxid.

Under udøvelse af den fiberdannende fremgangsmåde vil koncentrationen af polyolefinmateriale 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 polyolefinmateriale opvarmes for at danne 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 mellem ca. 100° og ca. 225°C. Trykket på opløsningen af polyolefinmaterialet kan være fra ca. 42 til ca. 105 kg/cm² (600-1500 p.s.i.), men er fortrinsvis mellem ca. 63 og ca. 84 kg/cm² (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 fra ca. 0,2 til ca. 10.

I fibermodificeringstrinnet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen bringes fibre af det fibrøse anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet som nævnt i intim kontakt med en fortyndet vandig opløsning eller dispersion af en blanding af visse kationiske og anioniske nitrogenholdige polymere. Forholdet mellem kationisk og anionisk polymer i blandingen ligger mellem 1:3 og 1:7 på vægtbasis. Den kationiske polymerkomponent i førnævnte blanding kan generelt klassificeres som reaktionsproduktet mellem epichlorhydrin og en polymer indeholdende sekundære eller tertiære amin-grupper eller begge dele. En repræsentativ gruppe polymere, som hører til denne således afgrænsede klasse, kan eksemplificeres af den kat-

ioniske polymerkomponent, som er anvendt i mange af eksemplerne, nemlig reaktionsproduktet mellem epichlorhydrin og det af ethylentriamin og adipinsyre afledte aminopolyamid. Fremstilling af dette produkt er vist i Eksempel A. Imidlertid er denne gruppe af kationiske polymere mere generelt reaktionsprodukterne mellem epichlorhydrin og et aminopolyamid hidrørende fra en carboxylsyre og en polyalkylenpolyamin med to primære amingrupper og mindst én sekundær eller tertiær amingruppe alle som beskrevet i beskrivelserne til USA-patenterne nr. 2,926,116 og 2,926,154.

En anden repræsentativ gruppe polymere, som tilhører den bredt definerede klasse af kationiske polymere, er den gruppe, hvori polymerene er vandopløselige reaktionsprodukter af epichlorhydrin og en polyalkylenpolyamin. Fremstillingen af et eksempel på et produkt fra denne gruppe er vist i Eksempel B.

Polyalkylenpolyaminer, som kan omsættes med epichlorhydrin, har formlen $H_2N(C_nH_{2n}NR)_x C_nH_{2n}NH_2$, hvor R er H eller CH_3 , n er et helt tal på 2-8, og x et helt tal, fortrinsvis 1-5. Eksempler på sådanne polyalkylenpolyaminer er polyethylenpolyaminerne, polypropylenpolyaminerne og polybutylenpolyaminerne. Særlige eksempler på disse polyalkylenpolyaminer indbefatter diethylentriamin, triethyltetramin, tetraethylenpentamin, bis(hexamethylen)triamin og dipropylentriamin. Andre polyalkylenpolyaminer, som kan anvendes, indbefatter methylbis(3-aminopropyl)amin, methyl bis(2-aminoethyl)-amin og 4,7-dimethyltriethyltetramin. Blandinger af polyalkylenpolyaminer kan om ønsket anvendes.

De relative anvendte mængder af polyalkylenpolyamin og epichlorhydrin kan varieres, alt efter den nærmere bestemte polyalkylenpolyamin, som anvendes. Generelt foretrækkes det, at molforholdet mellem epichlorhydrin og polyalkylenpolyamin er over 1:1 og under 4,5:1. Ved fremstillingen af vandopløselig harpiks af epichlorhydrin og tetraethylenpentamin opnås gode resultater ved molforhold på fra ca. 1,4:1 til 1,94:1. Reaktionstemperaturen er fortrinsvis mellem ca. 40° og ca. $60^\circ C$.

Endnu en gruppe kationiske polymere, som er anvendelig ifølge den foreliggende opfindelse, er den, hvori polymerene er reaktionsprodukter af epichlorhydrin og en poly(diallylamin). Fremstillingen af et sådant produkt er vist i Eksempel C. Yderligere produkter og fremgangsmåde til fremstilling heraf er beskrevet i beskrivelsen til USA-patent nr. 3,700,623.

Den sidste gruppe kationiske polymere, som anvendes ifølge opfindelsen, er den, hvori polymerene er reaktionsprodukterne mellem epichlorhydrin og en polyaminourylen. Fremstillingen af et af disse

produkter er givet i Eksempel D. Beslægtede produkter og deres fremstilling er beskrevet i beskrivelsen til USA-patent nr. 3,240,664.

Den anioniske polymerkomponent i den vandige opløsning eller dispersion, hvori fibre af det anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet modificeres, er illustreret i eksemplerne. En af disse er reaktionsproduktet mellem glyoxal og det polyakrylamid, som er fremkommet ved copolymerisation af akrylamid med akrylsyre. Fremstillingen af et eksempel på dette produkt er vist i Eksempel E. Mængden af akrylsyreenheder i copolymeren kan være fra ca. 2 til ca. 15%. Lignende produkter kan fremstilles ved partiel hydrolyse af polyakrylamid eller af en copolymer af akrylamid og et alkylacrylat, såsom en copolymer af akrylamid med ethylakrylat. Et hvilket som helst af disse polyakrylamider kan fremstilles ved sædvanlige fremgangsmåder til polymerisation af vandopløselige monomere og har fortrinsvis en molekylvægt under ca. 25.000, f.eks. mellem ca. 10.000 og ca. 25.000.

Den anden anioniske, nitrogenholdige polymer, som er vist i eksemplerne, er reaktionsproduktet mellem glyoxal og den polymer, som er frembragt ved partiel hydrolyse af en forgrenet, vandopløselig poly(β -alanin). Fremstilling af et repræsentativt produkt er vist i Eksempel F. Poly(β -alaninet) fremstilles ved den anioniske polymerisation af akrylamid i nærvær af en basisk katalysator, såsom natriumhydroxid, og en vinyl- eller fri radikal-polymerisationsinhibitor, såsom phenyl- β -naphthylamin, og polymeren vil have en molekylvægt mellem ca. 500 og ca. 10.000, fortrinsvis fra ca. 2.000 til ca. 6.000. På grund af den ekstremt exoterme natur af den anioniske polymerisation foretrækkes det at gennemføre reaktionen i et egnet organisk reaktionsmedium, såsom toluen eller chlorbenzen, som er inert ved reaktionsbetingelserne og er i stand til at opløse eller opslemme akrylamid.

Det forgrenede poly(β -alanin), som er fremstillet som ovenfor beskrevet, er en neutral polymer og skal være anionisk modificeret til nærværende opfindelses formål. Anionisk modifikation af forgrenet poly(β -alanin) kan gennemføres ved partiel hydrolyse af polymeren for at omdanne nogle af de primære amidgrupper til anioniske carboxylgrupper. F.eks. kan hydrolyse af poly(β -alanin) finde sted ved opvarmning af en svagt basisk vandig opløsning af polymeren med en pH-værdi på ca. 9-10 ved temperaturer på fra ca. 50 til ca. 100°C. Den mængde anioniske grupper, som indføres, må være fra ca. en til ca. ti molprocent og fortrinsvis fra ca. to til ca. fem molprocent baseret på amidgentagelsesenheder.

Hver af de anioniske, nitrogenholdige polymere, som er beskrevet ovenfor, er modificeret med glyoxal for at tilvejebringe de ønskede, anioniske, vandopløselige, nitrogenholdige polymere, som anvendes 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 molprocent, fortrinsvis fra ca. 20 til ca. 30 molprocent baseret på amidgentagelsesenheder i polymeren. De resulterende opløsninger besidder god stabilitet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør fremstilling af forbedrede papirprodukter udfra blandinger af træpulp og polyolefinpulpmasser. Fremgangsmåden er betinget af den særlige kombination af kationiske og anioniske nitrogenholdige polymere, som anvendes i fibermodifikationstrinnet, og sidstnævnte indbefatter fortrinsvis brugen af en raffineringsprocedure, såsom skiveraffinering. Endvidere afhænger fremgangsmåden af visse kritiske faktorer, nemlig tilstedeværelsen af mindst 80% polyolefin i det polyolefincarboxylholdige anioniske polymerblandingsmateriale, når dette iblandingsmateriale udgør de som det fiberdannende materiale anvendte anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet, et grænseværditæltal for polyolefinen på 1,0 dl/g målt ved 135°C i decahydronaphthalen, tilstrækkelig meget tilgængelig carboxyl i det anioniske polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet og tilstrækkelig meget harpiks i den vandige opløsning eller dispersion, hvori de anioniske fibre modificeres. Drift indenfor disse betingelsers grænser gør det muligt at fremstille en syntetisk pulp, som, når den blandes med træpulp, vil give et papirprodukt med mindst 70% af 100% træpulps trækstyrke ligesom forøget hvidhed, uigennemsiagtighed og glathed.

Som et eksempel på fremgangsmåden ifølge opfindelsen dispergeres polypropylen og en ethylen-acrylsyre copolymer i et opløsningsmiddel, såsom methylenchlorid, og dispersionen opvarmes i et lukket system til en temperatur på ca. 190°C for at opløse polymerkomponenterne i opløsningsmidlet. Under disse betingelser er det tryk, som dannes af methylenchloriddampene, af størrelsesordenen 42,2 kg/cm² (600 p.s.i.). Efter indføring af nitrogen til forøgelse af systemets damptryk til et tryk på ca. 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.) afgives den fremkomne opløsning til 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 f.eks. epichlorhydrinmodificeret poly(diethylentriamin-adipinsyre) med en fortyndet vandig opløsning af f.eks. glyoxal-modificeret poly(acrylamidacrylsyre), og komponenterne af den resulterende suspension bringes i intim kontakt med hinanden, såsom ved raffinering i en skiveraffinør. 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 ifølge opfindelsen er blevet skitseret generelt ovenfor, udgør nedenstående eksempler specielle illustrationer. Alle mængdeangivelser er på vægtbasis.

EKSEMPEL A

En kationisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilles af diethylentriamin, adipinsyre og epichlorhydrin. Diethylentriamin i mængden 0,97 mol tilsattes til en reaktionsbeholder forsynet med en mekanisk omrører, et termometer og en tilbagesvaler. Der tilsattes derefter gradvis et 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 halvanden time, på hvilket tidspunkt reaktionsblandingen var blevet meget tyktflydende. Reaktionsblandingen afkøledes derefter til 140°C, og der tilsattes tilstrækkelig meget vand til at give den resulterende polyamidopløsning et tørstofindhold på ca. 50%. En prøve af polyamidet isoleret fra denne opløsning fandtes at have et viskositetstal på 0,155 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter ved en koncentration på 2% i en en-molær vandig opløsning af ammoniumchlorid. Polyamidopløsningen fortyndedes til 13,5% tørstof og opvarmedes til 40°C, og epichlorhydrin tilsattes langsomt 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 tilstrækkelig 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

En anden repræsentativ kationisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes, denne gang under anvendelse af epichlorhydrin og en kommercielt tilgængelig vandig blanding af polyaminer som reaktanterne. Denne blanding indeholdt mindst 75% bis(hexamethylen)

triamin og højere homologe, medens resten af blandingen bestod af aminer med lavere molekylvægt, nitriler og lactamer. Reaktionen gennemførtes i en kedel forsynet med et dampstrålevakuumsystem, som anvendtes til at udsuge dampe gennem en kondensator i stedet for at lade dem undvige gennem en åbning i kedlen.

Kedlen fyldtes med 704 dele vand og 476 dele epichlorhydrin, og derefter tilsattes 420 dele af den kommercielle blanding af polyaminer til kedlen over en periode på 35 minutter, idet reaktionsblandingen afkøledes for at hindre temperaturen i at overskride 70°C . Efter tilsætning af aminen tilsattes seks dele vandigt 20% natriumhydroxid for at fremskynde reaktionen, og efter ialt 160 minutter ved ca. 70°C fortyndedes reaktionsblandingen med 640 dele vand for at reducere viskositeten til en Gardner-værdi på ca. C. Ialt 44 dele vandigt 20% natriumhydroxid tilsattes derefter over en periode på 105 minutter. En Gardner-viskositet på S nåedes efter 215 minutter, på hvilket tidspunkt reaktionen afsluttedes ved tilsætning af 26 dele koncentreret svovlsyre opløst i 1345 dele vand. Den fremkomne opløsning havde en Gardner-viskositet på D, og yderligere svovlsyre og vand tilsattes for at regulere pH til 4 og give et tørstofindhold på 22,5%.

EKSEMPEL C

Yderligere en kationisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes, hvor de grundliggende reaktanter var methyldiallylamin og epichlorhydrin. Til 333 dele methyldiallylamin tilsattes langsomt 290-295 dele koncentreret saltsyre for at tilvejebringe en opløsning med en pH-værdi på 3-4. Opløsningen gennembobledes derefter med nitrogen i 20 minutter, og temperaturen indstilledes til $50-60^{\circ}\text{C}$. En vandig 10,7% opløsning af natriumbisulfit og en vandig 10,1% opløsning af t-butylhydroperoxid tilsattes samtidig til reaktionsblandingen over en periode på 4-5 timer, indtil den resulterende polymer, poly(methyldiallylaminhydrochlorid), havde et viskositetstal på 0,2 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter på en 1% opløsning i vandig 1 molær natriumchlorid ved 25°C . Mængden af anvendt natriumbisulfit og t-butylhydroperoxid var i begge tilfælde to molprocent baseret på polymergentagelsesenhederne.

Til ovenstående polymeropløsning tilsattes derefter 600 dele vandigt 4% natriumhydroxid, og temperaturen af den fremkomne opløsning indstilledes til 35°C . Efter tilsætning af tilstrækkelig meget vand til at bringe polymeropløsningens tørstofindhold ned på 22% tilsattes 416,3 dele epichlorhydrin. Temperaturen af reaktionsblandingen blev holdt på ca. 45°C , medens Gardner-viskositeten af blandingen steg fra mindre end A til B+. Efter tilsætningen af 304 dele 36% saltsyre opvar-

medes reaktionsblandingen til 80°C og blev holdt ved denne temperatur under kontinuerlig tilsætning af yderligere mængder saltsyre, indtil reaktionsblandingen pH-værdi havde stabiliseret sig ved 2 i en time. Reaktionsblandingen afkøledes derefter til 40°C, pH-værdien indstilledes til 3,5-4,0 med vandigt 4% natriumhydroxid, og der fortyndedes til 20% tørstof.

Harpiksproduktet fra ovenstående proces må inden anvendelse ifølge opfindelsen baseaktiveres. Dette opnås ved at tilsætte 18 dele vand og 12 dele énmolær natriumhydroxidopløsning til hver 10 dele af opløsningen af harpiksen med 20% tørstof. Den fremkomne opløsning med 5% tørstof bør efter modning i 15 minutter have en pH-værdi på 10 eller derover. Yderligere natriumhydroxid må om nødvendigt tilsættes for at opnå dette pH-niveau.

EKSEMPEL D

En anden anvendelig kationisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes af bis(3-aminopropyl)methylamin, urinstof og epichlorhydrin. 210 dele af aminen og 87 dele urinstof anbragtes i en reaktionsbeholder, opvarmet til 175°C, blev holdt ved denne temperatur i en time og derefter afkølet til 155°C. Vand tilsattes til reaktionsproduktet i en mængde på 375 dele, og den fremkomne opløsning afkøledes til stuetemperatur.

Til 271 dele af ovenstående opløsning tilsattes 321 dele vand, 29 dele koncentreret saltsyre og 89,6 dele epichlorhydrin. Temperaturen af reaktionsblandingen blev holdt mellem 39° og 42°C i ca. 85 minutter, medens Gardner-viskositeten af blandingen steg fra A-B til L+. Der tilsattes derefter til blandingen 60 dele koncentreret saltsyre, og den resulterende blanding opvarmedes i fire timer til en temperatur mellem 60 og 75°C, idet der efter ca. halvanden time tilsattes endnu ni dele saltsyre for at holde pH-værdien under 2. Blandingen afkøledes derefter til stuetemperatur. Det fremkomne epichlorhydrinmodificerede polyaminurylenprodukt indeholdt 27% tørstof.

Ovennævnte produkt må inden anvendelse ifølge opfindelsen også baseaktiveres. Aktivering gennemføres ved at tilsætte 10 dele af ovenstående produkt til 10 dele énmolær natriumhydroxidopløsning, modning af den fremkomne opløsning i 15 minutter og derefter fortynding af opløsningen (13,5% tørstof) til 5% tørstof eller derunder inden brug.

EKSEMPEL E

En anionisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilles af akrylamid, akrylsyre og glyoxal. Til en reaktionsbeholder forsynet med en mekanisk omrører, termometer, tilbagesvaler og nitrogentilførringsorgan tilsattes 890 dele vand. I vandet opløstes der derefter 98 dele akrylamid, to dele akrylsyre og halvanden del vandig 10% cupri-sulfat. Den fremkomne opløsning gennembobledes med nitrogen og opvarmedes til 76°C, på hvilket tidspunkt to dele ammoniumpersulfat opløst i seksenhalv dele vand tilsattes. Temperaturen af reaktionsblandingen steg 21,5°C over en periode på tre minutter efter persulfattilsætningen. Da temperaturen var nået tilbage til 76°C blev den holdt der i to timer, hvorefter reaktionsblandingen afkøledes til stuetemperatur. Den fremkomne opløsning havde en Brookfield-viskositet på 54 centipoise ved 21°C og indeholdt under 0,2% akrylamid 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 vandigt 40% glyoxal (15,64 dele eller 0,255 ækvivalent baseret på amidgentagelsesenheder glyoxal). pH-værdien for den fremkomne opløsning indstilledes til 9,25 ved tilsætning af 111,3 dele vandigt 2% natriumhydroxid. I løbet af ca. 20 minutter efter natriumhydroxid-tilsætningen 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 F

Et andet eksempel på en anionisk, vandopløselig, nitrogenholdig polymer fremstilledes under anvendelse af alene akrylamid og glyoxal som reaktanter. I en reaktionsbeholder forsynet med omrører, termometer og tilbagesvaler anbragtes 350 dele akrylamid, en del phenyl- β -naphthylamin og 3870 dele chlorbenzen. Denne blanding opvarmedes til 80-90°C under kraftig omrøring for delvis at smelte og delvis opløse akrylamidet.

En del natriumhydroxidflager tilsattes derefter til blandingen, og efter en induktionsperiode indtrådte en exoterm reaktion, og der udskiltes polymer på omrøreren og på reaktionsbeholderens vægge. Endnu tre portioner bestående af en del natriumhydroxidflager tilsattes til reaktionsblandingen med tredive minutters intervaller, hvorefter reaktionsblandingen opvarmedes til ca. 90°C i en time. Den varme chlorbenzen dekanteredes derefter, og det tilbageblevne tørstof, en forgrenet,

vandopløselig poly(β -alanin) vaskedes tre gange med acetone og opløstes derefter ved stuetemperatur i 1000 dele vand. Den således fremkomne uklare opløsning med en pH-værdi på ca. 10,5 opvarmedes til ca. 75°C i ca. 30 minutter for at opnå delvis hydrolyse af amidgrupperne i poly(β -alaninet), og kraftdamp blæstes gennem opløsningen, indtil det tilbageblevne chlorbenzen var blevet fjernet og det sidste spor af polymer opløst. Efter afkøling indstilledes pH-værdien af opløsningen til ca. 5,5 med svovlsyre. Den opløste polymer indeholdt ca. 2 molprocent carboxylgrupper, bestemt ved potentiometrisk titrering.

Til en vandig 15% opløsning af ovenstående polymer tilsattes en vandig 40% opløsning af glyoxal i tilstrækkelig mængde til at give 25 molprocent glyoxal baseret på amidgentagelsesenhederne i polymeren. pH-værdien af den fremkomne opløsning hævedes langsomt til ca. 9,0-9,5 ved stuetemperatur ved tilsætning af fortyndet vandig natriumhydroxid, og pH-værdien blev holdt på dette niveau, indtil en stigning i Gardner-viskositet på 5-6 enheder havde fundet sted. Opløsningen fortyndedes derefter hurtigt med vand til 10% totalt tørstof og indstilledes til en pH-værdi på 5,0 med svovlsyre.

Eksempel 1

90 dele isotaktisk polypropylen med et grænseviskositets-tal $[\eta]$ på 2,1 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydro-naphthalen ved 135°C og 10 dele af en ethylen-akrylcycrorecopolymer (Dow, 92:8 ethylen:akrylsyre, smeltetal 5,3) anbragtes i en lukket autoklave 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/cm² (1000 p.s.i.) ved tilførsel af nitrogen. Den fremkomne opløsning udtømtes fra autoklaven til atmosfæren gennem en åbning med en diameter på 1 mm og en længde på 1 mm, hvilket resulterede i afdampning af methylenchlorid-opløsningsmidlet og dannelse af det ønskede fiberprodukt. Dette fiberprodukt skiveraffineredes derefter 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 E, idet vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer i harpiksblendingen var 1:5. Det rensede fiberprodukt indeholdt efter vask med vand 8,5% tilknyttet harpiks baseret på nitrogenanalyse.

Eksempel 2

Det flashspundne fiberprodukt ifølge Eksempel 1 skiveraffineredes som i dette eksempel med undtagelse af, at der anvendtes et vandigt medium indeholdende 0,05% af blandingen af kationiske og anioniske polymerer. Det rensede fiberprodukt indeholdt efter vask med vand 5,2% tilknyttet harpiks baseret på nitrogenanalyse.

Eksempel 3

Fremgangsmåden ifølge Eksempel 1 gentoges med undtagelse af, at der anvendtes følgende betingelser ved fremstillingen af det udspundne fiberprodukt: 95 dele af polypropylenet, fem dele ethylenakrylsyrecopolymer (Dow, 88:12 ethylen:akrylsyre, 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/cm² (1200 p.s.i.). Det således fremkomne fiberprodukt indeholdt efter skiveraffinering som i Eksempel 1 9,0% afsat harpiks, bestemt ved nitrogenanalyse.

Eksempel 4

Fremgangsmåden ifølge Eksempel 1 blev igen gentaget med undtagelse af, at der denne gang anvendtes følgende betingelser ved fremstillingen af det flashspundne fiberprodukt: 90 dele isotaktisk polypropylen med et grænseviskositetstal $[\eta]$ på 1,3 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphthalen ved 135°C, 10 dele ethylenakrylsyrecopolymer (Union Carbide, 94:6 ethylen:akrylsyre), 900 dele methylenchlorid som opløsningsmiddel, en temperatur på 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.). Fiberproduktet fra denne udspindingsproces skiveraffineredes derefter som i Eksempel 1, hvorved der fremkom fibre indeholdende 7,2% tilknyttet harpiks baseret på nitrogenanalyse.

Eksempel 5

Et flashspundet fiberprodukt fremstilledes efter fremgangsmåden ifølge Eksempel 1 med undtagelse af, at der anvendtes 80 dele af polypropylenet og 20 dele af ethylenakrylsyrecopolymeren ifølge Eksempel 4, 400 dele methylenchlorid, en temperatur på 210°C og et tryk på 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.). Produktet skiveraffineredes som i Eksempel 1, hvorved der fremkom et fiberprodukt indholdende 6,7% afsat harpiks baseret på nitrogenanalyse.

Eksempler 6 og 7

Gentagelse af Eksempel 5 gennemførtes under samme betingelser med undtagelse af, at der anvendtes et vægtforhold på 1:7 mellem den kationiske polymer ifølge Eksempel A og den anioniske polymer ifølge Eksempel E i harpiksblandingen i Eksempel 6 og et vægtforhold på 1:3 mellem polymerene i Eksempel 7. Harpiksoptagelsen i fiberproduktet ifølge Eksempel 6 var 6,5% og i fiberproduktet ifølge Eksempel 7 5,1%.

Eksempel 8

Hver af de syntetiske pulpmasser, fremstillet som beskrevet i Eksemplerne 1-7, blandedes med bleget krafttræpulp (50:50 RBK:WBK, pH 6,5, 500 Canadian Standard Freeness) i forholdet 30% syntetisk pulp til 70% træpulp. Håndark fremstillet af blandingerne tørredes og kalandreredes ved 89 kg/cm (500 lbs/lineær tomme) ved 60°C. Hvidheden, uigennemsigtheden, trækstyrken og Mullen-brudstyrken af de kalandrerede ark bestemtes, og resultaterne 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, hvor 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-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 fremgangsmåden 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 fulgtes under anvendelse af 200 dele krystallinsk polypropylen podet med tre vægtdele maleinsyreanhydrid, 2672 dele methylenchlorid, en temperatur på 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.). Det flashspundne fiberprodukt skiveraffineredes som i Eksempel 1, hvorved der fremkom fibre indeholdende 2,7% afsat harpiks. Den raffinerede pulp blandedes med træpulp, og der fremstilledes og bedømtes håndark som i Eksempel 8. De resulterende ark havde en hvidhed på 82%, en uigennemsiagtighed på 80%, en trækstyrke på 67% og en Mullen-brudstyrke på 71%.

Eksempel 10

Fremgangsmåden ifølge Eksempel 1 anvendtes til at fremstille et flashspundet fiberprodukt af krystallinsk polypropylen podet med seks vægtprocent akrylsyre. Der anvendtes vand:hexan som dispergeringsmedium i vægtforholdet 3:2. Fiberproduktet skiveraffineredes som i Eksempel 1 med undtagelse af, at der anvendtes en vandig 0,5% opløsning af en blanding af den kationiske polymer i Eksempel A med den anioniske polymer i Eksempel F, idet vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer var 1:3. Den på fibre afsatte harpiksmængde var 7,2%. Den rensede pulp blandedes med træpulp, og der fremstilledes og bedømtes håndark som i Eksempel 8. De fremkomne ark udviste en hvidhed på 87%, en uigennemsiagtighed på 79,3% og en trækstyrke på 77%.

Eksempel 11

Halvfems dele h.d. polyethylen (DuPont, smeltetal 5,5-6,5 ved 190°C) erstattede polypropylenet i Eksempel 1, og blandingen med ethylenakrylsyrecopolymeren flashspandtes fra opløsning i methylenchlorid ved 200°C og et tryk på 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.). Fiberproduktet skiveraffineredes som i Eksempel 1, og den rensede pulp blandedes med træpulp, og håndark fremstilledes og bedømtes som i Eksempel 8. De fremkomne ark udviste en hvidhed på 84%, en uigennemsiagtighed på 80%, og trækstyrke på 68% og en Mullen-brudstyrke på 69%.

Eksempel 12

130 dele polypropylen med et grænsevæiskositetstal $[\eta]$ på 2,2 dl/g målt med et Ubbelohde viskosimeter i decahydronaphthalen ved 135°C, 870 dele methylenchlorid, en temperatur på 222°C og et tryk på 70,3 kg/cm² anvendtes ved fremstillingen af et fiberprodukt efter fremgangsmåden ifølge Eksempel 1. 60 dele af fiberproduktet

suspenderedes i 6000 dele vand, den fremkomne suspension omrørtes, og luft indeholdende $24,7 \text{ g/m}^3$ ($0,7 \text{ g/ft}^3$) ozon ledtes gennem suspensionen ved stuetemperatur i en mængde på $1,7 \text{ l/minut}$ ($0,06 \text{ ft}^3/\text{minut}$) i en periode på 15 minutter. Under disse forhold var ozonoptagelsen af fiberen $0,53$ vægtprocent af fibrene, og fibrene havde et syretal svarende til $0,033$ milliækvivalent carboxylgrupper pr. gram fiber. De våde ozoniserede fibre blev skiveraffineret som i Eksempel 1, og det raffinerede produkt fandtes at indeholde $5,4\%$ tilknyttet harpiks baseret på nitrogenanalyse. Den raffinerede pulp blandedes derefter med træpulp (50:50 RBK:WBK, 750 Canadian Standard Freeness), og håndark fremstilledes og bedømtes som i Eksempel 8. De resulterende ark udviste en hvidhed på $87,3\%$, en uigennemsigtighed på $87,6\%$ og en trækstyrke på 84% .

Eksempel 13

Fremgangsmåden ifølge Eksempel 12 blev gentaget med undtagelse af, at ozoniseringsreaktionen forløb over en time. Ozonoptagelsen af fibrene var $1,9\%$, og fibrene havde et syretal svarende til $0,129$ milliækvivalent carboxylgrupper pr. gram fiber. Efter skiveraffinering indeholdt fibrene $5,1\%$ tilknyttet harpiks, og håndarkene fremstillet ifølge Eksempel 8 udviste en hvidhed på $87,2\%$, en uigennemsigtighed på $87,7\%$ og en trækstyrke på 89% .

Eksempel 14

Fremgangsmåden ifølge Eksempel 13 blev gentaget med undtagelse af, at der anvendtes h.d. polyethylen i stedet for polypropylen, og at pentan anvendtes som opløsningsmiddel i stedet for methylenchlorid. 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 uigennemsigtighed på 87% og en trækstyrke på 100% .

Eksempel 15

Idet teknikken ifølge Eksempel 12 generelt blev fulgt, fremstilledes et flashspundet fiberprodukt af h.d. polyethylen podet med 5% maleinsyreanhydrid, der fremstilledes en énprocent suspension af 60 dele af fibrene i vand, og ozon blev ledt gennem fibersuspensionen i en time ved 25°C i en mængde på $0,039 \text{ g/minut}$. De ozoniserede fibre blev skiveraffineret ved en stoftæthed på $0,125\%$ i et vandigt medium indeholdende $0,05\%$ af harpiksblendingen ifølge Eksempel 1. Harpiksopta-

gelsen fra raffineringsproceduren var 5,4%, og efter blanding med træpulp og formning af håndark som i Eksempel 8 udviste de fremkomne ark en hvidhed på 87,5%, en uigennemsigtighed på 85% og en trækstyrke på 85%.

Eksempel 16

Der fremstilledes et polypropylenfiberprodukt under anvendelse af betingelser, som lignede de i Eksempel 12 angivne. En del af dette produkt blandedes med fem vægtprocent træpulp (50:50 RBK:WBK) baseret på polypropylenfibre, og fiberblandingen skiveraffineredes, indtil den blev vanddispergerbar. En énprocent 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 milliækvivalent carboxylgrupper pr. gram fiber. Tredive dele af den ozoniserede pulp blandedes med 70 dele træpulp, og til portioner af den fremkomne blanding tilsattes i papirfremstillingskar fem procent baseret på den totale fibervægt af (a) harpiksblandingen ifølge Eksempel 1, (b) en blanding af den kationiske polymer ifølge Eksempel B med den anioniske polymer ifølge Eksempel E, idet vægtforholdet mellem kationisk og anionisk var 1:5, (c) en blanding af den kationiske polymer ifølge Eksempel C med den anioniske polymer ifølge Eksempel E, idet vægtforholdet mellem kationisk og anionisk var 1:5, og (d) en blanding af den kationiske polymer ifølge Eksempel D med den anioniske polymer ifølge Eksempel E, idet vægtforholdet mellem kationisk og anionisk var 1:5. Efter grundig blanding af tilsætningsstofferne med pulpen fremstilledes og bedømtes håndark som beskrevet i Eksempel 8. Resultaterne er vist i Tabel 2.

Tabel 2

<u>Tilsætnings-</u> <u>stof</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennemsig-</u> <u>tighed</u> (%)	<u>Trækstyrke</u> (%)
(a)	87,8	84,5	67
(b)	87,1	84,3	68
(c)	87,6	84,4	74
(d)	87,8	84,2	69

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

Sammenligningseksempel 17

Idet fremgangsmåden ifølge Eksempel 1 fulgtes, fremstilledes et fiberprodukt af 95 dele polypropylen og fem dele af ethylen-akrylsyrecopolymeren ifølge dette eksempel, og separate portioner af fiberproduktet skiveraffineredes i et vandigt medium indeholdende 0,1% af (a) harpiksblandingen ifølge Eksempel 1, (b) en 1:1 blanding af melaminformaldehydpolymer (Paramel HE, American Cyanamid) og carboxymethylcellulose (CMC, D.S. 0,4, Hercules), og (c) en 2:1 blanding af Paramel og CMC-polymerene. Hver af de fremkomne pulpmasser blandedes med træpulp, og der fremstilledes og bedømtes håndark som beskrevet i Eksempel 8. Resultaterne er vist i Tabel 3.

Tabel 3

<u>Tilsætningsstof</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennemsig- tighed</u> (%)	<u>Træk- styrke</u> (%)	<u>Mullen- 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 harpiksblanding (a) med kendte blandinger (b) og (c) ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke giver et papir med den ønskede styrke.

Sammenligningseksempel 18

Et flashspundet fiberprodukt, stort set identisk med produktet ifølge Eksempel 1, skiveraffineres i seks minutter i vand i en Sprout Waldron-skiveraffinør ved en stoftæthed på 0,25%. Den raffinerede pulp blandedes med bleget krafttræpulp (50:50 RBK:WBK, 500 Canadian Standard Freeness) som i Eksempel 8, og til portioner af den fremkomne blanding tilsattes der i papirfremstillingskar fem procent baseret på den totale fibervægt af (a) harpiksblandingen ifølge Eksempel 7, (b) en blanding af den kationiske polymer ifølge Eksempel B med den anioniske polymer ifølge Eksempel E, idet vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer var 1:3, (c) en blanding af den kationiske polymer ifølge Eksempel C med den anioniske polymer ifølge Eksempel E, idet vægtforholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer var 1:3, og (d) 2:1-blandingen af Paramel og CMC ifølge

Eksempel 17. Yderligere portioner af pulpblandingen behandlede tilsvarende med halvanden procent (a), (b), (c) og (d) baseret på den totale fibervægt. Håndark fremstilledes og bedømtes som beskrevet i Eksempel 8. Resultaterne er angivet i Tabel 4.

Tabel 4

<u>Tilsætningsstof</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennemsig- tighed</u> (%)	<u>Træk- styrke</u> (%)	<u>Mullen- brudstyrke</u> (%)
5,0% (a)	82,5	82,4	87	102
5,0% (b)	81,0	83,8	75	103
5,0% (c)	81,3	80,3	92	86
5,0% (d)	85,6	82,0	50	52
1,5% (a)	85,1	83,6	67	69
1,5% (b)	84,6	82,9	70	68
1,5% (c)	84,0	81,6	70	95
1,5% (d)	86,5	83,1	55	40

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

Sammenligningseksempel 19

Et flashspundet fiberprodukt fremstilledes som i Eksempel 1 med undtagelse af, at ethylen-akrylsyrecopolymeren blev udeladt, og der anvendtes 100 dele polypropylen. Separate portioner af fiberproduktet behandlede i en Waring-blender i vandigt medium indeholdende 1,0% af (a) harpiksblandingen ifølge Eksempel 1, (b) 1:1-blandingen af Paramel og CMC ifølge Eksempel 17 og (c) 2:1-blandingen af Paramel og CMC ifølge Eksempel 17. De fremkomne pulpmasser blandedes med træpulp, og der fremstilledes og bedømtes håndark som beskrevet i Eksempel 8. Tabel 5 viser de opnåede resultater.

Tabel 5

<u>Tilsætnings-</u> <u>stof</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennemsig-</u> <u>tighed</u> (%)	<u>Træk-</u> <u>styrke</u> (%)	<u>Mullen-</u> <u>brudstyrke</u> (%)
(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 kendte tilsætningsstoffer (b) og (c). Ved sammenligning med Eksempel 17 viser resultaterne i forbindelse med tilsætningsstof (a) endvidere betydningen af carboxylfunktionaliteten i den anioniske polyolefinsammensætning, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 20

Firs dele af polypropylenen ifølge Eksempel 1 og 20 dele polystyren-maleinanhydridcopolymer (Arco, 75:25 styren:maleinsyreanhydrid, molekylvægt 19.000) anbragtes i en lukket autoklave sammen med 250 dele hexan og 250 dele vand. Autoklavens indhold omrørtes og opvarmedes til 220°C, på hvilket tidspunkt damptrykket i autoklaven forøgedes til 70,3 kg/cm² (1000 p.s.i.) med nitrogen. Den fremkomne opløsning udspandtes fra autoklaven til atmosfæren gennem en åbning med en diameter på en mm og en længde på en mm, hvorved der dannedes et fiberprodukt.

Portioner af fiberproduktet skiveraffineredes i seks 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 akrylamid 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 F. Hver af de fremkomne pulpmasser blandedes med træpulp, og der fremstilledes og bedømtes håndark som beskrevet i Eksempel 8. De derved opnåede data er angivet i Tabel 6.

Tabel 6

<u>Rense- medium</u>	<u>Hvidhed</u> (%)	<u>Uigennemsig- tighed</u> (%)	<u>Træk- styrke</u> (%)	<u>Mullen- 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 enkelte tilsætningsstoffer anvendes ved fremgangsmåden 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 polymere ifølge opfindelsen, såsom den under (f) anvendte blanding.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af hydrofile polyolefin-fibre, ved hvilken et flashspundet fibrøst polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet bringes i intim kontakt med en fortyndet vandig blanding af vandopløselige, nitrogenholdige kationiske og anioniske polymerer, k e n d e t e g n e t ved,

at den kationiske polymer er reaktionsproduktet mellem epichlorhydrin og (a) et aminopolyamid hidrørende fra en dicarboxylsyre og en polyalkylenpolyamin med to primære aminogruupper og mindst én sekundær eller tertiær aminogruppe, eller (b) en polyalkylenpolyamin med formlen $H_2N(C_nH_{2n}NR)_x C_nH_{2n}NH_2$, hvor R er H eller CH_3 , n er et helt tal på 2-8, og x er et helt tal, eller (c) en poly(diallylamin), eller (d) en polyaminourylen hidrørende fra urinstof og en polyamin med mindst tre aminogruupper, hvoraf i det mindste den ene er tertiær,

at den anioniske polymer er reaktionsproduktet mellem glyoxal og (a) et polyacrylamid indeholdende fra ca. 2 til ca. 15% acrylsyreenheder eller (b) en delvist hydrolyseret, forgrenet poly-(β -alanin) indeholdende fra ca. 1 til ca. 10 mol% carboxylgrupper baseret på amidgentagelsesenheder, og

at forholdet mellem den kationiske polymer og den anioniske polymer på vægtbasis ligger mellem 1:3 og 1:7.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polyethylen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er baseret på polypropylen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, 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.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den anioniske polymer indeholdende carboxylfunktionalitet er en copolymer af ethylen og acrylsyre.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det flashspundne fibrøse polyolefinmateriale indeholdende carboxylfunktionalitet er fremstillet ved flashspinding af poly-

propylen og oxidation af de fremkomne fibre til indføring af carboxylgrupper i polypropylenmolekylet.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendt tegnet ved, at aminopolyamidet hidrører fra adipinsyre og diethylentriamin.

8. Papirprodukt fremstillet ud fra en blanding af træpulp og hydrofile carboxylsyregruppelholdige polyolefinfibre, kendt tegnet ved, at der som hydrofile carboxylsyregruppelholdige polyolefinfibre anvendes sådanne, som er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge et af kravene 1-7.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2413922
US patenter nr. 2595935, 2926116, 3240664, 3556932, 3677888, 3700623,
3743570, 3816556.