(11) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** 141503

DANMARK

(51) Int. Cl.[3] **D 01 D 11/00**
C 08 L 101/08 // C 08 L 23/08

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 2962/70 (22) Indleveret den 8. jun. 1970

(23) Løbedag 8. jun. 1970

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 31. mar. 1980

(30) Prioritet begæret fra den
9. jun. 1969, 831659, US

(71) UNION CARBIDE CORPORATION, 270 Park Avenue, New York, New York 10017, US.

(72) Opfinder: Walter Arthur Miller, 1171 Delaware Drive, Somerville, New Jersey, US: William Patrick Mulvaney, 66 Meadowbrook Drive, Somerville, New Jersey, US.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af fibrøse bånd, ark eller baner med særlig fin fiberstruktur og polymersammensætning til anvendelse herved.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af fibrøse bånd, ark eller baner med særlig fin fiberstruktur ved smelteekstrudering af en blanding indeholdende en vandekstraherbar polymer og en dermed i smelte uforenelig, smelteekstruderbar, fiberdannende, med vand ikke-ekstraherbar polymer efterfulgt af behandling af ekstrudatet med vand. Endvidere angår opfindelsen en polymersammensætning til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1 og omfattende en vandekstraherbar polymer og en dermed i smelte uforenelig, smelteekstruderbar, fiberdannende, med vand ikke-ekstraherbar polymer.

Fremstilling af fibrøse ark, bånd, baner og lignende strukturer ved ekstrudering af sammensatte, men indbyrdes ublandbare, dvs. uforenelige polymere, er kendt fra f.eks. beskrivelserne til USA patent nr. 3.382.305, 3.099,067, 3.234.313 og 3.097.991.

I disse patentbeskrivelser anføres, at der kan fås ekstremt fine fibriller ved smelteekstrudering af en omrørt sammensætning af uforenelige polymere til en ekstruderet formet genstand efterfulgt af opløsning af den ene polymerfase til frembringelse af en struktur af den anden polymerfase i form af ultrafine fibre med tværsnitsdiametre, der typisk er på ikke over 5 µ. Det er dog blevet fastslået som resultat af mange forsøg, at ekstraktion af den ene af polymerfaserne fra strukturen ikke er så let at udføre i praksis simpelt hen, fordi organiske opløsningsmidler ikke angriber tofasestrukturen hurtigt nok til at ekstrahere hele den ene polymerfase og efterlade den anden polymerfase som en ønsket løs mikrofibrilstruktur. For at opnå tilfredsstillende ekstraktion er det nødvendigt at anvende lange ekstraktionsperioder, som hyppigt bevirker ødelæggelse af den fremkomne ekstraherede struktur og i hvert fald gør dens behandling yderst vanskelig. Hertil kommer, at de til udludning af den opløselige polymerfase anvendte organiske opløsningsmidler er relativt kostbare og er udsat for betydelige tab, fordi det er nødvendigt at bortdestillere opløsningsmidlet for at tillade genvinding af den ekstraherede polymerfase.

I US patentskrift nr. 3.499.822 og det tilsvarende danske patentskrift nr. 128.614 beskrives fremstilling af en ekstruderet arkstruktur, der i sin færdige form fremtræder som en ekspanderet måtte af fine forgrende tråde med en diameter på 1/2 til 10 µ, som danner et sammenhængende netværk, og som fås ved den såkaldte "splitfibermetode". Dette ark er fremstillet ved ekstrusion af to i smelte ublandbare polymerfaser A og B, som efter ekstrusion underkastes koldstrækning og derpå omdannes til et splitfiberprodukt ved gnidning mellem overflader med høj friktionskoefficient, idet det ekstruderede bånd rulles og snoes, og materialet bukkes frem og tilbage, således at der opstår spalterevner. Denne gnidning fortsættes, indtil der fås et juteagtigt garn (et såkaldt høstbindegarn). Dog kan man erstatte denne mekaniske opsplitning af en udludning med organiske opløsningsmidler såsom xylen eller pentylacetat ved 80-90°C.

I tillæg til ovennævnte mekaniske opsplitningsbehandling kan B-fasen, hvor denne består af polyoxyethylen, udludes ved behandling med 3 N vandig saltsyre tilsat lidt syntetisk vaskemiddel, hvor A-fasen udgøres af polypropylen; men der advares mod brugen af kraftigere vandig saltsyre end halvnormal, når A-fasen består af polycaprolactam, idet sidstnævnte i så fald vil kvælde. Det anføres, at fiberstrukturen i denne situation ikke kan fremstilles ved udludning således som med organiske ekstraktionsmidler, men kun ved valsning på tværs af længderetningen, dvs. splitpåvirkning af mekanisk art.

Endvidere kan en ionomer indgå i B-fasen, f.eks. en copolymer af ethylen og acrylsyre, hvis carboxylsyregruppe er delvis neutraliseret, dvs. i form af et natriumdelsalt; men disse ionomere benyttes for at forøge fibrenes overfladefriktion, således at opsplitningen i det væsentlige finder sted i B-fasen, der herefter udgør et overfladelag på fibrene, idet der ikke udludes, men kun foretages mekanisk opsplitning.

Den foreliggende opfindelse bygger på to særlige træk, nemlig brugen af en i og for sig kendt copolymer opbygget af

ethylen- og acrylsyre- og/eller methacrylsyreenheder, hvor carboxylsyregrupperne kan være delvis neutraliseret, navnlig i form af et alkalimetaldelsalt, og brugen af et ekstraktionshjælpemiddel. Herved har det for første gang vist sig muligt at foretage fuldstændig ekstraktion af B-fasen uden forudgående mekanisk opsplitning og vel at mærke under anvendelse af det billige vand som ekstraktionsmedium. Dette tillader specielt fremgangsmådens gennemførelse ved kontinuerlig drift i kommerciel skala.

Til underbygning af, at begge disse ovennævnte betingelser er nødvendige og tilstrækkelige til opnåelse af opfindelsens formål tjener nedenstående sammenligningseksempel, hvor fremgangsmåden gennemføres på to måder: a henholdsvis b, hvoriblandt kun sidstnævnte repræsenterer opfindelsen ved at indbefatte brugen af et ekstraktionshjælpemiddel, nemlig i form af glycerol, medens førstnævnte repræsenterer en tillempning af kendt teknik. Det ses tydeligt, at man ved varianten a af den kendte teknik ikke opnår den med opfindelsen tilsigtede hurtige udludning af B-fasen ved ekstraktion med kogende vand (hvilket i praksis vil sige vand af 95-98°C).

På baggrund af den fra ovennævnte litteratur kendte teknik må det med opfindelsen tilvejebragte fremskridt således regnes for en såvel i høj grad ønskelig som overraskende berigelse af teknikken inden for dette område.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er i overensstemmelse med det ovenfor anførte ejendommelig ved, at man som den vandekstraherbare polymer i en mængde på 30-60 vægtprocent, beregnet på hele sammensætningen, anvender en vanddispergerbar, eventuelt delvis neutraliseret, copolymer af ethylen og 14-55 vægtprocent, beregnet på copolymerens vægt, af acrylsyre og/eller methacrylsyre, og at man anvender op til 20 vægtprocent, men fortrinsvis 5-15%, beregnet på hele sammensætningen, af et ekstraktionshjælpemiddel, som er en organisk forbindelse, der er mindst lige så hygroskopisk som ethylencopolymeren, er ublandbar og ikke-reaktiv med den anden polymer, har højere kogepunkt end den under ekstruderingen overholdte temperatur, og at den formede genstand behandles med, fortrinsvis alkalisk, vand til ekstraktion af ethylencopolymeren fra polymersammensætningen, idet ekstrak-

tionshjælpemidlet kan foreligge enten i polymerblandingen eller i vandet. Yderligere en fordel ved denne fremgangsmåde er, at den ekstraherede polymer let kan genvindes uden bekostelig destillation, men simpelt hen ved at fældes fra den vandige opløsning efterfulgt af tørring.

Den foreliggende opfindelse angår også en til anvendelse ved fremgangsmåden smelteekstruderbar ublandbar polymersammensætning, som er ejendommelig ved, at den vandekstraherbare polymer er en vanddispergerbar, eventuelt delvis neutraliseret, copolymer af ethylen og 14-55 vægtprocent, beregnet på copolymerens vægt, af acrylsyre og/eller methacrylsyre og udgør 30-60 vægtprocent af sammensætningen, der indeholder op til 20 vægtprocent, men fortrinsvis 5-15%, beregnet på hele sammensætningen, af et ekstraktionshjælpemiddel, som er mindst lige så hygroskopisk som ethylencopolymeren, er ublandbart og ikke-reaktivt med den anden polymer og har højere kogepunkt end sammensætningens temperatur under ekstruderingstrinnet. Den førnævnte copolymer karakteriseres ved at være vandopløselig eller vanddispergerbar i hel eller delvis neutraliseret form, dvs. som salt. Sådanne copolymere og salte deraf er velkendte og vil opløses eller dispergeres i basisk vandig opløsning, men vil fældes derfra ved ændring af badets pH fra alkalisk tilstand til sur tilstand. Dette kan gennemføres ved at sætte nok syre til badet til at tilvejebringe en neutral til sur opløsning. Fortrinsvis er den tilsatte syremængde tilstrækkelig til at gøre opløsningen eller dispersionen sur. Den fældede copolymer kan derpå vaskes fri for salte og tørres ved moderat temperatur og er så klar til genanvendelse.

Ekstraktionshjælpemidlet har relativt lav molekylvægt, typisk under ca. 2500, fortrinvis under 1000. Det er i det mindste lige så hygroskopisk som ethylen-acrylsyre- og/eller -methacrylsyrecopolymeren. Fortrinsvis er ekstraktionshjælpemidlet uforeneligt med den anden polymerfase, der er til stede i smelten før ekstrudering. Det kan tilsættes i kombination med den førnævnte copolymer, eller det kan sættes direkte til polymersammensætningen uden først at blandes med copolymeren.

De ethylen-acryl- og/eller methacrylsyrecopolymere, som anvendes ved fremgangsmåden og i sammensætningen ifølge opfindelsen, er beskrevet i US patentskrift nr. 3.264.272 og 3.321.819, der er rettet på copolymerenes saltform; men det er klart, at copolymerene kan anvendes i både den frie syreform og saltformen. Copolymerens indhold af polymeriseret acrylsyre og/eller methacrylsyre er som nævnt på mindst 14 og ikke mere end 55 vægtprocent, beregnet på copolymerens vægt, idet den resterende vægtandel er polymeriseret ethylen. Det er mest ønskeligt, at copolymerene har et smelteindeks på ikke over ca. 300 og ikke under ca. 0,1 udtrykt i decigram pr. minut.

Forsæbningsgraden bør være i det mindste tilstrækkelig til at bevirke, at polymeren er delvis opløselig i vand, forstået i praksis således, at den tillader opløsning i vand ved 100°C af mindst 25 vægtprocent af copolymeren.

Den førnævnte ethylen-acrylsyre og/eller -methacrylsyrecopolymer og især delsalte deraf, hvor kun en del af carboxylgrupperne er neutraliseret ved saltdannelse, kan blandes i tør tilstand eller i smeltet tilstand med de andre polymerkomponenter ved de metoder, der er beskrevet i de ovenfor omtalte patentskrifter med hensyn til ekstrudering af ublandbare polymersammensætninger, jfr. US patentskrift nr. 3.382.305, 3.099.067 og 3.097.991. Ved blanding af copolymerene og de andre polymerbestanddele til fremstilling af en uforenelig polymersammensætning kan man også ved en sådan blandingsoperation som komponent indbefatte det ovenfor beskrevne ekstraktionshjælpemiddel.

Anvendelige polymere til brug som den tilbageblivende fase efter ekstraktion til dannelse af de særlig fine fibre indbefatter en hvilken som helst af de polymere, der er smelteekstruderbare, fiberdannende og uforenelige i smelte med ethylen-acrylsyre og/eller -methacrylsyrecopolymer, og som efter ekstrudering kan orienteres molekylært. Den sidste betingelse er ikke kritisk; men når der ønskes optimale styrkeegenskaber, foretrækkes denne egenskab ved polymeren.

Ved udøvelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen benyttes op til 20 vægtprocent af ekstraktionshjælpemidlet, men fortrinsvis 5 til 15 vægtprocent af ekstraktionshjælpe-

midlet, 30 til 60 vægtprocent af ethylen-acrylsyre og/eller -methacrylsyrecopolymeren og 30 til 60 vægtprocent af den eller de andre dermed ublandbare polymere, alt beregnet på hele sammensætningens vægt.

Ekstraktionshjælpemidlet er en hygroskopisk organisk forbindelse, der opløser eller opløses i ethylen-acrylsyre- og/eller -methacrylsyrecopolymeren, især i nærværelse af vand, men er klart uopløselig i den anden polymerfase, som anvendes i sammensætningen, der skal ekstruderes. I øvrigt har dette hjælpemiddel et kogepunkt, som er højere end ekstruderingstemperaturen. Sådanne forbindelser med disse egenskaber, der er egnet som ekstraktionshjælpemiddel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har væsentlig hygroskopicitet, relativt høj molekylvægt på typisk under 2500, er blandbare med ethylen-acrylsyre- og/eller methacrylsyrecopolymeren og har et kogepunkt over polymersammensætningens ekstruderingstemperatur, indbefatter polyalkoholer, ethere, sulfoxider, amider, carboxylsyrer, phosphonsyrer, phosphonater, phosphater, sulfater, sulfonater, aminer, kvaternære ammoniumforbindelser, kvaternære phosphoniumforbindelser, aminooxider og forbindelser indeholdende en kombination af de ovenfor anførte grupper som dele deraf. Særligt foretrukne er alkoholerne og ethrene på grund af deres høje hygroskopicitet, temperaturstabilitet og forenelighed med ethylen-acrylsyre og/eller methacrylsyrecopolymere.

Anvendelige ekstraktionshjælpemidler er også monooler, der indeholder ethergrupper, f.eks. methylether af ethylenglycol, ethylether af ethylenglycol og lignende. Også polyalkylenoxidalkoholer indeholdende en hydroxylgruppe såsom monoalkylethere af polyalkylenoxider, f.eks. monoethylether af polyethylenglycol, monoethylether af polyalkylenoxider, f.eks. monoethylether af polyethylenglycol, monoethylether af polypropylenglycol, monobutylether af blokcopolymere eller tilfældigt opbyggede copolymere af ethylenoxid og propylenoxid, monomethylether af polytetramethylenoxid og lignende. Frem for ethrene kan anvendes monoestrene, f.eks. de ved omsætning af et mol af en mono- eller polycarboxylsyre med et mol af en alkylenetherglycol dannede estere, alt under forudsætning

af, at molekylvægten af et sådant esteromsætningsprodukt ikke overstiger ca. 2500.

Polyolerne, dvs. organiske polyhydroxyalkoholer, kan være alkan-di-, -tri-, og -tetraoler såsom ethylenglycol, 1,2-propylenglycol, 1,3-propylenglycol og glycerol samt delestere deraf såsom fedtsyreglyceriddiol. Som meget egnede polyoler må også medtages polyalkylenetherpolyolerne såsom polyethylenoxiddiol, poly-1,2-propylenetherglycoler, poly-1,4-tetramethylenetherdioler, copolymerdioler dannet ud fra ethylenoxid og 1,2-propylenoxid, polypropylenoxid-trioladdukterne af 1,2,6-hexantriol og lignende.

Således som påpeget ovenfor kan ekstraktionshjælpemidlet forblandes med ethylen-acrylsyre- og/eller -methacrylsyre-copolymeren, eller hvis det er tilstrækkelig opløseligt i sådanne copolymere, kan det absorberes deri. Alternativt kan ekstraktionshjælpemidlet inkorporeres sammen med den anden polymer ved fremstilling af den ublandbare polymer-sammensætning, eller det kan inkorporeres særskilt. Herved kan man gå frem således som anført i de ovenfor omtalte patentskrifter ved inkorporering af ekstraktionshjælpemidlet, uden at det er nødvendigt at anvende en speciel teknik.

Ethylen-acryl- og/eller methacrylsyrecopolymeren anvendes som sådan eller i sin saltform, der f.eks. fås med alkalimetaller, ammoniak og/eller aminer, jfr. ovennævnte USA patentskrifter nr. 3.264.272 og 3.321.819, og den gør copolymerene vandopløselige. Graden af saltdannelse, som kan anvendes i copolymeren ved fremstilling af den ublandbare polymersammensætning, er typisk mindre end den totale saltdannelse, dvs. at kun en del af copolymerens carboxylgrupper neutraliseres ved saltdannelse. Sædvanligvis er færre end 75%, men mindst ca. 20% af carboxylgrupperne neutraliseret ved saltdannelse. Formålet hermed er i forvejen at gøre mindst en del af copolymeren vandopløselig, så man forøger den hastighed, med hvilken udludningen af denne copolymerfase gennemføres med vand og ekstraktionshjælpemiddel, når en ekstruderet formet genstand udsættes for udvaskning med vand.

Ekstraktionshjælpemidlet er en anden faktor til forøgelse af udludningshastigheden for ethylen-acryl- og/eller -metha-

crylsyrecopolymerfasen fra en ekstruderet genstand. Ved den foretrukne udøvelse af den foreliggende opfindelse er ethylen-acrylsyre- og/eller -methacrylsyrecopolymeren delvis neutraliseret og blandet med ekstraktionshjælpemidlet. Kombinationen af disse to foranstaltninger giver optimumhastighed for udludning af copolymerfasen fra en ekstruderet genstand.

Den anden væsentlige bestanddel ved fremstilling af den ublandbare polymersammensætning er den efter ekstraktionen tilbageblivende polymerfase, som kan bestå af én eller flere smelteekstruderbare polymere, der er ublandbare med ethylen--acrylsyre- og/eller -methacrylsyrecopolymeren i smelte. Desuden er disse polymere i alt væsentligt uopløselige i ekstraktionshjælpemidlet. I praksis bestemmes valget af den eller de ublandbare polymere af den type fibre, som ønskes i den fibrøse struktur, når ethylen-acryl- og/eller methacrylsyrecopolymeren er ekstraheret. Disse polymere kan være bløde eller hårde polymere eller derimellem, alt efter den fibrøse banes endelige anvendelse.

Disse polymere blandes med den førnævnte ekstraherbare ethylen-acrylsyrecopolymer og eventuelt med ekstraktionshjælpemiddel (hvis ikke dette først tilføres med vandet), og smelteekstruderes til baneform, f.eks. som en stang, et bånd eller en i én retning orienteret film eller strimmel, der eventuelt skæres i længder, og efter fjernelse af ethylencopolymeren og ekstraktionshjælpemidlet ved udludning med vand fås ultrafine fibre, som hver for sig er i besiddelse af fibres dimensionsegenskaber, nemlig en i alt væsentlig cylindrisk aflang form, og de kan benyttes som et blår eller til fremstilling af ekstremt tynde fiberark, idet opskæring til stabel eventuelt først udføres på dette trin.

De andre anvendelige polymere, dvs. forskellige fra de vandopløselige ethylen-acrylsyrecopolymere, klassificeres som ikke-ekstraherbare polymere, idet de efterlades som ultrafine fibre, når en ekstruderet genstand behandles med vand for at fjerne den ekstraherbare ethylen-acrylsyrecopolymer. I overensstemmelse hermed benyttes udtrykkene "ikke-ekstraherbar polymerfase" og "ekstruderede ultrafine fibre" om denne

polymer før og efter ekstraktion, da det vil forstås, at der fås en ultrafin fiberstruktur i den ekstruderede genstand, efter at den ekstraherbare copolymer er fjernet derfra ved ekstraktionsmetoder, som indebærer anvendelse af vand som ekstraktionsmiddel. Før ekstraktion af den ekstruderede genstand, der normalt foreligger i baneform, har denne nærmest en tavestruktur, især efter strækorientering, af fine taver af vekslende polymerfaser, dvs. af nævnte copolymer af ethylen-acryl- og/eller methacrylsyre, der er ekstraherbar og siden fjernes ved ekstraktion med vand fra den formede struktur, og af ikke-ekstraherbar polymer, der siden udgør de ultrafine restfibre, der efterlades i fast form efter fjernelse af den ekstraherbare copolymerfase med vand.

Efter gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som omfatter ekstraktion med vand, kan man også om ønsket i forbindelse med sådan vandekstraktion tilføje et trin med ekstraktion ved hjælp af organisk opløsningsmiddel, hvor den ekstruderede genstand indeholder mindst to forskellige ublandbare polymerfaser foruden den med vand ekstraherbare ethylen-acrylsyrecopolymerfase, idet man først ekstraherer den vandopløselige ethylen-acrylsyrecopolymerfase og derefter med et passende opløsningsmiddel ekstraherer den ene af de tilbageværende ublandbare polymerfaser under anvendelse af et uorganisk opløsningsmiddel derfor, hvilket opløsningsmiddel ikke er et opløsningsmiddel for den anden tilbageværende polymerfase, som til slut vil udgøre en mere åben finfibrillær banestruktur.

En fordel ved den foreliggende opfindelse består i den hurtige åbning af den ekstruderede bane under anvendelse af vand som opløsningsmiddel for copolymeren af ethylen--acryl- og/eller -methacrylsyre på grund af det i polymerfasen allerede indeholdte ekstraktionshjælpemiddel. Dette indledende ekstraktionstrin åbner den formede genstands indre, således at der dernæst fås hurtigere opløsning af den anden i vand uopløselige polymerfase ved hjælp af et organisk opløsningsmiddel, som selektivt opløser og fjerner kun denne polymerfase af de to ublandbare faser, der er ladt tilbage

efter vandekstraktionstrinnet, så der til slut kun efterlades den tredie polymerfase, som det er hensigten at have tilbage i form af fine fibre efter begge ekstraktionstrin. Selv om dette indebærer et ekstra trin, kan det være mere fordelagtigt end enkelt-ekstraktion af ethylen-acrylsyrecopolymeren med vand fra et tofasesystem, da den totale ekstraktionstid herved alligevel kan nedbringes ved passende valg af komponenterne med henblik på selektiv opløseliggørelse.

Ved den følgende karakterisering af opfindelsen henvises der til visse definitioner til karakterisering af de polymere, der er beregnet på at udgøre restfiberkomponenten efter vandekstraktionstrinnet. Ved definition af sådanne fibre skal der henvises til trækmodulet. Dette udtryk således som anvendt i nærværende beskrivelse og krav er 1% trækmodulet for den polymer, der anvendes ved fremstillingen af den pågældende særlige ultrafine fiber bestemt i overensstemmelse med ASTM D-638.

De ultrafine fibre, der har et trækmodul på under ca. 25.000 kaldes her "bløde ultrafine fibre". Ultrafine fibre, som har et højere trækmodul kaldes her "hårde ultrafine fibre".

Der kan anvendes to typer blød polymer ved praktiseringen af den foreliggende opfindelse til fremstilling af elastomere, bløde, ultrafine fibre og af ikke-elastomere, bløde, ultrafine fibre. De elastomere, bløde, ultrafine fibre er opbygget af en polymer med et trækmodul på under ca. 10.000 bestemt ved 25°C, hvilket trækmodul fortrinsvis er på over 100 og helst på over 250. Det er ønskeligt, at den har en trækbrudstyrke på mindst 3,5 kg/cm^2, fortrinsvis mindst 14 kg/cm^2 og helst på mindst 42 kg/cm^2. Den elastomere ultrafine fiber tåler i isoleret tilstand en forlængelse på mindst 100% (dvs. stræk uden brud), gennemført ved en hvilken som helst temperatur, og den udviser mindst ca. 50%'s elastisk tilbagevenden i løbet af 10 minutter, når den afspændes ved stuetemperatur (25°C). Desuden er den elastomere ultrafine fiber i stand til mindst 25%'s fuld elastisk forlængelse ved stuetemperatur. Den elastomere polymer som anvendes ved fremstilling af den ultrafine fiber, er smelteekstruderbar og giver efter udludning af den vandekstraherbare fase fibre med ekstremt fin diameter, såsom

under 5 μ i diameter.

Særlig illustrative smelteekstruderbare polymere er termoplastiske polymere, men også ikke helt termoplastiske polymere kan anvendes, fordi de indeholder en vis mængde tværbinding og sammen med den ekstraherbare copolymer er i stand til at formes til en bane ved ekstrudering.

Den ikke-elastomere, bløde ultrafine fiber er også fremstillet af en polymer, der er smelteekstruderbar. Den har et trækmodul på mindre end ca. 25.000, men almindeligvis over 5.000. Som ultrafin blød fiber har den dog ikke kautsjukkvalitet, således som det vises ved, at den ikke har elastisk tilbagevenden, når den efter 100%'s strækforlængelse afspændes i løbet af 10 minutter ved stuetemperatur. Selv om denne fiber er blød, betragtes den typisk som noget hårdere og stivere end den elastomere, ultrafine fiber.

Den hårde ultrafine fiber, som fås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, når man går ud fra en smelteekstruderbar polymer, der har et trækmodul på over ca. 25.000 og fortrinsvis over ca. 50.000, har iøvrigt samme egenskaber, herunder ikke-kautsjukagtig kvalitet, som beskrevet for den bløde, ikke-elastomere, ultrafine fiber.

Øvrige anvendelige råmaterialer er andre for fremgangsmåden indifferente ingredienser, som ikke er kritiske for fremstillingen af porøse, arklignende strukturer. Sådanne materialer indbefatter f.eks. fyldstoffer, pigmenter, farvestoffer og blødgøringsmidler. De kaldes her "indifferente ingredienser".

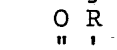
Illustrative for ikke-elastomere, bløde polymere, som udgør de bløde, ikke-elastomere, ultrafine fibre, er følgende: polyethylen med lav massefylde, polyvinylacetat, i alt væsentligt vanduopløseligt, delvis hydrolyseret polyvinylacetat, ikke-elastomere copolymere af ethylen og alkylacrylater såsom ethylacrylat, n-butylacrylat og 2-ethylhexylacrylat og lignende, maleinsyreanhydridaddukter af pyrolyseret polyethylen (dvs. polyethylen, som har været udsat for varmebehandling for at reducere dets molekylvægt), polypropylen, copolymere af ethylen og propylen, poly-epsilon-caprolacton, helt aliphatiske polyestere og polycarbonatharpikser og lignende.

Illustrative for elastomere polymere, som frembringer de bløde, elastomere, ultrafine fibre, indbefatter f.eks. elastomere polyurethaner, polyamider, polyestere, polycarbonater, polyalkylacrylater, copolymere af ethylen og ethylacrylat, som kan forsæbes delvis med natriumhydroxidopløsning og lignende, men som er vanduopløselige.

Egnede polyurethanelastomere er de segmenterede polymere af bløde, ved lav temperatur smeltende, hydroxylterminerede polymere, som er bundet gennem urethanbindinger til stift, ved høj temperatur smeltende urethan, polyamid, polyurinstof og/eller polyester, som er termineret med isocyanatogrupper eller med polyisocyanater reaktionsdygtige grupper (såsom hydroxyl, amino, mercapto og lignende).

De mere ønskelige polyurethaner har typisk mindst 1, fortrinsvis mindst 2, gentagne polyethergrupper, altså en polymerdel med gentagne etherbindinger, dvs. -C-O-C-, hvorved de op til oxygenet stødende carbonatomer er mættede, i deres uendelige kædestruktur og/eller mindst 1, fortrinsvis mindst 2, gentagne polyestergrupper, altså en polymerdel med gentagne esterbindinger, dvs.

-C-O-, i deres uendelige kædestruktur. Polyether- og polyestergrupperne har fortrinsvis en molekylvægt på mindst ca. 500 og på ikke over ca. 7000. De føjes til resten af polymeren ved hjælp af urethanylbindinger, dvs.



-O-C-N-, hvori R kan være hydrogen eller en organisk gruppe såsom alkyl med 1-8 carbonatomer, cycloalkyl med 5-8 carbonatomer, phenyl eller benzyl. Urethanylbindingen er bundet til et carbonatom i den organiske rest af et organisk diisocyanat, som på sin side atter er bundet gennem nitrogenatomer i en amidbinding

(dvs. -N-C-) til en af de aktive hydrogenfrie (således som bestemt ved den velkendte Zerewitinoffmetode) rester af f.eks. en organisk diol, en polyaminforbindelse eller amino til dannelse af en urinstofbinding

(dvs. -NH-C-NH-). Polyether- og polyestergrupperne, som her

er beskrevet kan også indeholde urethanylbindinger af den ovenfor beskrevne type i deres kæde. Sådanne blokke har ønskeligt et smeltepunkt på under 150°C og fortrinsvis under 60°C, nemlig ikke stærkt afvigende fra smeltepunktet for de monomere, der indgår i blokkene.

Polyestergruppen kan dannes ved omsætning af en dicarboxylsyre med en organisk diol eller ved kondensationspolymerisation af en α,Ω-hydroxycarboxylsyre eller en α,Ω-lacton. Fortrinsvis er disse polyestere endeblokeret ved hydroxyl, idet polyesterendegruppen er hydroxylbundet til ikke-carbonylholdige carbonatomer. Disse polyestere omsættes derpå, hvis de har den ønskede molekylvægt, med et organisk diisocyanat, mest ønskeligt i forholdet mindst 2 mol diisocyanat til 1 mol polyester, til dannelse af en diisocyanato-endeblokeret præpolymer. Denne præpolymer omsættes derpå med et kædeforlængelsesmiddel såsom diol- eller dithiol-kædeforlængelsesmidler, diamino-kædeforlængelsesmidler eller vand til dannelse af en praktisk talt lineær, i opløsningsmiddel opløselig polyurethan. En fremgangsmåde til fremstilling af ovennævnte polyurethaner findes beskrevet i USA patentskrift nr. 3.097.192. Specifikke illustrationer for kædeforlængelsesmidler indbefatter hydrazin, ethylendiamin, 1,3-propylendiamin, 1,4-butandiamin, 1,6-hexamethylendiamin, 1,4-piperazin, ethylenglycol, 1,2-propylenglycol, 1,4-butandiol, ethanolamin, diethanolamin, urinstof og dimethylolurinstof.

Andre hensigtsmæssige polyestere kan fremstilles ved omsætning af epsilon-caprolacton og/eller alkylsubstitueret epsilon-caprolacton og en aktivt hydrogen indeholdende initiator såsom vand, ethylenglycol, ethylendiamin, diethylenglycol, dipropylenglycol eller 1,2-propylenglycol således som beskrevet i beskrivelserne til USA patent nr. 3.169.945, 3.186.971 og 3.427.346.

Polyestrene med hydroxylendegrupper og med en molekylvægt på over 500 og op til 7.000 kan derpå omsættes med et organisk diisocyanat til fremstilling af en polyurethan-præpolymer med en molekylvægt fra ca. 1.000 til ca. 10.000. Denne polyurethan kan være isocyanatoendeblokeret til direkte omsætning med kædeforlængelsesmidlet eller kan være hydroxyl-

endeblokeret og betragtes som en præpolymer for additionsomsætning med diisocyanat således som beskrevet i USA patentskrift nr. 3.186.971.

En anden polyurethan, som særdeles hensigtsmæssigt kan anvendes, findes beskrevet i USA patentskrift nr. 2.871.218. Den fra dette patentskrift kendte polyesterpolyurethan fremstilles ved at blande en hydroxylendeblokeret eller -termineret polyester, der er fremstillet ved omsætning af 1,4-butandiol med adipinsyre, med diphenylmethan-p,p'-diisocyanat og 1,4-butandiol i praktisk talt nøjagtige støkiometriske forhold. Polyesteren bør have en molekylvægt på ca. 800 til 1200, og for hvert mol polyester anvendes der fra ca. 1,1 til 3,1 mol af diisocyanatet og fra ca. 0,1 til 2,1 mol af butandiolen. Ved at hæve antallet af mol diisocyanat er det muligt at forøge den fremkomne polyurethans smeltepunkt og hårdhed, og ved at nedsætte antallet af mol diisocyanat er det muligt at nedsætte den fremkomne polyurethans smeltepunkt og hårdhed.

Polyethrene kan karakteriseres på i alt væsentligt samme måde som polyestrene ovenfor. De falder inden for de samme smeltepunktsområder, er ønskeligt inden for de samme molekylvægtsområder og er hydroxylendeblokeret eller -termineret. De dannes ved alkalisk eller sur kondensation af alkylenoxider. Sådanne polyethere og deres anvendelse i polyurethaner beskrives i beskrivelserne til USA patent nr. 2.813.776, 2.818.404, 2.929.800, 2.929.803, 2.929.804, 2.048.707, 3.180.853 og RE 24.691.

Hensigtsmæssige polycarbonatelastomere indbefatter de segmenterede polymere af bløde, multihydroxylterminerede lavtemperaturpolymere, som gennem carbonatbindinger er blevet sammenbundet til stive højtemperaturmulticarbonatpolymere.

Sådanne polycarbonatelastomere illustreres i beskrivelserne til følgende patenter:

Canadisk patent nr. 668.153, se især eksempel 2 og 3, USA patent nr. 3.030.335, især eksempel 2 og spalte 1, linie 56-68, USA patent nr. 3.161.615, se især eksempel 3, 7, 10, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 24 og 25, USA patent nr. 3.207.814, se især eksempel 1, 2, 5, 7, 9, 10 og 11 og USA patent nr. 3.287.442, især eksempel 9, 10, 11, 13, 16, 18, 21, 23,

29 og 30. Den metode og de komponenter, som falder ind under fremstillingen af sådanne polycarbonatelastomere, der er egnede til anvendelse ved udøvelse af den foreliggende opfindelse, er nøjere beskrevet i de ovennævnte patentskrifters omtale af fremgangsmåder og reaktanter.

Hensigtsmæssige elastomer-polyestere er nøjere omtalt i beskrivelserne til USA patent nr. 2.623.031, især eksempel 1, 2, 3, 4, 5 og 6, USA patent nr. 3.023.192, samtlige eksempler, og USA patent nr. 3.037.960, ligeledes samtlige eksempler. Disse elastomere polyestere er også segmenterede copolymere, i hvilke et blødt segment er indbyrdes bundet til et hårdt segment ved hjælp af en esterbinding. Det hårde segment er polyester, og det bløde segment kan være polyester eller polyether således som beskrevet ovenfor med hensyn til polyurethanelastomerene.

Hensigtsmæssige elastomere polyalkylacrylater indbefatter som eksempel poly-(ethylacrylat), copolymere af ethylacrylat og andre alkylacrylater såsom n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og lignende. Indbefattet er også copolymere af ethylen med alkylacrylater (såsom ethylacrylat), der kan forsæbes med alkali såsom natrium og/eller kaliumhydroxid, til fremstilling af anvendelige terpolymere af ethylen, alkylacrylat og acrylsyre. Andre copolymere i denne klasse indbefatter copolymere af ethylen med acrylsyre og/eller andre acrylacrylater såsom 2-ethylhexylacrylat og lignende.

Hensigtsmæssige elastomere polyamider til anvendelse ved den foreliggende opfindelse er omhandlet i beskrivelserne til USA patent nr. 2.929.801, 3.044.987 og 3.044.989.

De hårde, ultrafine fibre fås ud fra smelteekstruderbare polymere således som karakteriseret ovenfor, f.eks. polyethylen med høj massefylde, polypropylen, poly-1-buten, polystyren, poly-α-methylstyren, poly-α-chlorstyren, copolymere af vinylchlorid og vinylacetat, delvis hydrolyserede copolymere af vinylchlorid og vinylacetat, copolymere af vinylmethylketon og vinylchlorid, polymethylmethacrylat, polymethacrolein, diethylacetal af polyacrolein, copolymere af styren og acrylonitril, nylon (såsom polyhexamethylenadipat, polytetramethylensebacamid, poly-epsilon-caprolactam og polypyr-

rolidon), polyimidazoliner, polyestere (såsom polyethylenterephthalat og poly-1,4-cyclohexylenterephthalat), oxymethylenhomopolymere og -copolymere (formaldehydpolymerene), polycarbonater såsom reaktionsproduktet mellem phosgen eller monomere carbonatestere og 2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan ("bis Phenol A") og polyarylenpolyethere, f.eks. de i beskrivelsen til USA patent nr. 3.264.536 beskevne.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen sammenbringes to eller flere smelteekstruderbare, i smelte ublandbare polymere, herunder den vandekstraherbare ethylen-acrylsyrecopolymer og eventuelt ekstraktionshjælpemidlet, og flerfasesystemet smelteekstruderes til monofilament, multifilament, stangform, bånd, baner eller folie med strækning af den ekstruderede genstand, enten under ekstrudering eller derefter. Således som tidligere anført indeholder den ekstruderede genstand mindst én med vand ekstraherbar og én med vand ikke-ekstraherbar polymerfase. Disse faser veksler gennem godset og stammer fra ekstruderingen og strækningen af en homogeniseret smelte af polymere, som er indbyrdes ublandbare, dvs. de er uforenelige med hinanden i smeltet tilstand. Sædvanligvis har begge polymere molekylvægte på over 10.000. Generelt sagt er konventionelle fremgangsmåder og apparater helt tilfredsstillende ved kombinering af de indbyrdes uforenelige polymere før ekstrudering af dem til den formede genstand. Hvis polymerene er tilgængelige som råmaterialer i pulverform, pelletiseret form eller granulær form i praktisk talt ensartet størrelse, dvs. ens for to eller flere polymere, er tør blanding, f.eks. i en konisk blander eller en båndblander, ganske god. Hvis de individuelle polymeres partikelstørrelse imidlertid er for forskellig, fås der dårlige blandingsresultater ved disse metoder. I dette tilfælde kan der benyttes varmebehandlingsmetoder, hvor polymerene smeltes og blandes på en tovalsemølle eller en Banbury-blander ved en temperatur, der er afhængig af de under behandling værende polymere. Andre foranstaltninger til effektiv sammensætning er at opløse alle udgangsmaterialerne i et passende fælles opløsningsmiddelsystem, som derpå fjernes ved fordampning. Endnu en metode, som er praktisk, når der anvendes polymere, som ud-

viser ringe tilbøjelighed til nedbrydning ved temperaturer i nærheden af deres smeltepunkt, er den såkaldte "dobbelte" ekstrudering, ved hvilken polymerene hver for sig bringes til at flyde ved en normal smelteekstruderingsoperation, pelletiseres eller opskæres efter at være blevet ekstruderet og blandes i tør tilstand, hvorefter det blandede pelletgods underkastes afsluttende ekstrudering til den ønskede form.

De uforenelige polymeres partikel- og pelletstørrelse i en i tør tilstand blandet masse påvirker kun de til slut fremkomne fibres dimension, når der foretages meget ringe bearbejdning af blandingen i smeltet tilstand før ekstrudering gennem en åbning eller spalte til fremstilling af en formet genstand såsom et monofilament, et multifilament, en stang, et bånd eller en film. Hvis f.eks. en blanding af to uforenelige polymere chargeres til en opvarmet cylinder udstyret med et stempel til at drive den smeltede blanding ud gennem en lille åbning med en minimal mængde bearbejdning af massen, kan dimensionerne af fibrene omfattende det ekstruderede filament reguleres ved at korrelere partikelstørrelsen i den i tør tilstand blandede masse med de fremstillede fibres dimension, idet der er indstillet et fastsat forhold for filamentudtynding (strækning). Hvis der ikke foretages bearbejdning før eller under ekstrudering, består der et proportionalt forhold mellem fiberdiameteren og partikelstørrelsen før ekstrudering.

Normal operation frembringer imidlertid ultrafine fibre således som beskrevet ovenfor. Ved normal operation forstås, at de uforenelige polymere på et eller andet punkt ved ekstruderingen underkastes flydning i plastisk tilstand i en sådan udstrækning, at udgangsmaterialets begyndelsespartikelstørrelse ikke er en faktor ved bestemmelsen af dimensionerne for fibren i genstanden. Den fornødne mængde flydning er ikke stor, og fødesnekkens operation i en konventionel type snekkeekstruderingsapparat er tilstrækkelig. Behandling af en granuleret polymerblanding i varm tilstand på en tovalsemølle eller en Banbury-blander før ekstrudering er tilstrækkelig, selv hvis der anvendes en ikke-valsende type stempelekstruderingsapparat.

Ekstruderingsbetingelserne, især temperaturen, vil variere over et relativt bredt område. Betingelserne afhænger af de ekstruderede polymeres fysiske og kemiske egenskaber og kan således endog variere for identiske sammensætninger i overensstemmelse med den faglærte operatørs foretrukne valg. Imidlertid skal den plastificerede blanding af uforenelige polymere have en sådan smelteviskositet i ekstruderingsapparatet, at der under det første strækningstrin er en glat formindskelse af diametren, efterhånden som det sammensatte monofilament, multifilament, flere multifilamenter eller film kommer frem fra åbningen eller spalten og forlænges, medens det eller de strækkes varmt. Medens den ekstruderede blanding, efterhånden som den kommer frem fra ekstruderingsdysen, har en fibrøs natur, sikrer udtynding, eller strækning fremstilling af ultrafine fibre. Sådan strækning kan opnås i ekstruderingsapparatet, forudsat at ekstruderingsapparatet er fabrikeret til dette formål.

Det er klart, at såvel varm strækning som kold strækning hver for sig kan frembringe fine fibre i forbindelse med ekstrudering ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, så de to eller flere indbyrdes uforenelige polymerfaser udtyndes, dvs. bliver længere og smallere i de enkelte taver; men i de færdigt fremstillede ultrafine fibre fås forskelligt resultat ved anvendelse af de to respektive stræktyper eller af begge arter teknik i kombination. Varm strækning vil hovedsagelig tjene til at formindske den ekstruderede genstands diameter i tykkelsen, hvorved diametren for de individuelle polymerfaser i taveform, hvoraf den består, nødvendigvis formindskes. Efter varm strækning i smelten har taverne i genstanden kun ringe eller ingen molekylær orientering i længderetningen.

Omfanget af varm behandling af smelten omfattende de to eller flere indbyrdes uforenelige granulerede polymere vil være bestemmende for diametren af de enkelte strenge eller taver af vekslende polymerfaser, hvoraf den sammensatte genstand er opbygget, således som den kommer frem fra ekstruderingsma-

matricen. Forholdet mellem ekstruderingsapparatets indre kammerdiameter og trækmundstykkets bredde bevirker en vis udtynding, som kan variere for forskellige ekstruderingsapparater eller for forskellige trækmundstykker. Når imidlertid flydnings- og ekstruderingsbetingelserne for en given polymerblanding er tilpasset, er en enkelt bestemmelse af den fiberstørrelse, der frembringes ved et givet strækkeforhold, tilstrækkelig til omtrentlig at etablere varm strækning i det fornødne omfang til at frembringe fibre af en ønsket diameter. Antages det, at de individuelle ultrafine fibre i den ekstruderede og udludede genstand har ideelle egenskaber, dvs. de er ensartede stænger, fortrinsvis med cirkulære tværsnitsarealer, og at de er strakt i samme omfang som ekstrudatet er forlænget, er en fibers diameter efter strækning lig med diametren før strækning divideret med kvadratroden af forholdet mellem den nye længde og den gamle længde.

Om ønsket, kan kold strækning til bibringelse af molekylær orientering indbefattes som en integrerende del af fremgangsmåden og følge umiddelbart efter varm strækning eller udføres til et hvilket som helst tidspunkt, selv efter oplagring af den ekstruderede genstand.

Kold strækning sker primært med det formål at fremkalde molekylær orientering i længderetningen hos de ultrafine fibre. Denne "strækningsorientering", som den almindeligvis kaldes, er inden for de syntetiske fibres teknik velkendt for at fremkalde forbedring af de fysiske egenskaber såsom trækstyrke og, i visse tilfælde, modstandsdygtighed over for varmeældning. Strækningen af den formede genstand gennemføres på den samme måde, som den udvirkes inden for den kendte teknik. Graden af orientering, som fibren bibringes, er afhængig af den anvendte polymer og de formål, hvortil produktet skal tages i anvendelse. På grund af sammenhængen mellem diametren og længden af den ultrafine fiber før og efter strækning, ændrer kold strækning, som er tilstrækkelig til at fremkalde orientering i en udstrækning af flere hundrede procents strækning eller forlængelse, ikke de uldtrafine fibres diameter stærkt, selv når varm strækning i forvejen har formindsket den til et område på omkring f.eks. 0,125 µ.

Det foretrækkes ved udøvelsen af opfindelsen, at den smeltede ublandbare polymersammensætning strækkes mindst 100%,

enten under ekstrudering eller efter ekstrudering, da dette har vist sig mest hensigtsmæssigt i praksis. Denne strækning bevirker en tilsvarende formindskelse i fibrildiametren for de respektive særskilte faser. En sådan strækning kan opnås i ekstruderingsåbningen eller ved trækning af genstande med stor hastighed, efterhånden som den kommer frem fra åbningen.

Således som tidligere anført indeholder den ekstruderede genstand mange ekstremt fine (ultrafine) strenge af vekslende polymerfaser uanset om den er ekstruderet som monofilament, som multifilament eller som folie, og f.eks. kan en stang med et tværsnit på 6,45 cm^2 indeholde en million eller endog flere af sådanne strengfaser, som ligger parallelt med stangens strækningsakse.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringer en fremragende metode til at lave fibre med ekstremt lille gennemsnitlig diameter for samtlige fibre på under 0,5 denier og sædvanligvis på under ca. 5 µ, normalt bestemt på hver sådan ultrafiber i forlænget tilstand. I de fleste tilfælde er den gennemsnitlige fiberdiameter typisk større end 0,05 µ, og ligger oftest mellem ca. 0,1 µ og ca. 3 µ. Fibre med en sådan gennemsnitlig diameter tilvejebringer, når de udspredes på en flad overflade, en betydelig dækkeevne, dvs. at en ekstremt lille vægtmængde af sådanne fibre kan tilvejebringe en ensartet høj grad af opacitet eller uigennemsigtighed. Uanset trækstyrken bestemt ved standardfremgangsmåder på de polymere, der udgør fibrene, har de individuelle fibre på grund af deres ekstremt lille diameter ikke stor styrke; men beregnet på vægtbasis er deres trækstyrke høj sammenlignet med trækstyrken for konventionelle fibre af den samme polymer, (dvs. trækstyrken divideret med vægten). Når sådanne fibre formes til et ark, hvorved fibrene krydslægges, og arket bindes ved fysiske eller kemiske foranstaltninger, vil de fine fibre samvirke, og deres individuelle styrke vil sammenlagt beregnet i forhold til massen af fibre, meddele arkstrukturen en ekstremt høj trækstyrke, som ofte er overlegen i forhold til ark lavet af en orienteret fiber af den samme polymer, men foreliggende i form af enkelt filament. Den kendte tekniks belæring går ud på, at sådanne fine fibre kan anvendes

som et bundt strenge eller et blår og benyttes som væge eller garn ved vævning og strikning af tekstiler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilvejebringer en særdeles velegnet metode til økonomisk og ved ret grove midler let at fremstille sådanne blår eller strenge af meget fine fibre.

Der skal også beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af ikke-vævede ark eller banematerialer med egenskaber som tekstilstoffer med fysisk styrke, som på sammenlignelig vægtbasis overstiger konventionelle ikke-vævede og vævede tekstilers egenskaber; men som dog også kan fremstilles således, at de har sådanne vævede, ikke-vævede og strikkede tekstilers uigennemsigtighed, udseende og greb. Her beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af ark eller baner af ikke-vævet stof omfattende ultrafine fibre i hovedsagelig kontinuerlig længde, hvorved tilvejebringes en struktur med enestående kvaliteter.

Der beskrives også her ekstremt tynde, florlette eller spindelvævsagtige ark eller baner af kontinuerlige længder ultrafine fibre, som kan være arrangeret ensrettet i banens længderetning eller være tilfældigt arrangeret. Sådanne florlette væv eller baner er ekstremt tynde med gennemsnitstykkelser, som typisk er på ikke over ca. 100 µ og i det sædvanlige tilfælde ligger i området fra ca. 1 µ op til ca. 50 µ i gennemsnitlig tykkelse. Sådanne florlette vævsbaner kan som sådanne anvendes som basislag for væksten af menneskevæv derpå. Især på grund af deres uigennemsigtighed, porøsitet og ringe tykkelse repræsenterer sådanne væv et fremskridt inden for teknikken til fremstilling af kunstige legemsenheder, fordi de kan anvendes som lag, hvorpå der kan dannes legemsvæv ved den normale legemsheling. F.eks. kan sådanne vævsark af ultrafine fibre anbringes i legemet som et støttelag, hvorpå legemet kan få sit eget væv til at vokse. De har således ekseptionelt god anvendelighed ved helingen af kar, organer, membraner, arterier og lignende i legemets indre.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen sker der i alt væsentligt fuldstændig fjernelse af den ekstraherbare polymerfase fra den ekstruderede genstand, så der tilvejebringes et ark, som i alt væsentligt er fri for indesluttede rester af ekstraherbar polymerfase. Dette betyder, at sådanne ark i alt væsentligt kun indeholder bundter af ultrafine fibre, som er åbne, hvorimod de kendte strukturer ikke er fuldstændig ekstraherbare på rimelig tid og indeholder polymerrester, som nedsætter arkets uigennemsigtighed samt på skadelig måde påvirker dets ensartede udseende (ved at forekomme i sammenhængende klumper). De ultrafine fibervævsark fremstillet ifølge opfindelsen har derimod i alt væsentligt ensartet tæthed og massefylde over hele deres overflade. Sådanne ensartede produkter er umulige at opnå ved de tidligere kendte fremgangsmåder med organisk opløsningsmiddelekstraktion af et ark af ublandbare polymerfibre, fordi ekstraktionens længde til så godt som fuldstændig fjernelse af de ekstraherbare fibre bevirker kollaps og indfiltring af de ultrafine fibre, hvorved frembringes et ark af usammenhængende eller ustadig tykkelse og bredde.

Ifølge ovennævnte danske patentskrift nr. 128.614 kan man lave en struktur af tilsvarende udseende, men dette kan kun lade sig gøre enten ved splitfibermetoden, eventuelt efterfulgt af udludning af al eller kun en del af B-fasen med fortyndet vandig syre, eller under brug af ekstraktion med, fortrinsvis varme, organiske opløsningsmidler, dvs. ledsaget af ovennævnte mangler.

Ovenfor er der henvist til et i alt væsentligt ensrettet arrangement af de ultrafine fibre i arket. Herved forstås, at den florlette eller spindelvævstynde virkning for arrangementet af den ultrafine fiber forekommer i en enkelt retning, selv om det erkendes, at mange af de ultrafine fibre består i arket i en lateral retning i forhold til dets længderetning. I øvrigt strækker de individuelle ultrafine fibre sig ikkke i arket gennem dettes fulde længde. De ultrafine fibre kan være af forskellige længder, som ligger fra ca. 1 cm til flere meters længde; men de kontinuerlige længdeegenskaber, hvortil der henvises ovenfor, bemærkes, fordi hver enkelt

ultrafin fiber ikke holder op på tydelig måde, men nærmere er fæstnet til en anden fiber, hvorved opnås en kontinuerlig vævsagtig struktur. Arket er en masse af ultrafine fibre, der er sammenbundne eller sammenknyttede med hinanden til dannelse af et spindelvævsagtigt væv med ekstremt høj trækstyrke, når der trækkes i længderetningen, men som dog er let at adskille, når der trækkes i bredderetningen. Sådanne væv har en i alt væsentlig ensartet tykkelse tværs over dets fulde bredde. Det vil sige, at tykkelsen ved dets kant i alt væsentligt er den samme som tykkelsen på dets midte. Sådanne egenskaber kan tjene til at skelne det fra et tov eller blår af ultrafine fibre spredt ud i form af et ark. Med hensyn til et sådant blårark er dets tykkelse ikke ensartet, simpelthen fordi der ligger fibre oven på fibre og bundter sig sammen, så der i det sædvanlige tilfælde tilvejebringes en væsentlig større tykkelse på midten og ringere tykkelse ved kanterne.

Sådanne spindelvævstynde væv eller baner har således som anført ovenfor anvendelighed i sig selv. De kan også anvendes ved at lægges oven på hinanden til frembringelse af tykkere ark med forbedrede egenskaber med hensyn til styrke og uigennemsigtighed, og som bundet indbyrdes sammen tilvejebringer stoffer eller tekstiler, der kan anvendes til beklædning, sengetøj, pudebetræk, tæppebagklædning, polstermateriale, draperingsmateriale, skoinderforingsmateriale, forstærkningsmateriale, bagklædningsmaterialer til plast og kautsjuk og til i alt væsentligt en hvilken som helst anvendelse, hvortil vævede, strikkede og ikke-vævede stoffer af konventionel struktur benyttes.

Sådanne arklignende materialer fremstilles let ved at behandle et bændel, et ark, et bånd, et filament og lignende med vand, fortrinsvis vand som er gjort alkalisk, dvs. har en pH på over 7 og fortrinsvis over 8. Behandlingen med vand kan gennemføres ved at oversprøjte den ekstruderede genstand af ublandbare polymere med vand eller ved at nedsænke eller neddyppe den i en masse vand eller ved at lede den gennem en strøm af vand. Hvorledes dette end gøres, skal

ved udøvelsen af den foreliggende opfindelse ethylen-acryl- og/eller -methacrylsyrecopolymeren neutraliseres fuldstændigt, før ekstraktionen er tilendebragt. Således kan det til behandlingen anvendte vand indeholde alkaliske ioner i større eller mindre omfang, afhængigt af neutralisationsgraden for copolymeren, der indgår i den ekstruderede genstand. Hvis copolymeren før fremstilling af den ublandbare polymersammensætning er helt eller delvis neutraliseret, idet alle eller en del carboxylgrupper er omdannet til opløselige salte, er det ikke nødvendigt at gøre vandet på vandekstraktionstrinnet alkalisk eller kun svagt alkalisk. Imidlertid er det i det almene tilfælde ønskeligt at anvende alkalisk vand uanset neutralisationsgraden for ethylen-acryl- og/- eller -methacrylsyrecopolymeren. Bredt sagt bør man tilvejebringe tilstrækkeligt med alkaliske ioner i vandbehandlingsopløsningen, således at der i ethvert tilfælde fremkaldes passende neutralitet for carboxylsyregrupperne i en sådan copolymer, når henses til den særlige anvendte copolymers vandopløselighed, så alt elueres.

Blandt de materialer, der er egnede til at bevirke en sådan neutralisation, foretrækkes vand, der indeholder alkalimetalioner eller ammoniak, f.eks. vand mættet med ammoniak, til at bevirke en sådan neutralisation og opløseliggørelse af ethylen-acryl- og/eller -methacrylsyrecopolymeren.

Der er nogle få punkter, som bør nævnes med hensyn til vandbehandlingen. Når den formede genstand behandles med vand, fås der efter indledende behandling med vand en kvældet, gummiagtig masse af ultrafine fibre. En sådan masse kan gribes med fingrene eller ved hjælp af en strækramme på siderne deraf og trækkes ud i bredderetningen til dannelse af et ønskeligt spindelvævstyndt vævsark. Trækgraden bør være tilstrækkelig til at tilvejebringe den ønskede arktykkelse, og en sådan tykkelse kan strækkes næsten ned til tykkelsen af de individuelle ultrafine fibre i arket. Desto større breddestrækningen af den ultrafine fibre indeholdende gummiagtige masse er på vandbehandlingstrinnet, jo mere åben vil vævsstrukturen blive, dvs. at de individuelle ultrafine fibre vil blive adskilt mere fra hinanden, så de giver en virkelig åbent udseende

struktur med maksimal porøsitet over for vand og luft.

Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen ekstruderes fortrinsvis i form af et bånd eller et ark for at lette dannelsen af et væv og dettes ensartethed og også for at forbedre hastigheden for fremstilling af et vævsprodukt. Forskellen mellem et bånd og et ark er ofte uklar; men normalt betegner et bånd et fladt lag (af ublandbare polymerfibre) med en bredde på ikke over ca. 5 cm og en længde på mindst 30 cm, medens et ark har en bredde på mindst ca. 5 cm og samme længde som båndet. I en sådan form kan de ublandbare polymerfibre lettere adskilles ved indvirkning af vand. Hertil kommer, at efterhånden som båndet eller arket ekstraheres med vand, kan en vandkraft bringes til at udsprede arket i bredderetningen, og derved tilvejebringe de ønskede ensartede dimensioner.

Efter vandbehandlingen kan vævet tørres for at fjerne de sidste betydelige spor af vand, og det fremkomne spindelvævstynde væv kan opsamles i en rulle ved konventionelle metoder.

Med hensyn til dannelsen af ikke-vævede fiberark med større tykkelser findes der mange tilgængelige metoder, f.eks. ved lægning af et mønster på kryds og tværs af bundter af sådanne ultrafine fibre fremstillet ved ekstraktion af den ekstruderede genstand. F.eks. kan de ovenfor beskrevne spindelvævstynde vævsark korslægges eller krydslejres på den samme måde, som man anvender ved krydslægning af opkradsede eller kartede lag af stabelfibre. Således kan det florlette væv føres til en konventionel krydslægningsmaskine, som kontinuerligt lægger hvert efterfølgende lag af arket oven på et foregående lag på den konventionelle måde, således at det bevirker et kryds og tværsmønster af sådanne ark med hensyn til de ovenpå og underneden lejrede lag. Desuden kan det våde ark, der udtages fra vandekstraktionstrinnet, lægges tilfældigt ned på et bevæget bælte eller net til frembringelse af kryds- og tværsmønstret eller et tilfældigt mønster. Andre arter teknik til at bevirke sådanne kryds- og tværsmønstre, enten tilfældigt eller reguleret, indebærer det spindelvævstynde vævs passage ind i en luftstrøm, der

tjener til at gøre vævet voluminøst, og fra luftstrømmen afsættes vævet i et tilfældigt mønster på et bevæget bælte eller net. Eventuelt limes flere krydslagte vævsbaner.

For bedre at belyse fremgangsmåden ifølge opfindelsen henvises i det følgende til tegningen, hvor fig. 1 og 2 skematisk gengiver kontinuerlig fremstilling af tynde ark af ultrafine fibre.

Der henvises til fig. 1, på hvilken der fra en valse 1 tages en arkbane 3 omfattende en monoaksialt orienteret foliebane af ublandbare polymerfaser fremstillet ved smelteekstrudering med strækning af en sammensætning af en vanduopløselig, smelteekstruderbar, fiberdannende polymer, en delvis forsæbet copolymer af ethylen og acrylsyre og et ekstraktionshjælpemiddel såsom glycerol. Foliebanen føres ned i et trug 5, i hvilket det fra sprøjtedyser 7 sprøjtes med vandig alkalisk opløsning såsom vand indeholdende tilstrækkeligt natriumhydroxid til at bevirke i det mindste fuldstændig neutralisation af ethylen-acrylsyrecopolymeren. I løbet af opholdstiden for foliebanen 3 i truget 5, hvilket sædvanligvis ikke varer mere end 1 minut eller 2, begynder folien at kvælde og få et gelatinøst og gummiagtigt udseende, hvilket indicerer, at ekstraktionen ikke kun sker umiddelbart på overfladen, når vandet først bringes i kontakt med folien, men at vand efter al sandsynlighed i kraft af ekstraktionshjælpemidlet først absorberes ind i foliens indre, hvorpå der finder betydelig ekstraktion sted. Under denne opholdstid i truget 5 kan den kvældede folie gribes ved kanten og forsigtigt trækkes ud, så banens bredde forøges, og nogle af de nu løsnede fibres retning ændres, således at banen får en tilfældig fiberorientering, hvor nogle af fibrene strækker sig i banens længderetning og andre helt eller delvis i banens tværretning. Ved denne behandling opnås et banemateriale, der ikke spaltes ved træk i banens tværretning, fordi nogle af fibrene nu er orienteret helt eller delvis i tværretningen. Efter at vaskning med vand i det ønskede omfang er sket, føres banen videre via et endeløst bælte eller net 9, som løber omkring valser 11, og som holdes stramt med strækvalser 13 og 15. Under nettet 9 er et antal vakuumkasser forbundet til en ikke vist vakuumkilde, der tjener det formål

at hjælpe til ved fjernelsen af vand fra banestrukturens netværk. Den våde bane ledes med valser 17 ind i en tørreovn 19, som er enten udvendigt eller indvendigt opvarmet, og passerer over og omkring valser 21, der skal tilvejebringe tilstrækkelig opholdstid inde i tørreovnen 19 til at bevirke i alt væsentligt fuldstændig fjernelse af alt vand fra banen, som så fjernes i tørret form 27 med valser 23 og opvikles på en lagervalse 25. Valser 28 hjælper til ved banens opvikling omkring valsen 25.

Det som vist i fig. 1 i baneform 27 ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede produkt har to egenskaber: Hvis foliebanen 3, som behandles i truget 5, ikke spredes ud, medens det befinder sig i opkvældet, gelatineret tilstand, vil banen 27 være opbygget af ultrafine fibre, som i alt væsentligt er arrangeret i banematerialets længderetning. Hvis foliebanen 3 imidlertid, medens det befinder sig i truget 5, spredes ud, medens det foreligger i gelatineret tilstand, vil fibrene i banematerialet 27 være arrangeret i et tilfældigt mønster, idet mange fibre løber i banens længderetning og en del i banens tværretning og mange løber skråt i forhold til disse retninger. Den sidstnævnte teknik tilvejebringer et ark- eller banemateriale med bedre dimensionsstabilitet i praktisk talt alle retninger, selvom et sådant ark- eller banemateriale har ekstremt lille tykkelse som resultat af udbredningsvirkningen. Et sådan arkmateriale kan have så lav en teoretisk tykkelse som 1 µ.

Der henvises nu til fig. 2, som beskriver en valse 37 indeholdende en foliebane 35, som aftages derfra og kan have samme sammensætning som ovenfor. Foliebanen 35 indføres i et trug 31, i hvilket der tilføres alkaliholdigt vand fra et sprøjtehoved 33. Truget 31 kan være vandret således som afbildet, eller det kan hælde bagover på den i fig. 1 viste måde for at tilvejebringe modstrømsekstraktion. Dræning derfra kan tilvejebringes på en hvilken som helst hensigtsmæssig måde. Folien gelatineres i truget 31 og kan tillades at passere derigennem uden udbredning. Den våde bane 39, der fjernes fra truget 31, føres over en oscillerende overflade 41, som oscillerer på tværs af fremføringsretningen til et transportbånd

eller -net 45. Denne oscillerende påvirkning fra overfladen 41 får fibrene i banen 39 til at løsnes og lægges ned på nettet 45 i et krydslagt og noget tilfældigt arrangement, idet banen 39's bredde herved øges med 2 x amplituden af overfladen 41's oscillation, hvor amplituden i reglen kun udgør en brøkdel af banen 39's bredde, men i og for sig kan udgøre flere banebredder, om ønsket. Kun en del af transportbåndet 45 er vist i fig. 2; men det er et endeløst net af samme art som nettet 9 i fig. 1, og det fremfører den nu krydslagte fiberbane 39 ind i en tørreovn, hvorfra det ikkevævede banemateriale udtages tørt og opvikles på valser, således som beskrevet i fig. 1. Ved den foretrukne udøvelse af den i fig. 2 beskrevne fremgangsmåde tilvejebringes der fortrinsvis en adhæsivsprøjtningsdyse over transportbåndet 45, hvorved afsættes en lille mængde adhæsiv, der er tilstrækkelig til at bevirke fiksering af de krydslagte fibre i banen. Mest ønskeligt anvendes et kautsjuklatexadhæsiv, som hærder til fuldstændig fast tilstand, når det opvarmes. Desuden eller i stedet for kan der efter transportbåndet 45 tilføjes et trug indeholdende flydende adhæsiver, igennem hvilket den krydslagte bane føres, efterfulgt af klemvalser til at udpresse et eventuelt overskud af adhæsiv.

De følgende eksempler tjener til yderligere at belyse opfindelsen ved gennemgang af nogle anvendelige udførelsesformer.

Eksempel 1.

En blanding af 405 g pellets af et 60%'s neutaliseret natriumsalt af en ethylen-acrylsyrecopolymer indeholdende 20 vægtprocent polymeriseret acrylsyre og med et smelteindeks på 250 blandes i en beholder med 45 g glycerol og holdes ved 58°C i 24 timer, til glycerolet er absorberet ind i copolymersaltet. Denne blanding sammenbringes i et 3,2 cm's enkelt-snekkeekstruderingsapparat opvarmet til 177°C med 550 g polypropylen af film- og fiberfinhed med et smelteindeks på 2-4 og en massefylde på 0,88. Sammensætningen ekstruderes i stangform og pelletiseres. De fremkomne pellets ekstru-

deres pâny, men gennem et rørformet mundstykke til fremstilling af et folierør, som udflades og derpå strækkes 800% i en retning for at fremkalde uniaksial molekylær orientering. Det udfladede folierør opskæres til 2,5 cm's bredde.

Et 10 cm langt stykke af det 2,5 cm brede foliebånd koges i destilleret vand indeholdende 1 molær natriumhydroxid, så der i det mindste tilvejebringes en til mængden af de i copolymeren tilstedeværende frie carboxylgrupper ækvivalent mængde natrium til fuldstændig neutralisation. Båndet kvælder til et løst, gelatinøst, fibrøst netværk, og efter 10 minutters kogning overføres det behandlede bånd til et bæger indeholdende destilleret vand og en lille mængde natriumhydroxid. Båndet fattes nu forsigtigt ved dets to langsider, dvs. efter dimensionen 10 cm, og trækkes ud på tværs. Båndets fine polypropylenfibre løber i begyndelsen i alt væsentligt vinkelret på denne trækretning. Båndet kan forlænges fra dets oprindelige bredde på 2,5 cm indtil ca. 60 cm's bredde ved at trækkes således ud. Herved forlænges de parallelle fibre og mister deres parallelle stilling og vender om til trækretningen. Efter sideværts strækning af båndet består dette som et løst, ikke-vævet fibrøst ark- eller banemateriale sammensat af fibre på 1 µ og derunder af stor længde og tilfældigt arrangeret.

Dette ark opsamles derefter på en flad overflade ved at afstryges fra vandet. Arket har en ensartet tykkelse på 5 u hele vejen i begge retninger, dvs. såvel i sin fulde bredde som i sin fulde længde, og er opbygget som et netværk af meget fine polypropylenfibre.

Eksempel 2.

1,13 kg polyethylen med høj massefylde, 1,13 kg af ethylen-acrylsyrecopolymersaltet fra eksempel 1 og 0,18 kg glycerol blandes i en Banbury-blander og males derpå til pelletstørrelse i en mølle. Den malede forbindelse ekstruderes til et monofilament ved 180°C i et 3,2 cm enkelt snekke-ekstruderingsapparat. Monofilamentet strækningsorienteres derpå 800% ved 98°C. Dette monofilament angribes hurtigt i kogende natriumhydroxid-indeholdende vand med en pH på 10,

og i løbet af kort tids ekstraktion af copolymersaltet og glycerolet i vandet er produktet et løst tov af ultrafine fibre.

Når det ovenfor anførte forsøg gentages, men uden inkorporering af glycerolet i sammensætningen, der ekstruderes, idet en tilsvarende mængde glycerol i stedet inkorporeres i det kogende vand, opnås i alt væsentligt samme resultat.

Eksempel 3.

De i eksempel 1 beskrevne materialer tilvejebringer, når de ekstruderes til et monofilament som beskrevet i eksempel 2, den samme type fibertov som beskrevet ovenfor i eksempel 2.

Eksempel 4.

Der fremstilles en blanding af 360 g af det i eksempel 1 beskrevne 60%'s natriumsalt af ethylen-acrylsyrecopolymer og 40 g glycerol. Blandingen anbringes i en vakuumovn ved 58°C i 24 timer, til glycerolet er absorberet ind i copolymeren. Derpå sammensættes den behandlede copolymer med 600 g af det i eksempel 1 beskrevne polypropylen, og materialet compounderes ved at køres gennem et ekstruderingsapparat ved 204°C og pelletiseres. De fremstillede pellets ekstruderes derpå ved 193°C gennem et rørformet mundstykke med en diameter på 15,2 cm til en rørformet foliebane, som derefter strækningsorienteres 900% ved 120°C.

Efter at være skåret op og åbnet til en flad foliebane anbringes denne i kogende natriumhydroxidholdigt vand med en pH på 10, hvori den hurtigt kvælder og ekstraheres til fuldstændig fjernelse af saltet af ethylen-acrylsyrecopolymeren, hvilket efterlader kontinuerlige polypropylenfibre i form af en væge.

Ethylen-acrylsyrecopolymeren fra eksempel 1, men i dens fri syreform (500 g) og 30,5 g natriumhydroxid i 300 ml vand blandes på en to-valsemølle ved 160°C for derved at omdanne 55% af de tilgængelige carboxylgrupper til natriumsalt. Til massen på tovalsemøllen sættes 40 g glycerol og 500 g polyethylen med høj massefylde. Den i valsemøllen

fremstillede sammensætning blandes intensivt og udvalses i arkform, som tørres, afkøles og males til ekstruderbare pellets. Disse pellets ekstruderes til monofilamenter ved 230°C i et 3,2 cm enkelt-snekkeekstruderingsapparat. Monofilamentet strækningsorienteres 800% ved 70°C, og når det anbringes i kogende vand indeholdende natriumhydroxid og med en pH på 10, fås der en væge af ultrafine fibre.

Eksempel 5.

To stykker eller ark skæres af det i eksempel 1 fremstillede banemateriale indeholdende fibrene i alt væsentligt ordnet parallelt efter banens længderetning. Hvert ark har en tykkelse på 5 µ, og arkene overlejrer hinanden, således at retningen af de parallelle fibre i hvert ark danner en vinkel på 45° i forhold til retningen af fibrene i det andet ark. De overlejrede ark anbringes derpå mellem to halvtonetrykkeplader, og hele aggregatet anbringes mellem to opvarmede presseplader i en pladepresse. Pressepladerne opvarmes til 150°C. Ved hjælp af pressepladerne påføres pladerne tilstrækkeligt tryk til at bevirke permanent prægning af arkene og sammenbinding deraf. Det uigennemsigtige sammenbundne ark, som fjernes fra mellemrummene mellem trykkepladerne, udgør indbyrdes sammenbundne krydslagte ark, som udviser det prægede mønster, der tilvejebringes med trykkepladerne. Arket har fremragende styrke i alle retninger, når det trækkes for hånden. Når det ovenfor beskrevne forsøg gentages med den undtagelse, at der først afsættes et ekstremt tyndt lag af et butadien-styren-latexadhæsiv på overfladen af det ene af arkene, og at arket tørres for at fjerne praktisk talt alt latexvandet, hvorefter det andet ark krydslægges derpå efterfulgt af opvarmning mellem de førnævnte trykkeplader under tryk, fås der et meget stærkt, uigennemsigtigt, tekstilagtigt produkt med samme almene udseende som et vævet tekstil af god kvalitet.

Eksempel 6.

Sammenligning af opfindelsen med kendt teknik (dog tillempet efter opfindelsen) foretages ved at gennemføre fremgangsmåden ifølge opfindelsen med henholdsvis uden og med ekstraktionshjælpemiddel, idet der fremstilles to særskilte monofilamenter, a og b ud fra følgende materialesammensætninger:

Filament a) 250 g polyethylen og 250 g 60%'s natriumsalt af en 20%'s acrylsyre-ethylen-copolymer.

Filament b) samme polymer som under a + 40 g glycerol.

De to sammensætninger ekstruderes hver for sig til monofilamenter a og b med en diameter på 2,3 mm, som derpå strækningsorienteres ved 70°C til et strækkeforhold på 9:1. De herved fremkomne strækorienterede monofilamenter er stærke og sammenhængende. Begge anbringes, indbyrdes uafhængigt, i et 95°C varmt vandbad og iagttages.

I tilfældet med filamentet a sker kun minimalt angreb på overfladen selv efter 5 timer. Der er kun en yderst overfladisk kvældning i meget ringe dybde. Efter 24 timer er kun ganske lidt mere af filamentet angrebet med vand. Kun lidt af copolymerens natriumsalt er opløst og ekstraheret fra filamentet.

I filfældet med filament b er overfladekvældning mærkbar allerede efter mindre end 3 minutter, og på 10 minutter er vandet trængt helt igennem filamentet, dvs. til monofilamentets akse. Copolymerens natriumsalt går i opløsning med vandet. Det tilbageblivende produkt er en masse af ultrafine fibre af polyethylen. Et tidsrum på 10 minutter er alt, hvad man behøver for at udskille copolymerens natriumsalt fra polyethylenfibrene.

Konklusionen på dette forsøg er, at uden ekstraktionshjælpemidlet, der i dette tilfælde er glycerol, kan man ikke få vand til at angribe den vandopløselige polymerfase indenfor et rimeligt acceptabelt tidsrum til brug ved kommercielle fremgangsmåder.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af fibrøse bånd, ark eller baner med særlig fin fiberstruktur ved smelteekstrudering af en blanding indeholdende en vandekstraherbar polymer og en dermed i smelte uforenelig, smelteekstruderbar, fiberdannende, med vand ikke-ekstraherbar polymer efterfulgt af behandling af ekstrudatet med vand, k e n d e t e g n e t ved, at man som den vandekstraherbare polymer i en mængde på 30-60 vægtprocent, beregnet på hele sammensætningen, anvender en vanddispergerbar, eventuelt delvis neutraliseret, copolymer af ethylen og 14-55 vægtprocent, beregnet på copolymerens vægt, af acrylsyre og/eller methacrylsyre, og at man anvender op til 20 vægtprocent, men fortrinsvis 5-15%, beregnet på hele sammensætningen, af et ekstraktionshjælpemiddel, som er en organisk forbindelse, der er mindst lige så hygroskopisk som ethylencopolymeren, er ublandbar og ikke-reaktiv med den anden polymer, har højere kogepunkt end den under ekstruderingen overholdte temperatur, og at den formede genstand behandles med, fortrinsvis alkalisk, vand til ekstraktion af ethylencopolymeren fra polymersammensætningen, idet ekstraktionshjælpemidlet kan foreligge enten i polymerblandingen eller i vandet.

2. Polymersammensætning til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge krav 1 og omfattende en vandekstraherbar polymer og en dermed i smelte uforenelig, smelteekstruderbar, fiberdannende, med vand ikke-ekstraherbar polymer, k e n d e t e g n e t ved, at den vandekstraherbare polymer er en vanddispergerbar, eventuelt delvis neutraliseret, copolymer af ethylen og 14-55 vægtprocent, beregnet på copolymerens vægt, af acrylsyre og/eller methacrylsyre og udgør 30-60 vægtprocent af sammensætningen, der indeholder op til 20 vægtprocent, men fortrinsvis 5-15%, beregnet på hele sammensætningen, af et ekstraktionshjælpemiddel, som er mindst lige så hygroskopisk som ethylencopolymeren, er ublandbart og ikke-reaktivt med den anden polymer og har højere kogepunkt end sammensætningens temperatur under ekstruderingstrinnet.

Fremdragne publikationer:

Dansk patent nr. 105365
Dansk ansøgning nr. 824/66 (patent nr 128613)
Britiske patenter nr. 930074, 1043762
USA patenter nr. 3321819, 3347957, 3365520.

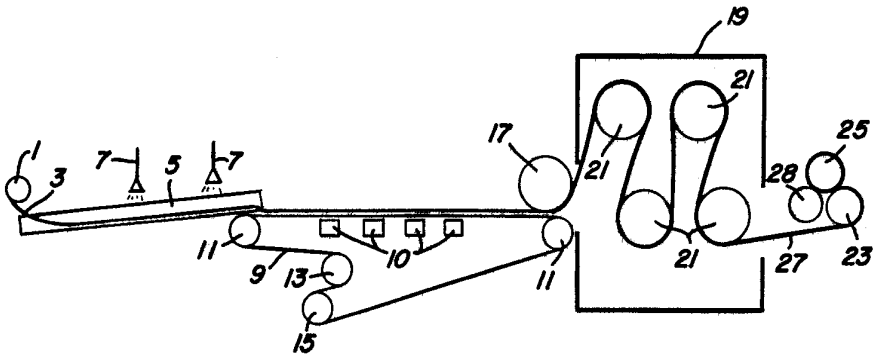

1
3
7
5
7
11
9
13
15
10
17
19
21
21
21
25
28
27
23
11

FIG. 1.

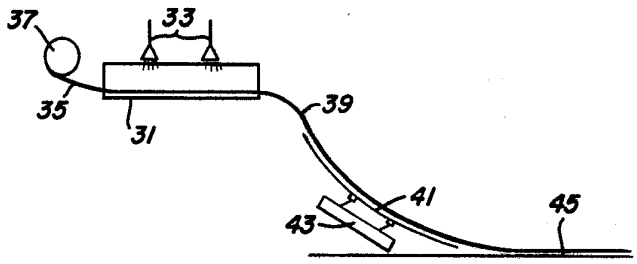

37
33
35
31
39
41
43
45

FIG. 2.