



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141735

DANMARK

(51) Int. Cl.³ D 21 H 5/20 // C 08 J 5/00
D 01 D 5/00



(21) Ansøgning nr. 2789/72 (22) Indleveret den 2. jun. 1972

(23) Løbedag 2. jun. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 2. jun. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
3. jun. 1971, 38260/71, JP
28. dec. 1971, 105654/71, JP

-
- (71) MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD., Kasumigaseki Building, 2-5 Kasumi-gaseki 3-chome, Chiyoda-Ku, Tokyo 100, JP.
- (72) Opfinder: Teiji Kato, 2-3 Muronoki-Machi 1 Chome, Iwakuni, JP: Katsumi Okamoto, 104-56 Suzuki-Cho 1 Chome, Kodaira, JP.

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

-
- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk pulp til papirfabrikation.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk pulp til papirfabrikation, ved hvilken en varm opløsning af termoplastisk polymer ledes fra en zone med højere tryk ind i en zone med lavere tryk, hvorved lynfordampning af opløsningsmiddel gennemføres og polymer fældes i fiberform.

Opfindelsen sigter på at frembringe en forbedret type syntetisk fibre, som er virkelig velegnede til brug som papirpulp. Her ved søges navnlig afhjulpet manglerne hos hidtil kendte syntetiske fibre, der har vist sig for glatte til at hænge fast nok sammen i en måtte ved lægning.

Papir fremstilles traditionelt ud fra en pulp af cellulosefibre (primært træfibre). I idealiseret form ser en cellulosefiber

til fremstilling af papirpulp ud som et langstrakt legeme med groft sagt cirkulært tværsnit, typisk med en længde i intervallet 0,1-4 mm og typisk med en gennemsnitsdiameter i intervallet 0,01-0,03 mm, ud fra hvilket legeme rager eller stikker fine hårlignende "fibriller". Fiberlegemet antages at være opbygget af stramtsnoede fibriller, hvoraf nogle bringes til at rage ud i løbet af pulpfremstillingen.

Der er tidligere gjort mange forsøg på at anvende syntetiske polymere som erstatning for træ ved papirfremstilling. Blandt de tidligste forsøg er anvendelsen af konventionelle stabelfibre. Polymere stabelfibre er det produkt, som fås ved fremstilling af filament ud fra polymeren (enten ved ekstrudering af en smelte af polymeren gennem en åbning, således at den afkøles som et kontinuerligt fast filament, eller ved ekstrudering af en opløsning af polymeren ind i en atmosfære, der er varm nok til at fordampe opløsningsmidlet og efterlade et kontinuerligt filament) og opskæring af filamentet i stykker af ønsket længde. Stabelfibre fremstilles til anvendelse hovedsagelig som tekstilfibre og giver ikke et godt papir. Stabelfibre er i det væsentlige cylindre med glat overflade.

Der har været fremsat forslag om at lave syntetiske fibre med en mere indviklet struktur end stabelstrukturen, og nogle af disse strukturer synes at give bedre sammenhængende papirpulp end stabelfibre; men de er komplicerede og dyre at fremstille.

F.eks. fremstilles de såkaldte "plexifilamenter", der er beskrevet i britisk patentskrift nr. 891.943 og tysk patentskrift nr. 1.292.301, i form af meget tynde (under 2μ) film eller båndlignende strukturelle enheder, der er indbyrdes forbundet til dannelse af en ensartet tredimensional netstruktur. Denne filamentære struktur omfatter et fletværk sammensat af filmagtige eller båndagtige elementer, der forenes og adskilles med tilfældige intervaller.

En anden struktur hos fibre til papirfremstilling er beskrevet i tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.121.512. Denne struktur beskrives som bestående af nogle indre fibriller, der løber sammen, medens antallet af ydre eller udadvendende fibriller er lille. Dette beskrives alternativt som et bundt af fibriller, bånd eller tråde. De giver kun en meget løst sammenhængende måtte ved lægning.

Både plexifilamenterne og fibrene ifølge tysk patentskrift nr. 2.121.512 fremstilles ved lynfordampning af en opvarmet væske under tryk og indeholdende opløst polymer. I tilfældet med plexifilamenter ekspanderes en varm opløsning under tryk gennem en dyse

ind i en zone med lavere tryk, således at alt opløsningsmidlet lynfordampes og fremkalder bobler, der virker som kerner, medens tysk patentskrift nr. 2.121.512 beskriver en varm vandig emulsion indeholdende en polymeropløsning som dispers fase, der ligeledes lynfordampes til afdampning af opløsningsmidlet.

Den polymer, der fældes fra sin opløsning efter lynfordampning af opløsningsmidlet, synes i princippet at foreligge i form af tynde ark ved begge de førnævnte fremgangsmåder. Andre fremgangsmåder til lynfordampning af opløsningsmiddel fra en opløsning af polymer er beskrevet i tysk patentskrift nr. 1.958.609 og 1.951.609. Selv om de ved disse fremgangsmåder fremstillede produkter ikke er så klart beskrevet, ser de dog også ud til at have grundenheder i form af ark eller plader. Produktet ifølge tysk patentskrift nr. 1.951.609 ser ud til at bestå af mikroflager, som er løst sammenhobet, således at mikroflagerne kan adskilles i et organisk opløsningsmiddel, hvorved der fås en suspension af flager i opløsningsmidlet, og denne suspension laves til papir. Produktet ifølge tysk patentskrift nr. 1.958.609 indeholder fiberagtige elementer, som ved deres ender er sammensmeltet som plexifilamenter.

Ingen af de foregående syntetiske produkter er således ud fra et kommercielt synspunkt tilfredsstillende til papirfremstilling som erstatning for træpulp, og det må erkendes at man ikke hidtil har kunnet lave papir ud fra pulp på grundlag af syntetiske fibre alene eller i overvejende andel (hvor resten er træfibre eller naturfibre, især fra bomuldstøj og linned). Opfindelsens formål er derfor at tilvejebringe en erstatning for træpulp, således at man får et virkelig brugbart papir af samme gode kvalitet som papir fremstillet ud fra cellulosepulp. Dette er opnået ved at rette opmærksomheden ikke alene mod de individuelle fibres struktur, men mod samlingen af fibre som helhed, dvs. ved nærmere studium af fibrenes indbyrdes sammenhæng i måtten ved pulpens lægning, og de faktorer ved fiberfremstillingen, der har betydning herfor.

Det har herved vist sig, at man ikke behøver i alle detaljer at eftergøre cellulosefibre morfologi. I stedet sigtes på at lave en pulp, som ved papirfremstilling opfører sig mindst lige så godt som cellulosepulp.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der anvendes en opløsning af en krystallinsk olefinpolymer, og at fremgangsmåden gennemføres til dannelse af en gel af den fældede

polymer og opløsningsmiddel under sådanne betingelser med hensyn til opløsningskoncentration, opløsningstemperatur og tryk i lavtryks-zonen, at den del af opløsningsmidlet, som fordampes fra opløsning-en udgør 0,3:1 til 1,5:1 i forhold til mængden af tilbageværende opløsningsmiddel i gelen, dvs. både bundet ved dannelse af gelen og frit opløsningsmiddel i væskeform mellem de enkelte fibre, hvorefter gelen, til hvilken der eventuelt er tilsat yderligere opløsningsmiddel, underkastes findeling eller formaling til adskillelse eller udredning af fibre i gelen.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fås fibre i form af sammenrullede eller sammenfoldede ark eller plader, som nærmest ligner rør. Disse rør er adskilt fra hinanden, således at de i stedet for at strække sig i bundter i samme almene længderetning tvært imod forløber i tilfældige retninger i forhold til hinanden. Denne tilfældige orientering af langstrakte ruller af polymert arkmateriale ses bedst i mikroskop, f.eks. ved en forstørrelse på 500 eller 1000 gange. Denne struktur har vist sig at give enestående tilfredsstillende egenskaber, idet den således fremstillede pulp kan laves til papir ved konventionel teknik og på almindeligt udstyr til papirfabrikation, f.eks. på en Fourdrinier-maskine, hvilket giver papir, der både er af let vægt og uigennemskinneligt og uigennemsigtig, dvs. opakt, og som er trykbart og kan gøres vandfast eller absorberende efter ønske. Dette papir kan tillige trykkes på ved hjælp af varme.

Til nærmere illustration af fremgangsmåden ifølge opfindelsen og den herved fremstillede syntetiske pulp tjener tegning, på hvilken

fig. 1 viser et skematisk billede af et apparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen,

fig. 2 viser et forstørret tværnitbillede af den i fig. 1 viste fældningszone,

fig. 3 enthalpidiagrammet for hexan,

fig. 4 et elektronmikrofotografi af det ved fremgangsmåden ifølge eksempel 1 fremstillede produkt forstørret 500 gange,

fig. 5 et elektronmikrofotografi af det centrale område i fig. 4 ved 10.000 ganges forstørrelse,

fig. 6 et elektronmikrofotografi af det ifølge eksempel 3, forsøg 5 fremstillede produkt forstørret 500 gange og

fig. 7 et elektronmikrofotografi af det centrale område i fig. 6 ved 10.000 ganges forstørrelse.

I fig. 4 kan i forgrunden ses et antal ruller, der løber fra

den ene side af billedet til den anden, og som ikke er knyttet sammen, og bag ved dem ses andre særskilte ruller, som strækker sig fra billedets top til dets bund. Enderne af nogle af disse ruller er klart synlige. Ligeledes kan der i fig. 6 ses ruller af polyolefin-filmen, hvor enderne af nogle af disse ruller er synlige, og i fig. 4 er det særlige træk ved disse ruller, at medens hver rulle har sin egen længderetning, går længderetningerne indbyrdes for rullerne på kryds og tværs.

Arkmaterialet, hvoraf rullerne laves, er en termoplastisk polymer, nærmere betegnet en krystallinsk olefinpolymer, fortrinsvis polyethylen eller polypropylen, der er både billige, stærke og ugiftige, specielt ved afbrænding.

Ruller af polyolefinark kan være viklet omkring hinanden i pulpen fremstillet ifølge opfindelsen og er ønskeligt viklet omkring hinanden; men det, at de er viklet omkring hinanden indikerer tillige, at der er tale om særskilte ruller. (Ved udtrykket "viklet omkring hinanden" skal her forstås, at den ene og den anden rulle er opviklet på langs omkring hinanden som løse skruelinier).

I pulpen fremstillet ifølge opfindelsen foretrækkes det, at en væsentlig del af overfladerne af de ark, der udgør de førnævnte særskilte ruller, udviser en ru "hajskind"-tekstur. En sådan ru overfladestruktur kaldes en "hajskind"-tekstur, fordi der er tale om en rækkefølge af indbyrdes parallelle rynker, som løber på tværs af rullens længderetning. En pulp med ringe eller ingen hajskindtekstur kan være en god pulp til papirfremstilling, men det har nu vist sig, at en pulp, hvori der findes mange fiberelementer med hajskindsoverflade, er særlig god. Især foretrækkes en form for hajskindsoverflade, hvori der er desuden er render eller dale, som løber i rullens længderetning, og rynker, som løber på tværs af rullens længderetning, altså mellem renderne. Hajskindsteksturen kan imidlertid degenerere til en nopret tekstur. Både hajskindsoverfladen og den noprede overflade synes at bidrage til fibrenes værdifulde egenskaber og er et foretrukket sekundært karakteristisk træk hos pulpen fremstillet ifølge opfindelsen. Den foretrukne hajskindsoverflade er vist i tegningens fig. 5, og samme overfladestruktur fremgår igen af tegningens fig. 7.

Pulpen fremstillet ifølge opfindelsen kan således kendes på sin forholdsvis grove morfologi som særskilte tilfældigt orienterede ruller af film, som kan ses ved 500 ganges forstørrelse, og

på sin fine morphologi med en hajskindsoverflade, som kan ses ved 10.000 ganges forstørrelse.

Muligvis i konsekvens af den ovenfor beskrevne struktur har pulpen fremstillet ifølge opfindelsen målelige egenskaber, hvorved den kan kendes, og som kan tilskrives dens værdi som velegnet materiale til papirfremstilling.

En af disse egenskaber er overfladearealet, som er stort for pulpen fremstillet ifølge opfindelsen. Således som bestemt ved gasadsorption (den velkendte BET teknik) er overfladearealet af pulpen fremstillet ifølge opfindelsen i hvert tilfælde større end $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Når denne pulps fibre befries for opløsningsmiddel ved afdrivning med vanddamp eller ved udveksling af opløsningsmiddel med vand således som nedenfor beskrevet, har de så stort et overfladeareal målt ved BET som $30 \text{ m}^2/\text{g}$, og når de befries for opløsningsmiddel ved frysetørring, har de så stort et BET overfladeareal som $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Det hydrodynamiske overfladeareal hos fibrene fremstillet ifølge opfindelsen er større end ca. $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ og vil typisk ligge i området mellem ca. $0,6$ og $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Sidstenævnte egenskab har større betydning end gasadsorptionsoverfladearealet for den måde, på hvilken fibre, som skal anvendes ved papirfremstilling i vandig opslæmning, afvandes eller løber tørre.

Bestemmelse af det hydrodynamiske specifikke overfladeareal foretages ifølge de i artiklen "The Filtration Resistance of Pulp Slurries" af W.L. Ingmanson et al. i Tappi 37 nr. 11, side 523-534 (1954) beskrevne fremgangsmåder. Ligningerne 9 og 10 på denne artikels side 515 og 526 anvendes ved bestemmelse af det her diskuterende "hydrodynamiske" specifikke overfladeareal (S).

Da det er vanskeligt og tidsrøvende at måle det hydrodynamiske overfladeareal hos fibre, kan deres afvandings- eller afløbs-egenskaber lettere karakteriseres ved afløbstiden. Afløbstiden for fibre fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er større end ca. 5 sek. og ligger typisk mellem 5 og 6 sek. Der gøres nærmere rede for bestemmelsen af afløbstiden i slutningen af nærværende beskrivelse.

En karakterisering af afløbsegenskaberne, som er mere præcis end afløbstiden og hænger nært sammen med det hydrodynamiske overfladeareal, er afløbsfaktoren eller dræningsfaktoren. Bestemmelsen af denne afløbsfaktor er også anført i nærværende beskrivelses slutning. Afløbsfaktoren for fibre i pulpen fremstillet ifølge opfind-

elsen er større end 0,2 og fortrinsvis større end 0,5 og kan være op til 1,0 sek. pr. g. Et yderligere mål for fibrenes afløbsegenskaber er deres kompressibilitetskonstant (N), der bestemmes ud fra ligningen:

$$c = Mp^N$$

hvor c er den tilsyneladende massefylde i g pr. cm^3 af en pude af materialet, p er kompressionstrykket i g pr. cm^2 , og M og N er kompressibilitetskonstanter, hvor N bestemmes ved kurvens hældning, når c afsættes logaritmisk mod p .

Der henvises til ligningen (8) på side 525 i ovennævnte artikel i Tappi af Ingmanson et al. (Tappi 37, nr. 11, side 523-524).

Kompressibilitetskonstanten N for cellulosefibre ligger typisk mellem 0,3 og 0,4. Kompressibilitetskonstanten N for fibre fremstillet ifølge opfindelsen er større end ca. 0,2 og ligger typisk mellem ca. 0,2 og 0,3.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes en opløsning af polymer ved en tilstrækkelig temperatur til at få polymeren til at opløses i opløsningsmidlet og et tryk, som i det mindste er tilstrækkeligt til at holde opløsningsmidlet i væskefase ved denne temperatur, hvilken polymeropløsning underkastes en sådan trykforandring, at en del af, men ikke alt opløsningsmidlet fordamper, således at polymeren fældes fra opløsningen, idet der herved dannes en gel bestående af fældet polymer i væskefasen af tilbageværende opløsningsmiddel. Gelen foreligger i form af lange bånd af sammen snoede fibrøse elementer. Denne gel underkastes derefter raffinering som er en ikke-destruktiv opslidningspåvirkning, hvorved ovennævnte sammenfildrede bånd skal udredes. Ved "raffinering" forstås den mekaniske behandling af pulp, som inden for papirfremstillingsindustrien benyttes til findeling af massen for at løsne taverne ved findeling, formaling eller stampning. Det foretrukne redskab til findeling eller formaling er en skivestofmølle, og findelingstrinet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter således i sin foretrukne form en kontinuerlig passage af gelen af polymer i opløsningsmiddel gennem et findelingsrum afgrænset af koaksiale mod hinanden vendende og i forhold til hinanden roterende overflader.

Skivestofmøller er af to hovedtyper, "enkeltskive"-stofmøller, som har to koaksiale skiver, hvoraf den ene er stationær, medens den anden roterer på sin aksel med kort aksial afstand fra den stationære skive, og "dobbeltskive"-stofmøller, som har to koaksiale skiver,

der begge roterer, men i modsat rotationsretning på aksler med indbyrdes kort aksial afstand.

Skivestofmøller er konstrueret således, at lysningen mellem skiverne kan varieres, og til formalingsstrinet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækkes en lysning på 100-125 μ . Efter en begyndelsesformaling ved relativt bred lysning kan der foretages yderligere findeling eller formaling ved snævrere lysning på f.eks. 25-72 μ . Det foretrækkes således ifølge opfindelsen, at findelingen eller formalingen gennemføres ved, at gelen sendes igennem en skivestofmølle eller hydrafiner. Den således behandlede pulp er nemlig den, der mest ligner træpulp i henseende til gode egenskaber ved papirfabrikation.

Et alternativt og mindre foretrukket formalings- eller findelingsapparat er en "hollænder" hvorefter den bedst kendte type inden for papirindustrien er jordans mølle. I almindelighed består findelingen af gelen i, at gelen underkastes opslidsning eller sønderlidning mellem to overflader, som bevæger sig i forhold til hinanden og meget tæt på hinanden.

Ved lynfordampningen af en opløsning findes mange operationsparametre, der kan påvirke produktets art eller natur, og ved det første lynfordampningstrin ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen reguleres disse primært således, at de kun giver delvis fordampning, idet indtil 60 eller eventuelt højst 70% af opløsningsmidlet fordampes (og idet fortrinsvis mindst 20% af opløsningsmidlet fordampes), og en gel dannes.

Disse parametre er følgende:

Opløsningens koncentration.

En relativt fortyndet opløsning foretrækkes, især en opløsning indeholdende mindre end 5 vægtprocent polymer. En sådan fortynding er særlig vigtig i tilfælde af, at der benyttes polyolefiner med høj molekylvægt (således som gennemgået nærmere neden for) for at tillade let behandling, da en koncentreret opløsning af polyolefin med høj molekylvægt kan have en viskositet ved opløsningens temperatur på over 500 cp. Selv ved anvendelse af polyolefiner med lav molekylvægt er det imidlertid fordelagtigt at holde polymerkoncentrationen under 5 vægtprocent som en foranstaltning, der skal sikre dannelse af den ønskede gel.

Opløsningens temperatur.

Opløsningsmidlet må naturligvis være varmt nok til at få polymeren til at opløses, det vil sige være over smelteopløsnings-temperaturen, der igen afhænger af opløsningsmidlet selv. Typerne af opløsningsmiddel og bestemmelse af smelteopløsningstemperaturen gennemgås nærmere neden for. I øvrigt skal opløsningens temperatur være så høj, at opløsningens tilgængelige varme er tilstrækkelig til at fordampe mere end 70% af opløsningsmidlet, når opløsningens tryk udløses. Bestemmelse af den tilgængelige varme gennemgås også nærmere nedenfor.

Opløsningens tryk.

Opløsningens tryk umiddelbart før lynfordampning er i almindelighed mindst opløsningens autogene tryk ved den givne temperatur, hvilket er nødvendigt for at holde opløsningsmidlet i væskefase op til fordampningstidspunktet. Et højere tryk end autogent tryk kan etableres ved indsprøjtning af gas eller med pumper således som beskrevet neden for under henvisning til tegningen. Herud over kan en lille andel af et opløsningsmiddel være til stede som damp, selv før den adiabatisk ekspansion, da dette synes at bevirke "dampskæring"; ved "dampskæring" forstås, at bobler af damp skærer de fibrøse gelbunder eller -bånd op i mere hensigtsmæssige længder.

Tryk og viskositet bestemmer hastighed eller strømning, som på sin side påvirker forskydningskraften således som gennemgået nærmere neden for.

Trykfald under fordampning

Normalt gennemføres lynfordampningen ved at lede den trykpåvirkede opløsning ind i en zone med atmosfæretryk. Det absolutte tryk i den zone, i hvilken opløsningen lynfordampes, er ikke kritisk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen; men et tryk, som ikke ligger meget over atmosfæretryk, kan være fordelagtigt med hensyn til de frembragte båndes, strenges eller bundters bearbejdelse.

Opløsningens ekspansion i zonen med lavere tryk er en adiabatisk ekspansion, hvorved fordampningsvarmen tages fra opløsningens egen masse, altså i modsætning til en fordampning med ude fra tilført varme. Det er ikke nødvendigt at sikre strengtadiabatiske betingelser ved isolering af apparatet for at hindre al varmeveksling med omgivelserne.

Strømningshastighed.

Den simpleste og mest praktiske måde at fremkalde en sådan pludselig fordampning af en del af opløsningsmidlet - med deraf følgende temperaturformindskelse i opløsningen og fældning af polymer - er at lede opløsningen kontinuerligt gennem en adiabatisk ekspansionsventil. Ventilens størrelse bestemmer sammen med opløsningens viskositet (som på sin side er afhængig af koncentration og temperatur) strømningshastigheden, som i almindelighed bør ligge på over 10 m pr. sek. og fortrinsvis ligger i intervallet 50-100 m pr. sek. Strømningshastigheden bør være tilstrækkelig til at bevirke turbulens efter opløsningens udtræden fra ventilen eller dysen. En strøm, som er ustabil, men under den nødvendige hastighed til smeltefraktur (elastisk turbulens), kan frembringe den ønskede hajskindsvirkning.

Ønskeligt ligger strømningshastigheden i intervallet 60-127 m/sek., og en strømningshastighed 70-90 m/sek. har vist sig kommercielt anvendelig. Driftsparametrene vil vælges i henhold til de ovenfor skitserede principper med henblik på at give fibrene de ønskede egenskaber, idet der specielt tages hensyn til den anvendte polyolefin og det anvendte opløsningsmiddel.

Polyolefinen bør være en krystallinsk homopolymer af en olefin eller en copolymer indeholdende en overvejende andel af olefinafledte enheder. Polyethylen - især polyethylen med høj massefylde -, isotaktisk polypropylen og krystallinske copolymerer af ethylen og propylen er de foretrukne olefiner. En pulp fremstillet ud fra en polyolefin med høj molekylvægt kan lettere tildannes med den ønskede fiberstruktur og giver bedre papir, og derfor foretrækkes polyolefin med høj molekylvægt til anvendelse ifølge opfindelsen. Ved "høj" molekylvægt forstås polyolefin med et smelteindeks (således som bestemt ved ASTM Standard prøve nr. D-1238) på mindre end 0,5 og fortrinsvis på praktisk talt 0. Alternativt er en polyolefin med "høj" molekylvægt en hvilken som helst krystallinsk polyolefin, der har et grænseviskositetstal (η) på over ca. 2,0 dl/g. Et smelteindeks på 0 for polyethylen med høj massefylde svarer til en ved viskositet målt gennemsnitlig molekylvægt på over ca. 100.000, og et smelteindeks på 0 (eller et smelteflydeindeks) for praktisk talt isotaktisk polyprolen svarer til en ved viskositet målt ved gennemsnitsmolekylvægt på over ca. 300.000.

De ved viskositet målte gennemsnitsmolekylvægte, hvortil der her henvises, bestemmes ved først at måle polyolefinens specifikke

viskositetsbrøk i decalin ved 135°C under anvendelse af Ubbelohdes viskosimeter nr. 50 og nr. 75. Den ved viskositet målte gennemsnitsmolekylvægt (M_v) bestemmes derefter ved nedenstående udtryk

$$(\eta) = K M_v^a$$

hvor (η) = grænseviskositetstal og bestemmes ud fra den specifikke viskositet ved Schulz og Blaschkes ligning,

K = en fra litteraturen hentet konstant ($5,43 \times 10^{-4}$ for polypropylen og $2,74 \times 10^{-4}$ for polyethylen),

a = en fra litteraturen hentet konstant (0,65 for polypropylen og 0,81 for polyethylen).

Den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte polyolefin kan være præformet, dvs. være fremstillet i forvejen i form af tørrede pulvere eller pellets eller fortrinsvis være fremstillet ved et polymerisationstrin, som foretages direkte i tilknytning til fremgangsmåden ifølge opfindelsen til frembringelse af en sammenhængende fremgangsmåde, som strækker sig helt fra monomer til pulp. Det foretrakkes at fremstille polyolefinopløsningen ved en opløsningspolymerisationsfremgangsmåde. Alternativt kan en opslæmningspolymerisation metode anvendes og opslæmningen opvarmes til op over opløsningstemperatur for at fremkalde polymerens opløsning i opløsningsmidlet.

Almindeligvis kan man anvende et hvilket som helst substitueret eller usubstitueret aliphatisk, aromatisk eller cyklisk carbonhydrid, som er et opløsningsmiddel for den anvendte polyolefin ved forhøjet temperaturer og tryk. Opløsningsmidlet bør være forholdsvis indifferent under driftsbetingelserne. Opløsningsmidlet har fortrinsvis et kogepunkt ved lynfordampningstrykket (som normalt er atmosfæretryk), der ligger under polyolefinens blødgøringspunkt. Opløsningsmidlet kan være flydende eller gasformigt ved stuetemperatur og atmosfæretryk, skønt det foretrakkes, at det er flydende ved sådanne betingelser, da systemet ellers skal sættes under tryk efter fældningszonen. Blandt de opløsningsmidler, der kan anvendes, er aromatiske carbonhydrider, f.eks. benzen og toluen, aliphatiske carbonhydrider, f.eks. butan, pentan, hexan, heptan, octan og deres isomere og homologe, alicycliske carbonhydrider, f.eks. cyclohexan, chlorerede carbonhydrider, f.eks. methylenchlorid, carbontetrachlorid, chloroform, ethylchlorid og methylchlorid, alkoholer, estere, ethere, ketoner, nitriler, amider, fluorerede forbindelser, f.eks. fluorcarbonhydrider, svovldioxid, nitromethan og blandinger af ovennævnte opløsningsmidler.

Som allerede nævnt skal temperaturen for polymeropløsningen, der lynfordampes, for at fordampe opløsningsmidlet ligge over smelteopløsningstemperaturen, der er specifikt for en hvilken som helst valgt kombination af polymer og opløsningsmiddel.

Smelteopløsningstemperaturen for en hvilken som helst særlig polyolefin i et opløsningsmiddel bestemmes let. Lave koncentrationer af polyolefinen (f.eks. 0,1 og 1,0 vægtprocent) anbringes i opløsningsmidlet i et prøveglas, som forsegles og anbringes på oliebad. Oliebadstemperaturen hæves langsomt ($10^{\circ}\text{C}/\text{time}$), indtil det sidste spor af fast polymer forsvinder. Denne temperatur er smelteopløsningstemperaturen. For polyethylen med ultra-høj molekylvægt (ca. 10 millioner) ved lav koncentration (0,1 vægtprocent) i cyclohexan er smelteopløsningstemperaturen $118,5 \pm 1,9^{\circ}\text{C}$. For en fortyndet opløsning af polypropylen med høj molekylvægt i cyclohexan er smelteopløsningstemperaturen 130°C . Ved højere koncentrationer nærmer smelteopløsningstemperaturen sig polyolefinens smeltepunkt. Sænkning af molekylvægten bevirker formindskelse af smelteopløsningstemperaturen ved en given koncentration.

Opløsningen kan være varmere end smelteopløsningstemperaturen for at tilvejebringe den varme, hvorved en del af opløsningsmidlet bringes til at overgå til dampfase, når den varme opløsnings tryk udløses. En hensigtsmæssig temperatur kan beregnes ud fra en enthalpidiagrammer. Tegningens fig. 3 viser således et enthalpidiagram for hexan, hvoraf det kan ses, at den nødvendige temperatur til at bringe 20 vægtprocent af et rumfang hexan til at fordampe ved atmosfæretryk er 120°C , medens den maksimale temperatur for at bringe 70% af hexanen til at fordampe er 160°C . Hexans kogepunkt ved atmosfæretryk er 68°C .

Til opnåelse af de bedste resultater bør den varme opløsnings koncentration ligge i intervallet 0,5-5 vægtprocent polymer. Polymeropløsningens strømningshastighed ind i zonen med nedsat tryk kan være 50-150 m/sek. og med fordel 60-127 m/sek. Forholdet mellem fordampet opløsningsmiddel og tilbageværende opløsningsmiddel ligger i intervallet 0,3:1 til 1,5:1 efter vægt (strengt sagt en fordampning på mellem 23 og 60%). Den krystallinske polyolefin har fortrinsvis høj molekylvægt således som nærmere gennemgået ovenfor. Den efter delvis lynfordampning af opløsningsmidlet dannede gel indeholder højst 8% polymer (f.eks. mindre end 7,5% polymer) for at opnå de

bedste resultater. Når gelen føres til findelingstrinet, bør den indeholde højst 5% polymer og for at opnå de bedste resultater mindre end 2% polymer, og det kan således være nødvendigt at fortynde gelen efter lynfordampning med mere opløsningsmiddel, før den findeles, og det er derfor fordelagtigt at lynfordampe opløsningen til et polymerindhold, som er lavt nok til at formindske behovet for tilsætning af mere opløsningsmiddel før findelingstrinet til det mindst mulige. Efter at gelen er findelt til adskillelse eller udredning af strengbundterne, indeholder den stadig opløsningsmiddel, selv om noget opløsningsmiddel kan være presset ud under findelingen. Typisk består den findelte gel af 80-98 vægtprocent opløsningsmiddel og er stadig en gelatinøs masse, hvorfra opløsningsmidlet ikke drypper, når massen afsættes. Efter opløsningsmidlets fjernelse ved den neden for gennemgåede teknik fremkommer pulpen fremstillet ifølge opfindelsen med de morfologiegenskaber, der er gennemgået ovenfor. Under fjernelse af opløsningsmidlet bør det påses, at fibre ikke presses stramt sammen, da dette kan føre til opløsningsmiddelsammenbinding af fibre.

Før der anføres udførelseseksempler skal fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares i forbindelse med et apparat, der er illustreret i tegningens fig. 1.

I den i tegningens fig. 1 viste tryk-kedel 10 opvarmes en opløsning af polymeren til ønsket temperatur. Hvis der anvendes en suspension af polymersnitte eller en opslæmning af polymersmuld fremstillet ved en lavtemperaturpolymerisationsfremgangsmåde, kan denne suspension efter opslæmning opløses i kedlen 10. Denne kedel 10 er forsynet med omrører 11 og en kappe, ved hjælp af hvilken opvarmningsvæske kan indføres gennem en ledning 12 og udtages gennem en ledning 13. Opløsningsmiddel kan indføres i kedlen gennem en ledning 14, og polyolefin med høj molekylvægt kan indføres gennem en ledning 15. En indifferent gas kan indføres gennem en ledning 16 til opretholdelse af det ønskede tryk i kedlen. Alternativt kan kedlen 10 være en polymerisationsreaktionskedel, i hvilken en olefin eller en blanding af olefiner, som vil danne en krystallinsk polyolefin, kan polymeriseres. Som yderligere alternativ kan polymerisationen gennemføres i en anden beholder eller kedel og polyolefinopløsningerne eller opslæmningen fødes til kedlen 10. Medens en opløsningsfremgangsmåde vil være den foretrukne metode til udøvelse af en sådan polymerisation under hensyn til, at polymeren da allerede vil foreligge i opløsning, kan en opslæmningspolymerisationsmetode

dog anvendes og den herved fremkomne polyolefinsuspension eller -opslæmning opvarmes til over polyolefinens opløsningstemperatur i det pågældende opløsningsmiddel til frembringelse af en opløsning i kedlen 10.

Når polyolefinopløsningen en gang er dannet i kedlen 10, fødes den gennem en afspærringsventil 17 til en transportledning 18. Transportledningen 18 er omgivet af en kappe 19, i hvilken et opvarmingsmedium såsom vanddamp indføres gennem en ledning 20 og træder ud gennem en ledning 21. Opvarmningsfluidet sikrer, at polyolefinopløsningen holdes ved en temperatur over smelteopløsningstemperaturen.

Polyolefinopløsningen føres derefter gennem en dyse 22 ind i en fældningszone (lavtrykszone) 23. Under polyolefinopløsningens passage gennem dysen 22 formindskes opløsningens tryk og temperatur adiabatisk, og en del af opløsningsmidlet fordampes derfra. Varmetabet, som bevirkes ved denne fordampning, afkøler den resterende opløsning, således at polyolefinen fældes som en stærk kvældet fibrøs masse eller fibrøs gel. Ved "fibrøs" gel forstås en fibrillær struktur med særskilte krystallinske polyolefinfibre indeholdende indbyrdes forbundne kapillære mellemrum fyldt med opløsningsmidlet. Polyolefinindholdet i en sådan gel bør ikke overstige ca. 5 vægtprocent af gelen, idet man ellers er tvunget til at fortynde gelen med meget opløsningsmiddel, før den findeles. Hvis man er indstillet på at benytte fortynding med et opløsningsmiddel, er en gelkoncentration på 30 eller endog op til 50% polymer dog mulig.

Den fibrøse gel og dampen af frit opløsningsmiddel føres derefter gennem en rørformig afklipningskanal 24. Det antages, at der fremkaldes en vis molekylær orientering under gelens overføring gennem fældningszonen og kanalen 24.

Fra den rørformige afklipningskanal 24 passerer den fibrøse gel gennem en efterfældningstransportkanal 25 ind i en adskillelseskedel 26, som fortrinsvis holdes ved atmosfærisk eller subatmosfærisk tryk. Fri opløsningsmiddeldamp, som er fordampet under polyolefinopløsningens passage gennem fældningszonen 23, adskilles fra den fibrøse gel og føres bort gennem en ledning 27. Den således fjernede opløsningsmiddeldamp kan derefter kondenseres og recirkuleres tilbage til kedlen 10.

Den fibrøse polyolefingel, som foreligger i form af relativt korte "nudler", som fremkaldes på grund af lommer af opløsningsmiddel under fældningen, og som stadig indeholder en væsentlig mængde opløs-

ningsmiddel, falder til bunds i dampudskillelseskedlen 26 og føres derfra til et skivefindelingsapparat eller -stofmølle 28 gennem en ledning 29. Medens fremgangsmåden illustreres ved fortrinsvis at anvende en skivestofmølle på dette trin, kan alternative apparater til mekanisk bearbejdning af den fibrøse gel dog anvendes, idet sådanne apparater, som f.eks. de ovenfor omtalte, er velkendte inden for papirindustrien.

Polyolefingelen føres til skivestofmøllen 28, og en del opløsningsmiddel presses ud derfra under deres passage igennem denne mølle. Fibrene og udpresset opløsningsmiddel falder til bunds i skivestofmøllen 28 i et (ikke vist) modtagelseskar gennem en ledning 30.

Da det er meget ønskeligt at holde polymerkoncentrationen under 5 vægtprocent i den fibrøse gel, når denne indtræder på det mekaniske findelingstrin, foretrækkes det at operere ved en opløsningsstemperatur, ved hvilken fordampningen for den anvendte opløsningsmiddeltype og anvendte polymerkoncentration i opløsningen er så begrænset, at polymerkoncentrationen i gelen ikke bliver større end 5%.

Transportledningen 18 er ikke essentiel for den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Den anvendes blot til at transportere polyolefinopløsningen fra opløsningskedlen 10 til fældningszonen 22. Den kan fjernes fuldstændigt og fældningszonen 22 anbringes på kedlen 10. Transportledningen 18 opvarmes for at holde polyolefinen i opløsning. Dimensionerne for transportledningen 18 er ikke kritiske, men det er dog meget ønskeligt at anvende en sådan diameter, at der kun forekommer ringe eller intet tryktab langs røret.

Det har vist sig at være hensigtsmæssigt at bevirke en vis opløsningsmiddelfordampning, før polymeropløsningen passerer gennem fældningsdysen 22, for at bevirke den ovennævnte "dampopskæring". En sådan fordampning hjælper til ved udviklingen af de rette længder af de fibrøse gelnudler, som træder ind i fordampningskammeret 24. Jo større fordampningen er, desto kortere bliver nudlerne. En sådan delvis fordampning kan gennemføres ved svag opvarmning af transportledningen 18. Opløsningens temperatur hæves ikke ved sådan fordampning på grund af overholdelsen af betingelser med konstant tryk. Alternativt kan en (ikke vist) ventil indskydes i transportledningen 18 et eller andet sted før dysen 22. Imidlertid bør en sådan delvis

fordampning ikke være tilstrækkelig til at bevirke polymerens fældning.

Fældningsdysen 22 skal have en sådan størrelse, at den skaber et tilstrækkeligt trykfald til at bevirke hurtig fældning af polymeren og delvis fordampning af opløsningsmidlet. Trykfaldet skal være et sådant, som bevirker voldsom fordampning af den del af opløsningsmidlet, der skal fordampe. En sådan voldsom fordampning fremkalder turbulens og får den fældede fibrøse gel til at brydes op i relativt korte nudler, som er en stærkt ønskelig form til de efterfølgende operationer. En sådan turbulent strømnings-tilstand er vigtig for udvikling af fibreens rette egenskaber. Den nødvendige mængde turbulens til udvikling af gode fiberegenskaber afhænger i det mindste delvis af den anvendte polyolefins molekylvægt. Jo lavere molekylvægten er, desto større skal turbulensen være for derefter at frembringe fibre af god kvalitet. Hvis der således benyttes lav turbulens ved polyolefin med lav molekylvægt (f.eks. polyethylen med $\bar{M}_v = 40.000$), vil polymeren fældes som et pulver i stedet for som en fiber. Det er vanskeligt at give et kvantitativt udtryk for den minimale grad af turbulens, der kræves til frembringelse af fibre, da dette afhænger af flere variable. I praksis fremkaldes den minimale eller optimale turbulens til fældning af polymer ved indstilling af størrelsen på dysen 22, som fortrinsvis er en justerbar droslingkugleventil, der anvendes til at forøge turbulensgraden ved begrænsning af dysen til en snævrere åbning. Denne justering kan fortsættes, til gelproduktet bliver af fibrøs natur, og kan optimeres til frembringelse af fibre med de bedste egenskaber til det særlige ønskede slutformål.

En del af trykfaldet og således af fældningen og fordampningen sker i fældningsledningen 23, der er anbragt umiddelbart efter fældningsdysen 22. Fældningsledningen 23 har vist sig vigtig for at fremkalde forskydningsspænding i den fældede polymer og derved hindre dannelsen af kontinuerlige strenge, som er vanskelige at behandle. Længden af fældningsledningen 23 synes i nogen grad at regulere længden af det opnåede produkt, der helst ønskes i form af fibrøse nudler. Hvis fældningsledningen er for lang, kan der fås uønskeligt lange nudler. Længden af fældningsledningen 23 indstilles fortrinsvis til frembringelse af nudler med en længde mellem ca. 5 og ca. 15 cm. Hvis produktet bliver kontinuerligt i stedet for nudelformigt, har det en tendens til at indfanges i udsugningsledningen 27 i dampudskillelseskedlen 26 og til at snos eller sammenfiltres og

lave knuder i skivestofmøllen 28. Diameteren i fældningsledningen 23 er helst ikke væsentlig større end dysen 22, når denne er fuldt åben.

Efter fældningsledningen 23 overføres den fibrøse gel til dampudskillelseskedlen 26 gennem en efterfældningstransportledning 25. Størrelsen af ledningen 25 er ikke kritisk med undtagelse af, at dens diameter skal være tilstrækkelig stor til, at der kun sker ringe trykfald under den fibrøse gels bevægelse eller transport igennem denne ledning. Derfor fordampes meget lidt yderligere opløsningsmiddel, og det opløsningsmiddel, som fjernes eller udtages i dampudskillelseskedlen 26, er praktisk talt kun den mængde opløsningsmiddel, som er fordampet i fældningszonen 23.

Fra dampudskillelseskedlen 26 falder den fibrøse gel ned i skivestofmøllen 28 gennem en ledning 29.

Skivestofmøllen 28 kan være en hvilken som helst konventionel skivemølle, som anvendes inden for papirindustrien. Det har dog vist sig ønskeligt at benytte plader med et groft mønster i møllen for at hindre tilstopning, som synes at ske hyppigere med mere finmønstrede plader. Åbningen eller afstanden mellem skiverne skal være lav og fortrinsvis være af størrelsesorden 100-125 μ . Noget opløsningsmiddel trykkes ud af gelen i skivemøllen, og det således frigjorte opløsningsmiddel kan adskilles fra den tilbageværende gel ved filtrering eller dekantering. Mere opløsningsmiddel kan fjernes ved centrifugering af gelen, hvilket efterlader en mere koncentreret suspension af pulp i opløsningen. Den ved denne fremgangsmåde fremstillede pulp er en suspension af fibre i opløsningsmidlet. Det er muligt at lave papir direkte ud fra denne pulp, men af hensyn til økonomien med opløsningsmiddel og hensyn til anvendelsen af konventionelt papirfremstillingsudstyr foretrækkes det i høj grad at omdanne pulpen til en suspension af fibre i vand. Dette kan opnås ved udveksling af opløsningsmiddel, f.eks. ved erstatning af hexanen eller et lignende organisk opløsningsmiddel med en anden organisk væske, f.eks. med hexanol, som derefter kan udskiftes med eller fortrænges af vand. En simplere teknik er at afdrive opløsningsmidlet med vanddamp, som fordamper opløsningsmidlet, men dette kan dog føre til et vist tab af den fine overfladestruktur.

I de følgende eksempler anvendes polyolefiner med høj molekylvægt. Selv om polymere med høj molekylvægt er vanskeligere at behandle, er de i almindelighed bedre til fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. Imidlertid kan der til nogle papirfrem-

stillingsformål anvendes en polyolefin med så lav gennemsnitsmolekylvægt målt ved viskositet som 30.000-40.000, dvs. med et så lavt grænseviskositetstal (η) som 1,0 dl/g.

Pulp fremstillet ifølge opfindelsen skal indeholde fibrøse elementer (dvs. rullerne af tynd film) af længder, som er passende til papirfremstilling, altså længder sammenlignelige med naturlige cellulosefibre. I den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede pulp er fibre netop af hensigtsmæssige længder, således som det vil fremgå af de på de individuelle prøver bestemte og nedenfor anførte data.

Fibre behandles med et vanddispergeringsmiddel, fortrinsvis før eller under afdrivning med vanddamp for at hindre fibersammenhobning og fortrinsvis med polyvinylalkohol, da dette materiale ikke senere vaskes bort fra fibre i nogen større udstrækning.

En hovedpart (efter vægt) af fibre, som kan fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har til anvendelse ved papirfremstilling gennemsnitslængder (som målt ved Tappi, prøve T232 SU68) på mellem ca. 0,3 mm og 10 mm og fortrinsvis mellem ca. 1,0 og 5,0 mm. Hvis fibre er længere end ca. 5,0 mm, forøges faren for flokkulering under papirfremstilling. Sagt på en anden måde holdes mindre end ca. 10% og f.eks. højst 8,32 vægtprocent af fibre tilbage på et net med en maskevidde på 20 mesh (Tylers Standard), men mindst ca. 14 og fortrinsvis mindst 28 vægtprocent holdes tilbage på et net med maskevidde 65 mesh, og fortrinsvis holdes mindst ca. 25 vægtprocent tilbage på et net med maskevidde 35 mesh.

En hovedpart (efter vægt) af fibre, som kan fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har en diameter mellem ca. 0,01 mm og 0,10 mm og fortrinsvis mellem ca. 0,01 mm og 0,03 mm.

Da de individuelle fibres diameter varierer i længden, karakteriseres fibrenes slankhed gennem deres groveste punkt.

En hovedpart (efter vægt) af fibre fremstillet ifølge opfindelsen har således en gennemsnitlig grovhed (således som målt ved Tappi, prøve T234 SU67) på mellem ca. 10 og 20 decigrex (mg/100m).

Fibre med større grovhed end ca. 20 decigrex har stadig dårligere afløbsegenskaber, som gør dem mindre hensigtsmæssige til papirfremstilling.

Eksempel 1

20 kg polyethylen med høj massefylde og en gennemsnitsmolekylvægt bestemt efter viskositet på 200.000 opløses i 2000 liter n-hexan ved en temperatur på 138°C i en 7000 liters glasforet kedel

til dannelse af en opløsning, hvori polyethylenkoncentrationen er 10,0 g/liter. Opløsningen omrøres med en hastighed på ca. 100 omdrejninger pr. minut. Trykket i opløsningskedlen holdes på 5,0 kg/cm². Polyethylenopløsningen føres gennem en transportledning, som opvarmes svagt for at holde temperaturen ved 138°C og trykket på 5,0 kg/cm². Transportledningen er 30 m lang og har en udvendig diameter på 25 cm. Opløsningen føres derefter med en hastighed på 800 liter pr. time gennem en 13 mm dyse i en droslingskugleventil, der holdes 60-80% åben gennem forsøget, adiabatisk til atmosfæretryk. Materialet føres derefter gennem en fældningsledning med en diameter på 13 mm og en længde på ca. 270 mm. Fra fældningsledningen sendes den fibrøse gel, som har et fiberindhold på ca. 3 vægtprocent og en temperatur på ca. 70°C og atmosfæretryk, ind i en efterfældningstransportledning med en diameter på 5 cm. Den fibrøse gel sendes derefter ind i en dampudskillelseskeddel (cyclon), fra hvis top fordampet hexan fjernes. De fibrøse gelnudler (hvis længde er mindre end ca. 10 cm) indsamles i cyclonens bund, fortyndes til ca. 1% fiberindhold ved tilsætning af hexan og føres gennem en enkeltskivestofmølle med 30 cm skiver og middelgrove plader. Findelingsmøllen drives med 2000 omdrejninger pr. minut. Den således malede fibrøse opslæmning indsamles derpå i en glasforet beholder eller keddel og recirkuleres gennem stofmøllen til ialt fire passager. Fiberopslæmningen med fast stofindhold på 1% pumpes derefter igennem et filter, og den fremkomne våde kage med et fast stofindhold på 13% føres til en 2000 liter vanddampafdrivningskeddel sammen med 1500 liter vand og (for at hjælpe dispersion) sammen med 150 g polyvinylalkohol med en molekylvægt på 10.000 og hydrolyseret 94%. Den resterende hexan afdrives med vanddamp fra fibrene ved en temperatur på 60°C. Den fremkomne vandige opslæmning af polyethylenfibre med et faststofindhold på 1% centrifugeres derefter for at fjerne vand og tilvejebringer en våd fiberkage med ca. 50% faststofindhold som bestemt ved ovntørring.

De således fremstillede fibre har et gasadsorptionsoverfladeareal på 4,8 m²/g.

Fibre fraktioneres på Tylers standards sigter ifølge Tappi, prøve T233 SU64, og der fås følgende fiberfraktioner:

Tabel 1A
Sigteanalyse

<u>Tilbageholdt på sigte</u>	<u>Vægt %</u>
20 mesh	6,9
35 mesh	32,7
65 mesh	25,2
150 mesh	18,1
270 mesh	7,3
gennem 270 mesh	9,8

Tilbageholdelse på sigte 20 mesh svarer til en minimal gennemsnitsstørrelse på 1,18 mm og en grovhed på 62 decigrex. Tilbageholdelse på sigte 35 mesh svarer til en gennemsnitlig længde på 1,54 og en grovhed på 32 decigrex. Tilbageholdelse på sigte 65 mesh svarer til en længde på 1,18 mm og en grovhed på 26 decigrex.

Der fremstilles to sæt håndgjorte standardark, det ene sæt ud fra 100% af fibre og det andet sæt ud fra en blanding af 50 vægtprocent af fibre og 50 vægtprocent blegede ellekraftfibre med en C.S.F. på 400. C.S.F. er en forkortelse for Canadisk Standard Frihed.

De håndgjorte ark, som har en basisvægt på ca. 60 g/m², laves på en britisk standard maskine under anvendelse af et rustfrit stålnet med maskevidde 150 mesh ifølge Tappi prøve T205 M-58. Arkene guskes fra trådnettet eller viren på gængs måde og underkastes 15 sekunders koldpresning (ved 21°C) ved et presstryk på 7 kg pr. cm² mod en poleret glitteplade. Arkene meddeles en anden identisk presning, efter at de er vendt om på glittepladen, således at begge sider af det håndgjorte ark meddeles en glat finish. Færdigtørringen foretages på en rotationstørrer ved 93°C. Arkene afprøves derefter for styrke og optiske egenskaber ifølge standardiserede Tappi-afprøvningsmetoder med følgende resultater:

Tabel 1B

<u>Egenskab</u>	<u>100% PE fiber</u>	<u>50% blanding [*]</u>
Basisvægt g/m ²	65	63
Tykkelse (mm)	0,26	0,18
Massefylde (g/m ³)	0,248	0,350
Rivestyrke (g/ark)	4,8	27,0
Brudlængde (meter)	13,6	2856
Trækstyrke (kg/cm)	0,33	6,7
Brudforlængelse (%)	1,5	2,5
TEA (kg m/m ²)	0,04	1,79
Scotts indre sammenhæng	11,0	42,0
TAPPI uigennemslugtighed (%)	93,6	87,2
Lyshed (Elrepho 8)	84,8	87,9

^{*}Våd presset ved 4,2 kg/cm².

Fibrene blandes yderligere med bleget ellekraftfiber med canadisk standard frihed på 400 til frembringelse af 40 og 80 vægtprocents blandinger, og blandingerne formes til papir på en lille papirmaskine. De fremkomne papirbaner afprøves med hensyn til styrke og optiske egenskaber som ovenfor anført. Disse prøver, som svarer nærmere til den faktiske kommercielle papirfremstilling, indicerer, at styrkeegenskaberne er bedre end for de håndgjorte ark:

Tabel 1C

<u>Eksempel</u>		<u>40% blanding</u>	<u>80% blanding</u>
Basisvægt (g/m ²)		55	54
Tykkelse (mm)		0,09	0,13
Massefylde (g/cm ³)		0,636	0,405
Rivestyrke (g/ark)	1 maskinretning	32	26
	1 tværretning	34	28
Trækstyrke (kg/cm)	1 maskinretning	17,8	6,2
	1 tværretning	9,4	4,4
Brudforlængelse (%)	1 maskinretning	1,5	2,9
	1 tværretning	3,2	0,6
TEA (kg m/m ²)	1 maskinretning	2,7	1,9
	1 tværretning	3,7	3,7
Scotts indre sammenhæng		121	187
TAPPI uigennemslugtighed (%)		75	68
Lyshed (Elrepho 8)		80	85

TEA betyder trækenergiabsorption, og TAPPI er en forkortelse for Trade Association of the Pulp and Paper Industry, som har standardiseret en række papirprøver.

Eksempel 2

Det foreliggende eksempel illustrerer fremstillingen af fibre ud fra polyetylener med høj massefylde og forskellige gennemsnitsmolekylvægte målt efter viskositet. Fremgangsmåden i eksempel 1 gentages i det væsentlige for de forskellige polyetylener. Detaljer vedrørende fremgangsmåden er anført i nedenstående tabel 2A, resultater vedrørende fiberfraktionerne er anført i nedenstående tabel 2B, og egenskaber ved de håndgjorte ark er anført i nedenstående tabel 2C:

Tabel 2A

Forsøg nr.

	1	2	3	4	5	6	7
Fremgangsmåde- betingelser							
$\bar{M}_v$ ($\times 10^{-3}$)	40	65	100	200	300	400	600
PE, kg	120	22,3	20	20	15	15	20
Hexan, liter	2000	1500	2000	2000	2000	2000	2000
PE g/liter	60	15	10	10	7,5	7,5	10,0
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	140	141	140	141	140	138	139
Tryk (kg/cm^2)	5,0	5,5	5,0	5,1	5,1	5,3	5,8
Gelens faststofindhold vægt %*	15,4	4,4	3,0	3,0	2,2	2,2	3,0
Findeling (antal passager eller timers cycling)	-	2 timer	2 timer	4 passager	1,75 timer	2 passager	3 passager
% PVA	2,0	1,0	1,0	-	1,0	2,0	2,0
Afdrivning med vanddamp Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	-	63	63	63	63	80	80

*I hvert enkelt tilfælde fortyndes gelen med hexan i et faststofindhold på 1% PE, før den findeles.

Tabel 2B

Tilbage på sigte	Forsøg nr.	Sigteanalyse (vægt %)						
		1	2	3	4	5	6	7
20 mesh		0,6	0,1	0,9	1,6	0,1	8,3	7,9
35 "		0,1	3,4	5,4	13,0	5,7	21,6	24,9
65 "		14,0	14,5	22,0	25,5	28,0	27,9	28,0
150 "		35,3	36,2	37,3	32,9	36,1	21,8	18,1
270 "		24,4	21,2	15,8	15,8	10,4	8,1	2,7
gennem 270 mesh		25,6	24,6	18,6	11,2	19,7	12,3	18,4

Tabel 2C

Forsøg nr.

Egenskab	1*	2	3	4	5	6	7
Basisvægt (g/m^2)	58	61	63	65	61	63	68
Klup (mm)	0,11	0,18	0,19	0,26	0,17	0,29	0,31
Massefylde (g/cm^3)	0,52	0,35	0,34	0,245	0,36	0,216	0,216
Rivestyrke (g/ark)	20	3,0	3,0	3,2	5,0	3,0	3,2
Brudlængde (meter)	2249	86	111	155	223	-	-
Trækstyrke (kg/cm)	10,1	0,33	0,43	0,37	0,85	0,28	-
Brudforlængelse (%)	2,4	0,82	1,5	2,0	1,8	2,8	2,6
TEA (kgm/m^2)	1,79	0,03	0,06	0,07	0,17	0,08	0,10
Scotts indre styrke	70,0	11,0	15,0	12,0	16,0	15,0	6,0
Uigennemslægtighed (%)	85,4	90,0	91,3	93,6	94,9	91,7	93,0
Lyshed (Elrepho 8)	82,3	90,3	88,7	87,6	86,9	89,1	90,4

*50/50 Blanding - 100% ark hænger fast i trådnet.

Det ses af ovenstående eksempel 2, at en forøgelse af de anvendte polymermaterialers molekylvægt i almindelighed tilvejebringer forbedrede egenskaber hos de ud fra deraf fremstillet pulp lavede håndgjorte ark.

Eksempel 3

Dette eksempel illustrerer gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen under forskellige temperaturbetingelser. Det anvendte opløsningsmiddel er n-hexan. Fremgangsmåden ifølge eksempel 1 følges i almindelighed. I nedenstående tabel 3A er anført de specifikke fremgangsmådebetingelser, i nedenstående tabel 3B er anført resultater vedrørende fiberfraktionerne og i nedenstående tabel 3C er anført de ud fra den fremstillede pulp håndgjorte arks egenskaber. Gelen fortyndes til en koncentration på 1% polyethylen ved tilsætning af hexan før findeling.

Tabel 3A

Fremgangsmåde- betingelser	Forsøg nr.				
	1	2	3	4	5
Temp. (°C)	132	136	138	140	142
Tryk (kg/cm ²)	4,8	5,4	5,7	5,7	5,1
M _v (X 10 ⁻³)	600	600	600	600	600
PE, kg	22,5	22,5	22,5	30,0	20,0
Hexan, liter	3000	3000	3000	3000	2000
PE g/liter	7,5	7,5	7,5	10,0	10,0
Gelens faststofindhold (vægt %)	2,2	2,2	2,2	3,0	3,0
Hydrafinering, passager	3	3	3	4	4
% PVA	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0
Afdrivning med vanddamp					
Temp. (°C)	-	80	80	80	63

Tabel 3B

Tilbage på sigte	Sigteanalyse (vægt %)				
	1	2	3	4	5
20 Mesh	3,9	1,1	4,4	2,2	2,2
35 "	16,9	7,3	14,1	3,8	8,7
65 "	27,4	24,9	28,9	30,9	24,9
150 "	22,1	34,5	27,7	29,2	38,6
270 "	9,7	18,1	7,8	13,0	16,1
gennem 270 Mesh	20,0	14,1	17,1	20,9	9,5

Tabel 3C

Håndgjorte arks egenskaber	Forsøg nr.				
	1	2	3	4	5
Basisvægt (g/m^2)	62	62	60	58	57
Klup (mm)	0,259	0,263	0,254	0,252	0,152
Massefylde (g/cm^3)	0,236	0,236	0,237	0,232	0,376
Rivestyrke (g/ark)	5,0	3,0	3,0	3,0	3,8
Brudlængde (m)	-	-	-	-	233
Trækstyrke (kg/cm)	0,42	0,47	0,30	0,45	0,81
Brudforlængelse	2,4	2,3	2,5	3,1	1,1
TEA (kg m/m^2)	0,102	0,148	0,076	0,110	0,085
Scotts indre styrke	15,0	13,0	12,0	13,0	24,0
Tappi uigennemsig- tighed %	94,1	95,1	94,2	93,3	93,6
Lyshed (Elrepho 8)	87,8	88,4	92,7	92,6	89,1

Vigtigheden af at overholde ovennævnte maksimale temperaturbegrænsning kan formentlig bedst illustreres ved henvisning til tegningens fig. 3, som viser en grafisk afbildning af hexans enthalpi. I ovennævnte eksempel 3 anvendes netop hexan som opløsningsmiddel, og som det vil ses af denne grafiske afbildning, vil alt opløsningsmidlet foreligge i dampfase, hvis opløsningens temperatur overstiger ca. 188°C (punkt A på kurvens nederste gren gældende for ligevægt mellem mættet væske og mættet damp) efter fældning af polymeren, da den fældede polymers temperatur praktisk talt vil være hexans kogepunktstemperatur ved atmosfæretryk ($68,3^{\circ}\text{C}$) svarende til punktet B på kurvens øverste gren gældende for mættet damp. Opløsningens temperatur skal derfor være mindre end temperaturen på kurven for mættet væske (punkt A), som svarer (ved konstant enthalpi) til punktet på kurven for mættet damp (punkt B), der repræsenterer opløsningsmidlets kogepunkt. Den valgte temperatur skal derfor være mindre end den til punkt A svarende, således at en del af opløsningsmidlet vil foreligge i væskefase, og afhænger af polymerkoncentrationen i udgangsopløsningen, idet det må erindres, at polymerkoncentrationen i den fibrøse gel dog helst ikke bør overstige ca. 5 vægtprocent.

Da det er ønskeligt, at polymerkoncentrationen i gelen ikke overstiger ca. 5 vægtprocent, og da polymerens maksimumskoncentration i den opløsning, som kan anvendes ved de her beskrevne højtemperaturpolymere, er ca. 2%, bør opløsningsmidlet således ikke fordampe med mere end 60-70% ved dette koncentrationsniveau. Idet der henvises til tegningens fig. 3, som har betydning ved anvendelsen af hexan som opløsningsmiddel, ses det, at denne maksimum-fordampning svarer til en temperatur på ca. 160°C (se linien C-D), da den del af linien C-D, der ligger til venstre for ordinaten svarende til hexans kogepunkt ved atmosfæretryk, repræsenterer væskefasens andel (ca. 1/3 af linien C-D), og den del af linien C-D, der ligger til højre for samme kogepunktsordinat, repræsenterer dampfasen (ca. 2/3 af linien C-D).

En lignende analyse vil tilvejebringe de maksimale opløsnings temperaturer, som kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen på andre opløsningsmidler og/eller andre trykbetingelser.

Måling af egenskaber

Der skal her anføres eksempler på typiske værdier for hydrodynamiske overfladearealer, kompressibilitetskonstanter og afløbs- eller dræningstider for fibre fremstillet ifølge opfindelsen. Nogle af fibre er de ifølge de foregående eksempler fremstillede. Alle fibre behandles med 2% PVA tilsat under afdrivning med vanddamp således som anført i eksempel 1.

Tabel 4A

Fibreneres dræningsmodstand

Eks. nr.	Forsøg nr.	<u>S</u>	<u>V</u>	<u>M</u>	<u>N</u>	<u>DT</u>	<u>DF</u>
1	-	0,65	2,21	0,0045	0,291	-	0,22
2	1	0,81	2,24	0,0124	0,218	5,3	0,65
2	2	0,70	1,83	0,0101	0,245	5,1	-
2	3	0,79	1,98	0,00595	0,283	-	0,41
2	5	-	-	-	-	-	0,69
2	7	0,72	2,66	0,0045	0,291	-	0,31
4	1	0,88	1,95	0,0072	0,266	5,5	-
4	2	0,83	1,88	0,00695	0,270	-	-
4	3	0,93	2,03	0,00635	0,274	5,7	-
4	4	0,98	2,24	0,00521	0,287	-	-

Note: S = hydrodynamisk overfladeareal, m^2/g
 V = hydrodynamisk rumfang cm^3/g
 M & N = kompressibilitetskonstanter
 DT = dræningstid, sek.
 DF = dræningsfaktor, sek./g

De ved eksempel 4, forsøg 1-4 i ovenstående tabel 4 betegnede polyethylenfibre fremstilles ved den i eksempel 1 anførte metode med følgende specifikke forskelle i betingelser:

Forsøg nr.	<u>Mv</u>	<u>n</u>	Tabel 4B	
			<u>Opløsnings-</u> <u>temperatur</u>	<u>Polyethylenkoncentration</u> <u>i opløsning</u>
1	220.000	5,8	140°C	10 kg/m^3
2	220.000	5,8	140°C	10 kg/m^3
3	820.000	6,2	137°C	7,5 g/liter
4	65.000	2,2	141°C	15 g/liter

Note: Forsøg 1, 2 og 4 hydrafineres ved 2 timers cycling
 Forsøg 3 hydrafineres ved 4 passager gennem hydrafineren
 Mv, ved viskositet bestemt gennemsnitsmolekylvægt
 η = grænseviskositetstal

Eksempel 5

Dette eksempel illustrerer fremstillingen af en fibrøs gel, som er egnet til efterfølgende hydrafinering eller findeling til særskilte fibre. En 3 vægtprocent polymeropløsning fremstilles ved at opløse polyethylen med en ved viskositet bestemt gennemsnitsmolekylvægt på 400.000 ($\eta = 9,4$), fremstillet efter Zieglers metode, i hexan ved 135°C . Opløsningskedlen indeholdende denne polymeropløsning forbindes med en keddel under nedsat tryk (modtagekeddel), som holdes ved atmosfæretryk, gennem et rør med en diameter på 5 cm. Dette rør er forsynet med en ventil i kort afstand fra opløsningskedlen. Polymeropløsningen overføres derefter til kedlen med nedsat tryk ved betjening af ventilen. Opløsningens strømningshastighed mellem ventilen og kedlen under nedsat tryk er 80 m/sek. ved stabil tilstand, og hexanens forhold mellem damp og væske er 1/1.

Det fremstillede fibrøse materiale har en nuddellængde på 5 cm, en tykkelsesdiameter på $50\ \mu$, et gasadsorptionsoverfladeareal på $80\ \text{m}^2/\text{g}$ og en styrke på 2 g/d.

Eksempel 6

Dette eksempel illustrerer fremstillingen af en polypropylen-gel, der er egnet til efterfølgende hydrafinering eller findeling i særskilte fibre. En 3 vægtprocents opløsning fremstilles ved at opløse polypropylen med et grænseviskositetstal på 5,2 i benzen ved 135°C . Den fremkomne polymeropløsning udtømmes i en modtagebeholder ved atmosfæretryk efter samme metode som beskrevet i eksempel 5. Blandingens strømningshastighed er 85 m/sek., og benzenens forhold mellem damp og væske er 1,5/1.

Det herved fremkomne fibrøse materiale har en form, som i gennemsnit måler 7 cm i længden og $35\ \mu$ i diameter eller tykkelsen og har et gasadsorptionsoverfladeareal på $30\ \text{m}^2/\text{g}$ og en styrke på 1,5 g/d.

Eksempel 7

En fibrøs polypropylengel fremstillet som beskrevet i eksempel 6 og fortyndet til et faststofindhold på 2 vægtprocent hydrafineres ved at passere en gang gennem en skivestofmølle (hydrafiner) med en pladeafstand på 75 μ . De hydrafinerede eller findelte fibre anbringes derefter i en Waring-blander, og deres indhold af organisk opløsningsmiddel ombyttes med vand gennem isopropanol, hvilket gennemføres ved først at tilsætte 100% isopropanol, filtre, tilsætte en 50/50-blanding af isopropanol/vand, filtre og til slut dispergere i 100% vand. Der tilsættes kartoffelstivelse (5% af fibrenes vægt) til vandet for at gøre fibrene vanddispergerbare.

Der fremstilles håndgjorte standardark ud fra de således fremstillede polypropylenfibre ifølge Tappi prøve T205 M-58 og således som beskrevet i eksempel 1. Arkene afprøves derefter ifølge Tappi Standard Prøvemetoder, og der konstateres følgende egenskaber:

Tabel 5C

Basisvægt (g/m^2)	57
Trækstyrke (kg/cm)	1,55
Rivestyrke (g/ark)	16,4
Brudlængde (meter)	440
Brudforlængelse (%)	3,0
TEA (kgm/m^2)	58
Scotts indre styrke	286
Lyshed (%)	84,5
TAPPI uigennemslugtighed (%)	92,9
Lysspredningskoefficient	76,4

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse udtømmes polymeropløsningen under i det mindste autogent tryk som en kontinuerlig strøm ved konstant hastighed gennem en åbning til fremkaldelse af lynfordampning af en del af opløsningsmidlet og efterladelse af en gel af polymeren i den resterende del af opløsningsmidlet, hvilken gel derefter males. Denne maling frigør de enkelte fibre fra gelen, og det er disse fibre, der har de ovennævnte målelige egenskaber. Disse egenskaber måles på fibre indeholdende polyvinylalkohol, da det har vist sig fordelagtigt at indbefatte PVA i pulpen til hjælp ved dispergering. Polyvinylalkoholen

bør være mindst 77% hydrolyseret og fortrinsvis være hydrolyseret 80% eller mere, og den kan have relativt molekylvægt, f.eks. 12.000-20.000. Den anvendes bedst således, at den er til stede i pulpen i en mængde på mindst en vægtprocent af polymeren. Den kan f.eks. til-sættes i en mængde på ca. 2 vægtprocent af polymeren, selv om ikke alle disse 2% nødvendigvis kan konstateres.

Andre dispergeringsmidler (overfladeaktive midler) end PVA kan anvendes, men anvendelsen af et dispergeringsmiddel i det hele taget er ikke noget essentielt træk ved fremgangsmåden ifølge opfin-delsen. Det skal dog tilføjes, at PVA har vist sig som det mest praktiske til dette formål.

Morphologien hos al den pulp, som er fremstillet ved oven-nævnte eksempler, er undersøgt under elektronmikroskop, og al pulpen indbefatter store mængder af særskilte tilfældigt orienterede ruller af film, hvis tykkelse er umiddelbart over 1 μ og op til måske 10 μ . Det meste af filmen udviser den oven for omtalte rynkede eller nops-rede tekstur.

De som dræningstid og dræningsfaktor anførte egenskaber er målt som følger:

Dræningstiden eller afløbstiden måles ved at indføre 400 ml af en 0,5% faststofopslæmning af fibre i den i Tappi prøve T205 M-58 beskrevne standardarkform, som i bunden er forsynet med et 150 mesh rustfrit ståltrådnæt, som er dækket med vand, før fiberopslæmningen indføres. Vand tilsættes op til mærket i arkformen. Opslæmningen om-røres ved 4 slag op og ned af den tilhørende standardomrører. Ark-formens ventil åbnes, og vandet lades løbe ud af formen. Tidsrummet mellem ventilens åbning og den første lyd af luftgennemsugning gennem det således håndgjorte ark i form af den på dannelsesnettet afsatte måtte af fibre registreres med stopur og angives som drænings-tiden i sekunder.

En mere nøjagtig karakterisering af fibrenes afløbs- eller dræningsegenskaber er deres dræningsfaktor, som i høj grad er kor-releret med deres hydrodynamiske overfladeareal. Dræningsfaktoren er for de her omhandlede fibre større end ca. 0,2 og fortrinsvis større end 0,5 og ligger typisk op mod 1,0 sek./g. Denne egenskab bestemmes i det væsentlige ifølge Tappi prøve T221 OS-63 med en let modifikation ved beregningsmetoden. Kort sagt går denne prøve ud på, at 10 g af en fiberprøve afvejes og dispergeres i vand. Opslæmningen sættes derefter til standardarkformen, og vand tilsættes til mærket.

Opslæmningen omrøres ved fire slag op og ned af standardomrøreren, som derefter fjernes. Vandets temperatur i formen måles, og dræningsventilen åbnes. Tidsrummet mellem ventilens åbning og den første sugelyd konstateres. Fremgangsmåden gentages med vand alene (uden fiber) i arkformen, og temperaturen og dræningstiden konstateres på ny. Dræningsfaktoren i sekunder pr. gram beregnes herefter som følger:

$$DF = \frac{\sqrt{D} + 0,3 \left(\frac{1}{V_T} - 1 \right) (D - 4)}{W} - \frac{\sqrt{d} + 0,3 \left(\frac{1}{V_T} - 1 \right) (d - 4)}{W}$$

hvor

DF betegner dræningsfaktoren i sek. pr. g,

D betegner dræningstiden med pulp i formen i sek.,

d betegner dræningstiden uden pulp i formen i sek.,

V_T beregner vandets viskositet ved temperaturen T,

og W betegner den ved prøven anvendte fibervægt i gram.

Værdien $\left(\frac{1}{V_T} - 1 \right)$ er anført i tabelform i ovennævnte Tappi prøve T221 OS-63. Denne værdi multipliceres med 0,3, hvilket er empirisk bestemt for de her omhandlede fibre.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk pulp til papirfabrikation, ved hvilken en varm opløsning af termoplastisk polymer ledes fra en zone med højere tryk ind i en zone med lavere tryk, hvorved lynfordampning af opløsningsmiddel gennemføres og polymer fældes i fiberform, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en opløsning af en krystallinsk olefinpolymer, og at fremgangsmåden gennemføres til dannelsen af en gel af den fældede polymer og opløsningsmiddel under sådanne betingelser med hensyn til opløsningskoncentration, opløsningstemperatur og tryk i lavtrykszonen, at den del af opløsningsmidlet, som fordampes fra opløsningen udgør 0,3:1 til 1,5:1 i forhold til mængden af tilbageværende opløsningsmiddel i gelen, dvs. både bundet ved dannelsen af gelen og frit opløsningsmiddel i væskeform mellem de enkelte fibre, hvorefter gelen, til hvilken der eventuelt er tilsat yderligere opløsningsmiddel, underkastes findeling eller formaling til adskillelse eller udredning af fibre i gelen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af polymer i opløsningen ligger i intervallet 0,5 til 5,0 vægtprocent af hele opløsningen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af polymer i den ved delvis fordampning af opløsningsmidlet dannede gel er mindre end 8 vægtprocent af hele gelen.

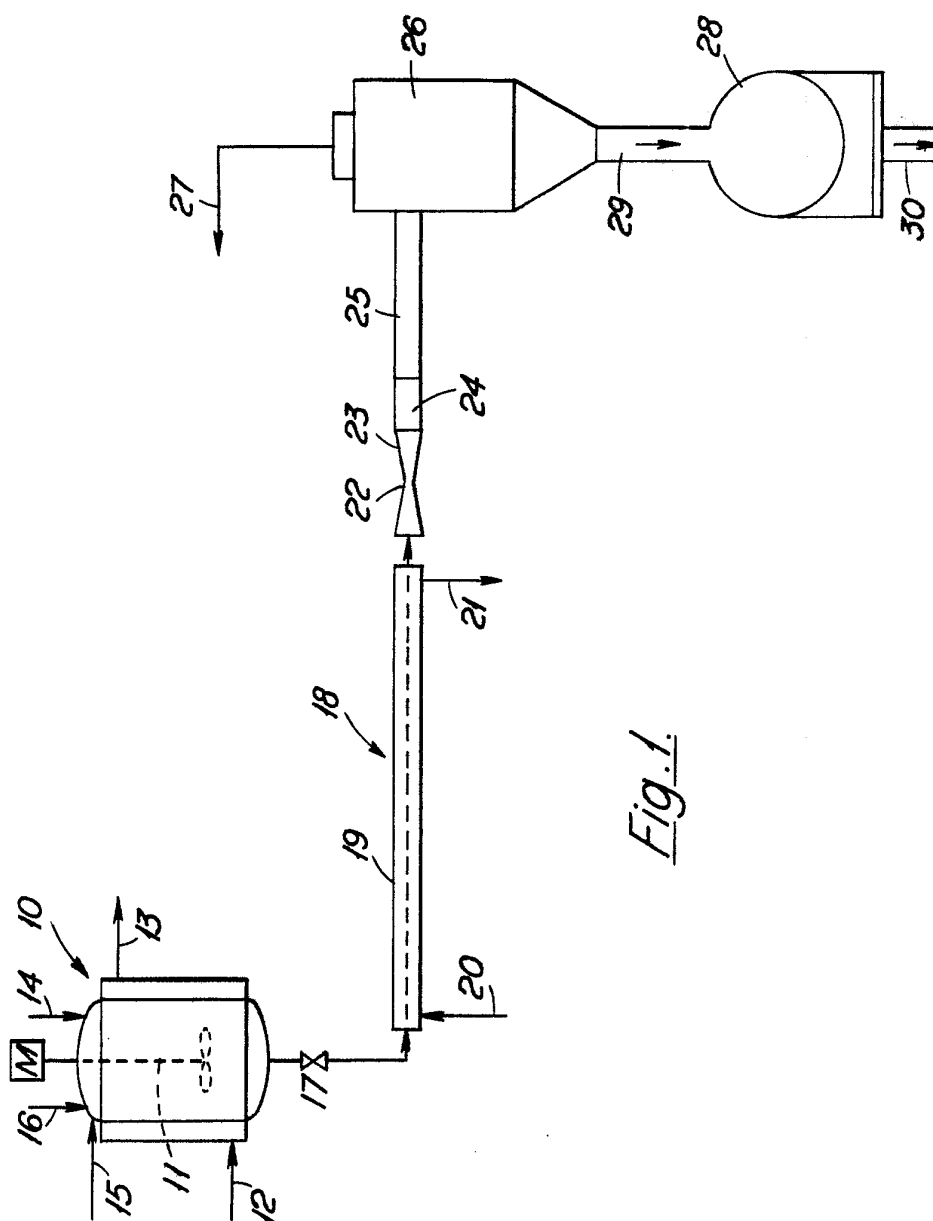
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af polymer i gelen, når gelen underkastes findeling, er mindre end 5 af fortrinsvis mindre end 2 vægtprocent af gelen.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at findelingen eller formalingen gennemføres ved, at gelen sendes gennem en skivestofmølle eller hydrafiner.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en polyolefin med høj molekylvægt og et smelteflydeindeks på mindre end 0,5.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes polyethylen med en ved viskositet bestemt gennemsnitsmolekylvægt over 100.000 eller polypropylen med en ved viskositet bestemt gennemsnitsmolekylvægt over 300.000.

Fremdragne publikationer:

*Fig. 1.*

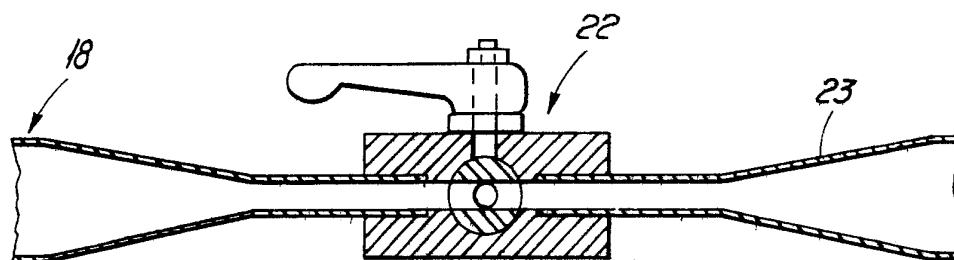


Fig. 2.

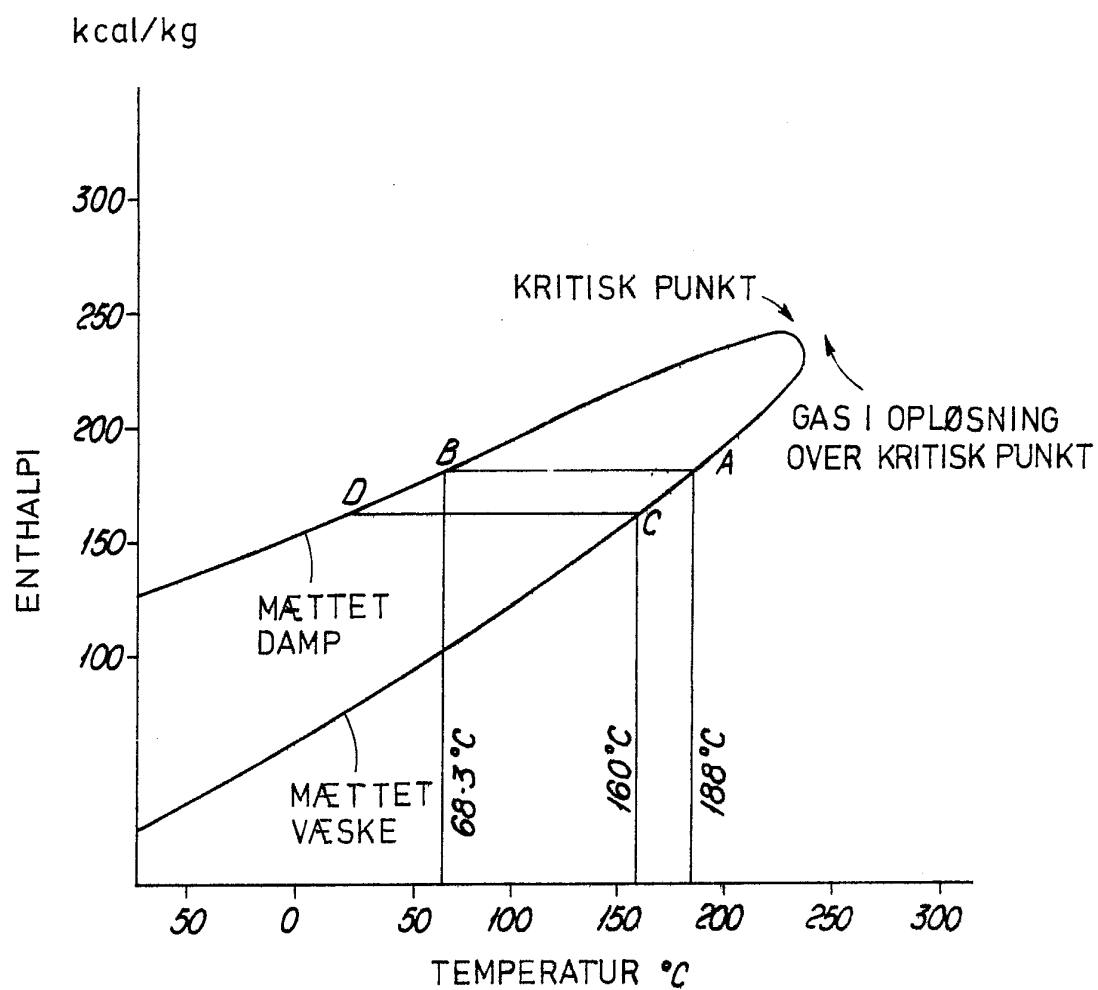
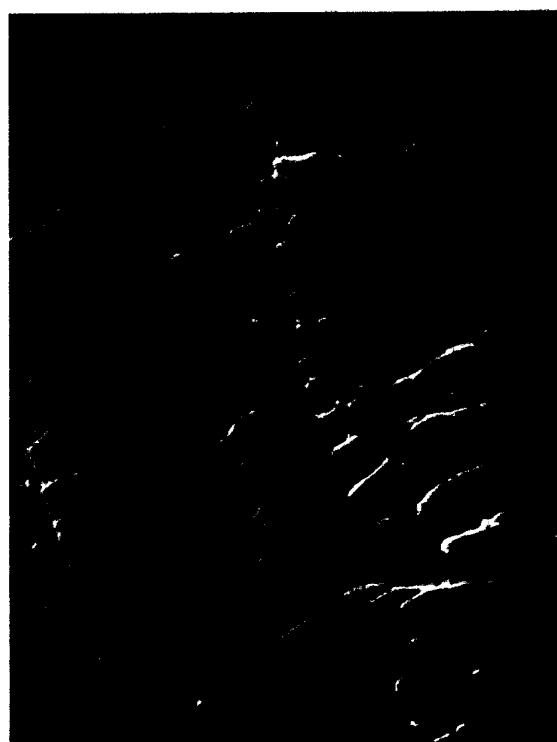


Fig. 3.

141735



FIGUR 4

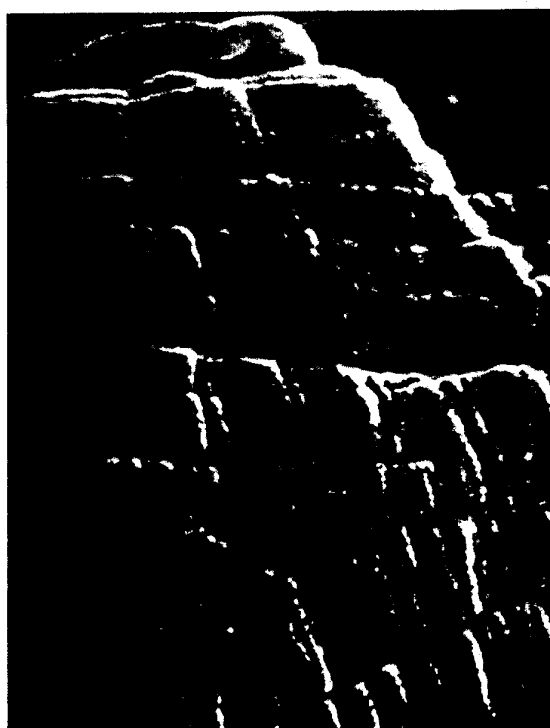


FIGUR 5

141735



FIGUR 6



FIGUR 7