

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 123921

Int. Cl. A 61 f 13/16 kl. 30d-14

Patentsøknad nr. 168.624 Inngitt 16.6.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 7.2.1972

Prioritet begjært fra: 17.6.1966 Sverige,
nr. 8317/66

SVENSKA CELLULOSA AKTIEBOLAGET,
Sundsvall, Sverige.

Oppfinnere: Bengt Axel Wennerblom, Torsvägen 26,
S-852 46 Sundsvall, Per Edward Carl Uddén,
Nygatan 1, S-861 00 Timrå og John Ivar Lindgren,
Dragvägen 10, S-860 30 Sörberge, Sverige.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for fremstilling av et for hygi-
eniske formål tilsiktet, vanddampgjennomtrengelig
og i det minste temporært vanntett produkt.

I et av søkeren tidligere fremsatt forslag er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av produkter som er temporært ugjen-
nomtrengelige for vann, men som dog er desintegrerbare i vann. Frem-
gangsmåten innebærer at minst to i vann oppløsbare, resp. desinte-
grerbare materialer kombineres i to eller flere skikt. Kombinasjo-
nen omfatter minst ett i vann oppløsbart skikt, som fortrinnsvis
utgjøres av en polymerfolie, samt minst ett i vann oppslåbart skikt
som hensiktsmessig utgjøres av et papir. En slik kombinasjon er
temporært vanntett, hvis vann tilføres produktet på polymersiden.

Foreliggende oppfinnelse er en utvikling av ovennevnte
fremgangsmåte for fremstilling av produkter som er i det minste
temporært vanntette. Til forskjell fra det som er tilfellet ved

det tidligere forslag er imidlertid foreliggende oppfinnelse ikke begrenset til produkter som er desintegrerbare i vann. Et særlig formål med oppfinnelsen er nemlig å tilveiebringe produkter som ikke behøver å være lett desintegrerbare, men som oppviser temporær vanntetthet i kombinasjon med høy vanndampgjennomtrengelighet, samt i visse tilfelle luft- og gassgjennomtrengelighet.

I det tidligere forslag beskrives det i vann oppløsbare skikt som fortrinnsvis består av en polymerfolie. En slik folie er imidlertid for mange formål alt for kostbar. Det er overraskende nok vist seg mulig å oppnå en like god vanntettende effekt med den vannoppløselige polymer i partikkelform. Samtidig oppnår man herunder en god luft- og gassgjennomtrengelighet, samt en øket vanndampgjennomtrengelighet. Sistnevnte egenskap er dog høy allerede hos produkter med polymeren i folieform.

I henhold til det foran anførte går fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ut på fremstilling av et for hygieniske formål tilsiktet, vanndampgjennomtrengelig og i det minste temporært vanntett produkt, omfattende et lett desintegrerbart fibermateriale i form av ark samt et med fibermaterialet kombinert, av et polymermateriale bestående sperreskikt, og det karakteristiske ved fremgangsmåten er at der som sperreskikt påføres eller innblandes minst 10 g pulverformet vannoppløselig polymer pr. m^2 av den arkformede bærer, på en slik måte at den alt overveiende del av polymeren bibeholder sin frie partikkelform i det ferdige produkt, hvilken vannoppløselige polymer i 2% vandig oppløsning har en viskositet på minst 50cP ved 20°C, målt med et Brookfield-viskosimeter ved et omdreinings-tall av 50 r/min.

Bæreren består fortrinnsvis av et sådant materiale som tøy, papir, svamp, skumplast o.l. I det tilfelle man ønsker et i vann desintegrerbart produkt utgjøres bærer materialet fortrinnsvis av et ulimt papir med lav våtstyrke.

Det er ikke nødvendig at bærer materialet er plant. Det kan f.eks. være hensiktsmessig at materialet formpresses før, samtidig med eller etter kombinasjonen med den vannoppløselige polymer.

Som vannoppløselig polymer kan f.eks. anvendes naturprodukter som stoffer av protein- eller karbonhydrattypen. Eksempler på slike stoffer er gelatin, kasein, vekstgummi av forskjellig art, vannoppløselig stivelse og alginat. Halvsyntetiske stoffer som derivater av ovennevnte produkter kan også komme i betraktning. Særlig hensiktsmessig er slike vannoppløselige cellulosederivater som metylcellulose, hydroksyetylcellulose, etylhydroksyetylcellu-

lose og karboksymetylcellulose, sistnevnte i saltform. Flere hel-syntetiske polymerer er også hensiktsmessige, som f.eks. polyvinylalkohol, polyetylenoksyd, polyvinylpyrrolidon og salter av polyakrylsyre.

Det er ikke nødvendig at polymeren når den kombineres med bærematerialet er i ferdig polymerisert tilstand. Den kan tilføres som monomer eller forpolymerisat og polymeriseres på plass.

Polymeren kan hensiktsmessig være så høymolekylær at den gir høy viskositet i vannoppløsning, hvorved risikoen for en hurtig gjennomfuktning nedsettes. Hensiktsmessig bør polymeren i en 2% 's vannoppløsning ha en viskositet av minst 50 cP (centipoise) ved 20°C, målt med Brookfield-viskosimeter ved 50 r/min. I visse tilfeller er det dog mulig å anvende mere lavmolekylære polymerer, nemlig ved å kombinere dem med et gelatineringsmiddel. De fleste i handelen forekommende polyvinyl-alkoholkvaliteter gir lav viskositet i vann. Ved kombinasjon med boraks kan det dog oppnås meget høye viskositeter. Andre eksempler på kombinasjoner polymer-gelatineringsmidler er natrium-karboksymetyl-cellulose-aluminiumioner og natriumalginat-kalsiumioner.

Mulighetene for å kombinere bærematerialet og den vannoppløselige polymer i partikkelform er flere.

En mulighet er å slemme opp polymerpartiklene i en væske i hvilken polymermaterialet er uoppløselig, hvorefter denne oppslemming påføres på overflaten av bærematerialet og væsken bringes til å dunste bort. Denne fremgangsmåte kalles her bestrykning, da den har prinsipielle likheter med påføring av pigment i vannsuspensjon på papir.

Ved en slik bestrykning er det fordelaktig at polymerpartiklene er små, for at man skal få en homogen suspensjon som er lett å påføre. Videre kan det være ønskelig at væskefasen er fortykket ved hjelp av en moderat tilsetning av en i væsken oppløselig polymer, for at ikke polymerpartiklene skal sedimentere for lett. En slik tilsetning kan også ha den funksjon at den forhindrer en alt for hurtig inntrengning av væskefasen i bærematerialet ved bestrykningsoperasjonen samt den binder polymerpartiklene til hverandre og til bæreren, etter at væskefasen er fordampet etter bestrykningen. En annen fremgangsmåte for å forbedre suspensjonens homogenitet, samt for å øke bindingen i polymermaterialskiktet og mellom polymer og bærer, er å tilføre så meget vann til suspensjonen at polymeren sveller, men fortsatt ikke oppløses.

Hvis det er tilstrekkelig at sluttproduktet er temporært tett like overfor kaldt vann, er det mulig ved bestrykningen å anvende varmt vann som ikke-oppløsningsmiddel ved å velge en polymer som er oppløselig i kaldt, men uoppløselig i varmt vann. Eksempel på en slik polymer er metylcellulose og etylhydroksyetylcellulose, hvilke er helt uoppløselige i vann av 80°C, men helt oppløselige i vann opp til 50°C.

Eksempel 1

En suspensjon av natriumkarboksymetylcellulose i etanol fremstilles på følgende måte:

I etanol med en konsentrasjon av 93 vektprosent ble oppløst hydroksypropylcellulose (Hercules Klucel M) til konsentrasjonen 1 %. Til 75 vektdele av en på denne måte fortykket etanol ble under omrøring tilsatt 25 vektdele pulver av natriumkarboksymetylcellulose (Na-CMC), siktet gjennom DIN 325. Produktet hadde en substitusjonsgrad (DS) av 0,77 og oppviste en viskositet i 2%'s vannoppløsning av 3080 cP, målt med Brookfield-viskosimeter ved 50 r/min. og 20°C. Den 25%'s Na-CMC-suspensjonen i etanol hadde en viskositet av 1050 cP, målt med Brookfield ved 50 r/min. og 20°C.

Bestrykningen med Na-CMC-suspensjonen på papir ble utført med såkalte "slepeblad", en ved konvensjonell papirbestrykning velkjent metode. I henhold til denne metode påføres et overskudd av bestrykningsstoffet på papir, hvorpå overskuddet skrapes av ved hjelp av et tynt blad. Ved aktuelle forsøk ble anvendt et laboratorieapparat, som muliggjør bestrykning av ark. Det papiret som ble anvendt, var et ulimt filtererpapir med en overflatevekt av 80 g/m². Mengden pålagt bestrykningsstoff ble ca. 40 g/m², svarende til ca. 10 g/m² Na-CMC. Etter bestrykningen ble papiret tørket ved romtemperatur. For å prøve de bestrøkne papirark med hensyn til vanntetthet ble utskårne sirkelformede prøvestykker av papiret anvendt som innsats i en trakt. I trakten ble helt vann. Det ble notert at ikke noe vann dryppet igjennom selv etter flere timers forløp.

Papiret ble også undersøkt med hensyn på oppslåbarhet i vann og det viste seg herved å være like lett oppslåbart som det ubestørkede filtererpapir.

Eksempel 2

En metylcellulose ("Methocel", Dow Chemical Co.) ble malt og siktet på DIN-50-filter. 10 vektdele av dette pulver ble

suspendert i 90 vektdeler vann, hvis temperatur var 95°C , og hvori som fortykningsmiddel var oppløst 1 vektprosent Na-CMC. Den på denne måte erholdte smørete masse ble strøket ut på et filterpapir ved hjelp av en svaber med 0,6 mm spaltevidde. Mengden pålagt bestrykningspasta ble på denne måte ca. 50 g/m^2 , svarende til ca. 5 g/m^2 metylcellulose. Papir som var behandlet på denne måte, oppviste god vanntetthet og oppslåbarhet.

En annen mulighet å kombinere bæremateriale og polymer i partikkelform er ved direkte påføring av tørr polymer og bæreren. Denne arbeidsmåte kalles påpudring.

Påpudringen kan utføres som en enkel overflatepålegning av finfordelt polymer på bæreren. Når bæreren er av porøs natur, vil herved en viss mengde polymerpulver feste seg rentmekanisk. Eventuelt overskudd av pulver kan f.eks. børstes av.

Ved en slik overflatepålegning kan det være en fordel at bærematerialet er noe fuktig, hvorved bindingen til polymer-skiktet forbedres.

En dypere fordeling av polymerpartiklene i bæreren, kan f.eks. tilveiebringes ved at pulveret suges, presses eller vibre-res inn i bæreren.

De ovenfor beskrevne måter å påføre et pudder på, er visstnok enkle, men oppviser visse ulemper. Dels er det vanskelig å få en jevn belegning, dels oppstår lett støvproblemer. Dette kan unngås ved å anvende en elektrostatisk belegningsprosess. Herved føres f.eks. bæreren kontinuerlig over en jordet valse, mens negativt oppladet polymerpulver blåses mot papiret.

Eksempel 3

En bane av kreppet papir, såkalt "tissue", overflatevekt ca. 20 g/m^2 , ble ført gjennom et trau fylt med finmalt Na-CMC av kvalitet SCA Cellufix 3000 spec. Herved ble festet ca. $7,5 \text{ g}$ pulver pr. m^2 og side av papiret. For at papiret ikke skal støve alt for meget ved den fortsatte håndteringen ble det minst vedhengende CMC-pulveret fjernet ved en lett vibrering. Det ble tilbake ca. 4 g CMC-pulver pr. m^2 og side.

På denne måte belagt papir er av lett forståelige grunner ikke særlig vanntett i ett skikt. Anbringer man imidlertid tre sådanne skikt ovenpå hverandre, viser det seg at kombinasjonen ikke slipper igjennom vann på mange timer.

Eksempel 4

Et 80 g/m^2 filterpapir ble fuktet på den ene siden med en

vannoppløsning inneholdende 10 vektprosent glycerol som mykgjører samt 0,5 vektprosent høyviskøst Na-CMC som fortykningsmiddel. Den pålagte mengde oppløsning var ca. 50 g/m^2 . På den våte papiroverflaten ble strødd finmalt CMC-pulver til en mengde av 25 g/m^2 . Som mekanisk beskyttelse mot etterfølgende avstøvning ble et 20 g/m^2 tissue-papir presset mot det fuktige CMC-skikt, hvorefter materialkombinasjonen ble tørket.

Det på denne måte preparerte materiale viste seg å holde tett mot vann i adskillige timer. Visse gjennomslag kunne forekomme etter en halv time. Materialet er lett oppslåbart i vann og er f.eks. hensiktsmessig for bruk som innsatser i bekkener.

En tredje mulighet å kombinere bærematerialet og polymer i partikkelform er at polymeren tilføres ved fremstillingen av bæreren, eller at bærematerialet delvis overføres til vannoppløselig polymer ved kjemisk omdannelse. Denne arbeidsmåte skal her betegnes samfremstilling.

En fremgangsmåte for å tilføre polymeren ved fremstillingen av bæreren er f.eks. å blande cellulosepulver og pulverformet vannoppløselig polymer og tilsette en liten mengde vann samt deretter formpresse blandingen.

Som eksempel på en fremgangsmåte hvor bæreren delvis overføres til vannoppløselig polymer ved kjemisk omdannelse, skal her nevnes karboksymetylering av overflaten av slikt cellulosemateriale som papir og tøy.

De tre hittil nevnte mulighetene å sammenføre bærematerialet og polymer kan kombineres såvel innbyrdes som med andre fremgangsmåter, f.eks. de som er beskrevet i det innledningsvis nevnte forslag, for oppbygning av det temporært vanntette materiale. Således kan f.eks. et papir først påpudres polymerpulver og deretter overflatebelegges med en polymeroppløsning i vann, hvorved man oppnår at polymeren ved overflatebelegningen forblir i papirets overflateskikt og danner en mer sammenhengende folie enn om papiret ikke var pudret.

Ved flere av de nevnte fremgangsmåter for kombinasjon av bæremateriale og polymer i partikkelform kan det tilveiebringes et tettere produkt ved at produktet tilføres begrensede vannmengder, fortrinnsvis sammen med en mykner, slik at polymeren sveller, hvorefter produktet atter tørkes. En annen fremgangsmåte for å gjøre produktet tettere er å komprimere det. Et eksempel på en slik fremgangsmåte er kalandrering av med pulver overflatebelagt papir.

Som det fremgår av eksemplene er den viktigste utførelsesform av oppfinnelsen papir som er forsynt med et overflateskikt av vannoppløselig polymer. Ved noen tilfeller har det vist seg fordelaktig å kombinere flere slike papirer. Særlig verdifullt har det vist seg å være ved anvendelse av oppfinnelsen på slike produkter som bleier og damebind. Sammenligner man nemlig en kombinasjon av flere tynne, polymerskiktbelagte papir med et enkelt papir belagt med en tilsvarende mengde polymer i et enkelt skikt, finner man at det førstnevnte produkt ikke bare blir mykere, hvilket ofte er en fordel, men dessuten også blir tettere mot vann.

Vanntettheten hos produkter i henhold til oppfinnelsen kan varieres innen vide grenser, f.eks. ved variasjon av polymermengden eller kapillardiameteren i porene i bæreren.

Den praktisk talt uendelige permanente vanntetthet som man får med slike materialer som polyetylenfolier o.l., er ikke mulig eller tilsiktes ikke med oppfinnelsen.

Ved målinger av vanntettheten har dels tiden for første punktgjennomslag, dels mengden gjennomtrengt vann etter 1 time blitt notert. Herved har det vist seg at en polymermengde av ca. 20 g/m^2 gir første punktgjennomslaget etter ca. 30 minutter og en vanngjennomtrengning etter 1 time av ca. 50 g/m^2 . En stor del av denne vannmengde utgjøres av vanddamp som har diffunert gjennom materialet.

Gassgjennomslippbarheten hos produkter i henhold til oppfinnelsen kan være meget høy i de tilfeller når polymeren aldri har fått anledning til å svelle. Når svelning av polymeren er anvendt som et ledd ved produktfremstillingen kan i ekstreme tilfeller oppstå en sammenhengende polymerfilm, hvorved gjennomslippbarheten blir lav for de fleste gasser, men dog ikke for vanddamp.

Desintegrerbarheten i vann hos produkter i henhold til oppfinnelsen berører først og fremst av bærematerialet. En forutsetning for god desintegrerbarhet er at bærematerialet har en lav våtstyrke. Fortrinnsvis kommer herunder ulimet eller svakt limet papir i betraktning som bærematerialet.

Som ovenfor nevnt kan det under tiden være fordelaktig å kombinere flere tynne skikt av polymerbelagt eller polymertilblandet papir. Dette leder i prinsippet til et relativt vanskelig desintegrerbart produkt fordi vanninntrengningen til produktets indre skikt er vanskeliggjort. Man kan imidlertid avpasse de enkelte skikts vannretarderende evne slik at vannet relativt hurtig i det minste når midtskiktet. Dessuten finner det sted en innsug-

ning fra materialets kanter. Ved en slik innsugning finner det ofte sted en deformering av papiret, slik at det oppstår kanaler som ytterligere letter inntrengning av vannet.

Skjønt varigheten av vanntettheten som tidligere nevnt er begrenset, er den for mange formål fullt ut tilstrekkelig. Takket være den enestående egenskapskombinasjonen av temporær vann-tetthet og en viss gassgjennomslippelighet samt, ved hensiktsmessig valg av bærer, desintegrerbarheten i vann har produktet i henhold til foreliggende oppfinnelse flere fordelaktige anvendelsesområder.

Som eksempel på anvendelsesområder hvor produktets vann-tetthet og gassgjennomslippelighet utnyttes, men hvor desintegrer-barheten i vann har mindre betydning skal her nevnes forbindings-materialet i sykepleien.

Som eksempel på anvendelsesområder hvor man utnytter kom-binasjonen vanntetthet og desintegrerbarhet skal nevnes bekkeninn-satser, toilettapir og vaskelapper.

Alle de tre nevnte egenskaper, vanntetthet, gassgjennom-slippbarhet og desintegrerbarhet i vann kan utnyttes ved slike pro-dukter som damebind og bleier. Ved denne anvendelse kan en viss gjennomslippbarhet for gasser, særlig vanndamp være ønskelig, for å gi huden anledning til en normal gassutveksling med omgivelsene.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et for hygieniske formål tilsiktet, vanndampgjennomtrengelig og i det minste tempo-rært vanntett produkt, omfattende et lett desintegrerbart fiber-material i form av ark samt et med fibermaterialet kombinert, av et polymermateriale bestående sperresjikt, k a r a k t e r i - s e r t ved at der som sperresjikt påføres eller innblandes minst 10 g pulverformet vannoppløselig polymer pr. m² av den arkformede bærer, på en slik måte at den alt overveiende del av polymeren bi-beholder sin frie partikkelform i det ferdige produkt, hvilken vannoppløselige polymer i 2% vandig oppløsning har en viskositet på minst 50 cP ved 20°C, målt med et Brookfield-viskosimeter ved et omdreiningstall av 50 r/min.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at bæreren er oppbygget av et papir eller et tekstilstoff.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2, k a r a k t e r i - s e r t ved at den vannoppløselige polymer utgjøres av et cellu-losederivat.
4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at bæreren overflatebelegges med en suspensjon av den vannoppløselige polymer i et ikke-oppløsningsmiddel for polymeren.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t ved at ikke-oppløsningsmidlet fortykkes ved hjelp av et polymermateriale.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i - s e r t ved at det som polymermateriale velges et som er uoppløselig i varmt, men oppløselig i kaldt vann, f.eks. metylcellulose eller etylhydroksyetylcellulose, hvorunder ikke-oppløsningsmidlet utgjøres av varmt vann.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i - s e r t ved at den vannoppløselige polymer utgjøres av karboksymetylcellulosens natriumsalt, og at ikke-oppløsningsmidlet utgjøres av en vannetanol- eller vannmetanol-blanding inneholdende mindre enn 40 vektprosent vann.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 99.547 30d-14
Britisk patent nr. 748.046
Kanadisk patent nr. 625.679