
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8005984**

⑲ **NL**

⑤4 **Werkwijze ter bereiding van water sorberende produkten.**

⑥1 Int.Cl.³: C08L1/02, C08L33/02, C08L33/08, C08L101/00, A61L15/00, B01J20/30.

⑦1 Aanvrager: NL Industries, Inc. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8005984.

②2 Ingediend 31 oktober 1980.

③2 Voorrang vanaf 1 november 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 90207 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 29.525

Werkwijze ter bereiding van water sorberende produkten.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van met water zwelbare, water sorberende samengestelde produkten, die geschikt is voor bewerking op gebruikelijke papiervervaardigingsapparatuur.

5 Het is bekend, dat een verscheidenheid aan verschillende polymeren en polymeer vormende systemen de watersorberende eigenschappen van produkten, zoals cellulose, kunnen modificeren en vergroten. Dergelijke met water zwelbare polymeren en systemen onder toepassing van dergelijke polymeren zijn toegelicht in de Amerikaanse octrooischriften
10 3.670.731, 3.954.721, 3.959.569, 3.980.663, 3.989.586, 4.041.020, 4.041.228 en 4.041.231. De methoden, die beschikbaar zijn voor toepassing van elk van deze polymeersysteem voor de bereiding van water sorberende produkten worden grotendeels geregeld door de eigenschappen, die deze
15 systemen bezitten op het tijdstip, dat zij worden gebruikt.

 Gewoonlijk bezitten de met zwelbare polymeren, die in de hiervoor vermelde octrooischriften zijn beschreven, zure groepen, die worden omgezet door reactie met base tot de
20 zoutvorm voordat de water sorberende eigenschappen daaraan worden verleend. Derhalve kunnen in die gevallen, waarbij de zoutvorm van het polymeer wordt voortgebracht tijdens de polymeerbereiding of onmiddellijk daarna, dergelijke polymeren niet economisch worden toegepast als toevoegsels aan
25 cellulose pulpsuspensies bij een papiervervaardigingsproces onder toepassing van de gebruikelijke papiervervaardigingsapparatuur, bijvoorbeeld een Fourdrinier, een cilindermachine of een Rotoformer. Dit komt door het feit, dat het gebruik van een polymeer in zijn sterk zwelbare zoutvorm
30 ervoor zorgt, dat het waarschijnlijk vele malen zijn gewicht aan water zal sorberen. Dientengevolge zal een wezenlijke fractie van de totale hoeveelheid water in de papiervoorziening of -voorraad in het polymeer gebonden worden, dat daarin is opgenomen en het natte vel, dat afkomt
35 van de Fourdrinier-draad- of perssectie, kan 100 kg water per kg polymeer bevatten. Drogen van een dergelijk vel zou veel te kostbaar zijn. Ter vergelijking: de gebruikelijke

papierfabricage houdt verdamping van slechts ongeveer 2 tot ongeveer 4 kg water per kg papier in. Om een werkwijze economisch te doen zijn dient de hoeveelheid te verdampen water zo dicht mogelijk bij dit traject te zijn en dient
 5 niet meer dan ongeveer 10 maal het gewicht van het papier te zijn.

Het probleem van vochtregeling bij een papierbereidingsproces wordt impliciet erkend in het Amerikaanse octrooischrift 3.989.586 en wordt opgelost door de omzetting
 10 van het daarin beschreven potentieel met water zwelbare copolymeer, dat wil zeggen een verknoopt, in water onoplosbaar copolymeer van maleïnezuuranhydride en een vinylmonomeer uit te stellen, tot nadat het papiervel, dat dit copolymeer bevat, gedroogd is. Zelfs dan wordt de neutralisatie uitgevoerd met een in hoofdzaak watervrij alkalisch
 15 middel, zoals ammoniakgas of een alcoholische oplossing, die een base bevat. Terwijl het gebruik van een watervrij alkalisch middel een te grote sorptie van water voorafgaande aan het drogen van het papiervel voorkomt, gaat een dergelijke benadering vergezeld door zijn eigen stel problemen. Bijvoorbeeld is ammoniakgas zeer toxisch en speciale voorzieningen dienen te worden gemaakt voor het vasthouden ervan. Aangezien de gebruikelijke papiervervaardigingsmachines gewoonlijk niet afgedicht zijn, is het gebruik van ammoniakgas commercieel ongeschikt. Voorts is het gebruik van
 25 alcohol als oplosmiddel voor de base zeer duur met betrekking tot de basische waterige oplossingen.

Het zou dus een duidelijk voordeel zijn, wanneer een methode kon worden ontwikkeld voor de bereiding van water
 30 sorberende produkten, die in staat is een te grote sorptie van vocht te voorkomen tijdens de neutralisatie van het met water zwelbare polymeer met een waterige alkalische oplossing. Dit zou het mogelijk maken gebruikelijke papierbereidingsapparatuur toe te passen en het kostenrendement van de
 35 werkwijze te verbeteren.

Echter wordt naast de hiervoor beschreven problemen, de ontwikkeling van een dergelijke werkwijze verder gecompliceerd door de eis, dat wanneer het potentieel met water zwelbare polymeer doelmatig is toegepast als een vaste stof
 40 op de cellulosevezels, het daarop sterk moet hechten tij-

dens het papiervervaardigingsproces en in de vaste toestand moet blijven zelfs na neutralisatie. Wanneer neutralisatie tot stand wordt gebracht met een waterige alkalische oplossing, lossen vele potentieel met water zwelbare polymeren, 5 terwijl zij in hun zure vorm onoplosbaar zijn, volledig op bij omzetting tot hun zoutvorm tengevolge van de sorptie van water.

Er is bijvoorbeeld door Verbrugge in een artikel getiteld "Mechanism of Alkali Thickening of Acid-Containing 10 Emulsion Polymers" in Journal of Applied Polymer Science, 14, (1970) 897 - 928 vastgesteld, dat zuur bevattende latices tijdens de neutralisatie alle een gebruikelijk zwelproces ondergaan, dat leidt tot volledige oplosbaarmaking voor de meer hydrofiele polymeren. Verbrugge beschreef 15 specifieke neutralisatiereacties bij een reeks polymeren van variërende Tg en hydrofilie van de algemene formule methylmethacrylaat/ethylacrylaat/methacrylzuur (MMA/EA/MAA) onder toepassing van 20 md.% MAA en variërende verhoudingen van MMA/EA van 50/0 tot 0/80. Waarnemingen werden gedaan 20 van zowel viscositeitsveranderingen als visuele veranderingen in een licht microscoop. Werk wordt eveneens beschreven bij het hogere hydrofilie-traject van monomeer, bijvoorbeeld onder toepassing van hoge EA/MAA gehalten, zoals 80/20 en 70/30 EA/MAA met nul MMA. De licht microscoop 25 laat graduele zwelling zien van de deeltjes naarmate de carbonzurgroepen progressief werden geneutraliseerd. Bij een neutralisatie van 80 % worden de deeltjes beschreven als zo sterk gezwollen, dat zij de fase-verandering van vast tot vloeibaar milieu nauwelijks te onderscheiden maken. 30 Bij een neutralisatie van 90 % en 100 % zijn de deeltjes verdwenen en een ware oplossing is gevormd. Polymeerlatexdeeltjes, die minder hydrofiel zijn, bijvoorbeeld die waargenomen bij hoge MMA gehalten en een lager EA en MAA gehalte, bijvoorbeeld 60/20/20 MMA/EA/MAA, resulteren in vis- 35 keuze gelen na neutralisatie en worden in de licht microscoop gezien als nauwelijks waar te nemen gezwollen geldeeltjes zonder duidelijke grens tussen het gezwollen deeltje en de oplossing. Elektronenmicroscoop-onderzoek van het gedroogde, voor 100 % geneutraliseerde latexdeeltje laat 40 talrijke tentakels zien, die uitsteken vanuit de centrale

kern, hetgeen resulteert in vereniging of aan elkaar kleven van deeltjes, wat op zijn beurt resulteert in een hoge viscositeit.

Wanneer vaste deeltjes van potentieel met water oplosbare polymeren worden afgezet op cellulosevezels tijdens een papierbereidingsproces en vervolgens worden opgelost na neutralisatie heeft het papier de neiging aan de walsen te kleven, hetgeen de kansen, dat het vel zal breken, vergroot. Voorts zullen oplosbare polymeren initieel sterk viskeus gegeleerde gebieden binnen het papier vormen, die de papierporiën zullen dichten en verdere water sorptie remmen. Na nog een verder contact met water zal het oplosbare polymeer uit het papiervel worden uitgeloogd, hetgeen verontreiniging van de omgevende gebieden veroorzaakt.

Derhalve werd het onderzoek voortgezet naar een economische werkwijze voor de vervaardiging van water sorberende papierprodukten, waarbij gebruikelijke papiervervaardigingsappartuur kan worden toegepast, welke papierprodukten steunen op de aanwezigheid van met water zwelbare polymeren voor hun sorberende eigenschappen. De onderhavige uitvinding is een gevolg van dit onderzoek.

Volgens één aspect van de onderhavige uitvinding wordt een werkwijze verschaft voor de bereiding van een water sorberend produkt. Volgens deze werkwijze wordt een water bevattende suspensie gevormd, die een suspensie van een polymeercomponent en een vezelachtige component in water bevat. De polymeercomponent van de suspensie bevat het reactieprodukt van ongeveer 15 tot ongeveer 50 gew.% van een ethenisch onverzadigd carbonzuur, ongeveer 49,07 tot ongeveer 82 gew.% van een alkylacrylaat, waarin de alkylgroep 1 tot 6 koolstofatomen bevat en ongeveer 0,03 tot ongeveer 3,0 gew.% van een verknopingsmiddel. Het reactieprodukt bevat carboxylgroepen, die bij omzetting tot hun zoutvorm, de mogelijk aan de polymeercomponent verlenen water te sorberen na contact daarmee. De vezelachtige component van de suspensie bevat ten minste 50 gew.% cellulose-achtig materiaal. De gewichtsverhouding van de polymeercomponent tot de vezelachtige component in de suspensie wordt ingesteld op ongeveer 90 : 10 tot ongeveer 5 : 95. Een samengesteld produkt wordt vervolgens uit deze suspensie gevormd. Het

samengestelde produkt wordt ten dele gedroogd om het vochtgehalte ervan te verminderen tot tussen ongeveer 3 en 25 gew.%. Het ten dele gedroogde samengestelde produkt wordt vervolgens in aanraking gebracht met een voldoende hoeveelheid van een water bevattende oplossing van een base om een verzoutingsgraad te bereiken van de polymeercomponent in het samengestelde produkt van ongeveer 100 tot ongeveer 120 % voor het neutraliseren van de daarop aanwezige carbonzurgroepen en op een voldoende wijze om te voorkomen dat de gewichtsverhouding van het gedroogde geneutraliseerde samengestelde produkt tot gesorbeerd water daarin tijdens de neutralisatie boven 1 : 10 uitkomt. Het geneutraliseerde samengestelde produkt wordt vervolgens gedroogd voor het verminderen van het vochtgehalte daarvan tot niet meer dan ongeveer 25 gew.%.

Volgens een ander aspect van de onderhavige uitvinding wordt een werkwijze verschaft voor de bereiding van een samengesteld vel met water sorberende eigenschappen. Volgens deze werkwijze wordt een suspensie, die een suspensie van een polymeercomponent en een vezelachtige component in water bevat, afgezet op een vloeibare permeabele drager voor het vormen van een nat neergelegd vlies. De polymeercomponent en de vezelachtige component van de suspensie zijn dezelfde als hiervoor beschreven. Het nat neergelegde vlies wordt door een droogzone geleid, waarin het vochtgehalte verminderd wordt tot tussen ongeveer 3 en 25 gew.% daarvan. Het nat neergelegde vlies wordt vervolgens door een neutralisatiezone geleid, waarin het vlies in aanraking is met een water bevattende alkalische oplossing, die een voldoende hoeveelheid base bevat om een verzoutingsgraad van de polymeercomponent te bereiken van ongeveer 100 tot ongeveer 120 % om daarbij de daarop aanwezige carbonzurgroepen, die de polymeercomponent door sorptie van water doen zwellen, te neutraliseren. De dikte van het geneutraliseerde nat neergelegde vlies wordt gevoeld met een voelmiddel wanneer deze de neutralisatiezone verlaat en de transport-snelheid van het nat neergelegde vlies door de neutralisatiezone wordt geregeld in reactie op de gevoelde dikte van het nat neergelegde vlies op een voldoende wijze om te voorkomen dat de gewichtsverhouding van het droog geneutrali-

seerde nat neergelegde vlies tot daarin gesorbeerd water onmiddellijk na het verlaten van de neutralisatiezone 1 : 10 overschrijdt. Het geneutraliseerde nat neergelegde vlied wordt vervolgens door een droogzone geleid, waarin
 5 het vochtgehalte daarvan geregeld wordt tot niet meer dan ongeveer 25 gew.%.

Volgens de werkwijze van de onderhavige uitvinding wordt een water bevattende suspensie, hier aangeduid als een "levering", die een suspensie van een polymeercompo-
 10 nent en een vezelachtige component in water bevat, gevormd tot een samengesteld produkt door deze toe te voeren aan een zeef of een ander vlies vormende inrichting, die wordt toegepast bij een gebruikelijke papiervervaardigingsbewer-
 king.

15 De polymeercomponent van de suspensie bevat het potentieel in water zwelbare polymeer, dat beschreven is in de Amerikaanse octrooiaanvraag 56.564 van 11 juli 1979.

Meer in het bijzonder is het potentieel in water zwelbare polymeer het reactieprodukt van een mengsel van (a)
 20 een ethenisch onverzadigd carbonzuur, (b) een alkylacrylaat en (c) een verknopingsmiddel.

Derhalve wordt bij de bereiding van de potentieel in water zwelbare polymeren, toegepast bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding, een monomeren-mengsel, dat een
 25 ethenisch onverzadigd carbonzuur en een alkylacrylaat bevat, gepolymeriseerd bij aanwezigheid van ondergeschikte hoeveelheden van een vinyl verknopingsmiddel. Verknoping wordt bereikt door vrije radikalen additiepolymerisatie, die de vinylgroepen van het verknopingsmiddel direkt in-
 30 voert in de koolstof-koolstof hoofdketen van het polymeer. Wanneer een langdurige bestandheid tegen afbraak vereist is, kunnen hydrolytisch stabiele verknopingsmiddelen, zoals divinylbenzeen of triallylcyanuraat, worden toegepast.

De ethenisch onverzadigde carbonzuren, die geschikt
 35 zijn voor de bereiding van de potentieel in water zwelbare polymeren, toegepast bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding, zijn die produkten, die een geactiveerde koolstof-tot-koolstof ethenisch onverzadigde dubbele binding en ten minste een carboxylgroep bevatten, dat wil zeggen
 40 een zuur, dat een ethenisch onverzadigde dubbele binding

bevat. Tot representatieve voorbeelden van geschikte carbon-
 zuren behoren acrylzuur, methacrylzuur, ethacrylzuur, cro-
 tonzuur, muconzuur, aconietzuur en soortgelijke verbindin-
 gen, alsmede mengsels daarvan. De carbonzuren, die de voor-
 keur verdienen, zijn acrylzuur en methacrylzuur.

De alkylacrylaten, geschikt voor de bereiding van het
 potentieel in water zwelbare polymeer, zijn die alkylacryla-
 ten, waarin de alkylgroepen 1 tot 6 koolstofatomen en bij
 voorkeur 1 tot 4 koolstofatomen bevatten. Tot representatie-
 ve voorbeelden van geschikte acrylaten behoren methylacry-
 laat, ethylacrylaat, propylacrylaat, n-butylacrylaat en
 isobutylacrylaat.

De acrylaten, die de voorkeur verdienen, zijn methyl-
 acrylaat, ethylacrylaat en n-butylacrylaat, waarbij methyl-
 acrylaat het meest de voorkeur verdient. Acrylaten met lan-
 gere keten hebben de neiging hydrofoob te worden, waardoor
 het eindpolymeerzout een lagere zwelling en water sorptie
 in water en de zoutoplossingen vertoont.

Andere monomeren, die niet binnen de beschrijving van
 de hiervoor beschreven monomeren vallen, kunnen in onder-
 geschikte hoeveelheden worden toegepast, dat wil zeggen
 tot ongeveer 8 gew.%, op voorwaarde, dat zij niet de basis
 kenmerken en nieuwe kenmerken van de werkwijze van de on-
 derhavige uitvinding nadelig beïnvloeden. Bijvoorbeeld kun-
 nen acrylamide, 2-ethylhexylacrylaat, hydroxyethylacrylaat
 en hydroxyethylmethacrylaat worden toegepast als partiële
 vervanging van methylacrylaat of ethylacrylaat, en itacon-
 zuur, maleïnezuur of maleïnezuuranhydride toegepast als
 partiële vervanging van methacrylzuur of acrylzuur.

De vrije radicalen additiepolymerisatie verknopings-
 techniek, toegepast bij de bereiding van de potentieel in
 water zwelbare polymeren, is bekend. Tot geschikte verknop-
 pingsmiddelen behoren veelvoudig onverzadigde polymeriseer-
 bare vinylmonomeren, die twee of meer vrije radicalen vor-
 mende polymeriseerbare ethenisch onverzadigde groepen be-
 vatten. Vrijwel elk monomeer met meer dan een polymeriseer-
 bare ethenisch onverzadigde groep kan gebruikt worden,
 welk monomeer in staat moet zijn in de vinyladditiepolyme-
 risatie-reacties met de hiervoor vermelde zuren en acryla-
 ten te treden. Tot voorbeelden van verknopingsmiddelen be-

horen:

- (1) diacrylaatesters en dimethacrylaatesters van glycolen zoals ethyleenglycoldimethacrylaat, propyleenglycoldimethacrylaat, butyleenglycoldimethacrylaat en hexyleenglycoldimethacrylaat;
- (2) diacrylaatesters en dimethacrylaatesters van ether- of polyetherglycolen zoals diethyleenglycoldiacrylaat, diethyleenglycoldimethacrylaat, triethyleen- of tetraethyleenglycoldiacrylaat en triethyleen- of tetraethyleenglycoldimethacrylaat;
- (3) allylesters van polymeriseerbare onverzadigde carbonzuren zoals allylacrylaat, methallylacrylaat, allylmethacrylaat, allylethacrylaat, ethallylacrylaat en methallylmethacrylaat;
- (4) di- of trivinyl aromatische verbindingen zoals divinybenzeen en trivinylbenzeen;
- (5) di- of triallylesters van di- en tribasische zuren zoals diallylftalaat, triallylcyanuraat, diallylmalleaat, diallylsuccinaat, triallylfosfaat, diallyloxalaat, diallylmalonaat, diallylcitraat, diallylfumaraat en diallylether, en
- (6) acrylaat- of methacrylaatesters van polyolen zoals di- of triacrylaat of methacrylaatesters van trimethylolethaan, trimethylolpropan of pentaerytritol.

Teneinde de gewenste polymeereigenschappen te bereiken, is het belangrijk, dat de monomeren tezamen gepolymeriseerd worden in bepaalde specifieke verhoudingen, hoewel de exacte verhoudingen zullen variëren afhankelijk van de gewenste polymeereigenschappen.

De ethenisch onverzadigde carbonzuren van het polymeer worden toegepast in hoeveelheden van ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% betrokken op het totale gewicht van de gebruikte monomeren.

Wanneer de hoeveelheid toegepast carbonzuur ongeveer 50 gew.% overschrijdt, wordt het verkregen polymeer, indien omgezet tot de zoutvorm, uiterst hydrofiel, terwijl overmatige hoeveelheden water gesorbeerd worden, hetgeen leidt tot een (1) oplosbaar polymeer, (2) een viskeuze oplossing of suspensie en (3) een verlies van polymere structuurintegriteit. Wanneer de hoeveelheid carbonzuur kleiner is dan

ongeveer 15 %, is het verkregen polymeerzout onvoldoende hydrofiel en vertoont een slechte water sorptie.

De alkylacrylaten worden toegepast in hoeveelheden van ongeveer 49,07 tot ongeveer 78 gew.%, betrokken op het totale gewicht van de gebruikte monomeren.

Wanneer de hoeveelheid van het toegepaste acrylaat ongeveer 82 gew.% overschrijdt, dan is het verkregen polymeer, indien omgezet tot de zoutvorm ervan, onvoldoende hydrofiel en vertoont een slechte water sorptie. Wanneer de hoeveelheid acrylaat minder is dan ongeveer 49,07 %, wordt het verkregen polymeer uiterst hydrofiel, terwijl overmatige hoeveelheden water gesorbeerd worden, hetgeen leidt tot (1) een oplosbaar polymeer, (2) een viskeuze oplossing of suspensie en (3) een verlies van polymere structuur-integriteit.

De hoeveelheid toegepast verknopingsmiddel wordt wenselijkerwijze beperkt tot een hoeveelheid van ongeveer 0,03 tot ongeveer 3,0 gew.%, bij voorkeur ongeveer 0,08 tot ongeveer 2,0 gew.%. Deze geringe hoeveelheid verknopingsmiddel is voldoende gebleken om het polymeer in water onoplosbaar te maken, indien omgezet tot de zoutvorm ervan, terwijl een grote mate van water absorberend vermogen behouden blijft.

Gebruik van minder dan 0,03 % resulteert in een polymeer, dat na neutralisatie primair functioneert als een verdikkingsmiddel, waaraan een afzonderlijke deeltjesindetiteit ontbreekt. Hoe meer de hoeveelheid verknopingsmiddel wordt verhoogd boven 0,03 % hoe meer het verkregen polymeer afzonderlijk en stijf wordt, wat de expansie van de zoutdeeltjes, die daarvan zijn afgeleid, minder mogelijk maakt. Water sorberend vermogen daalt tot een technisch onaanvaardbaar niveau, wanneer hoeveelheden van meer dan 3,0 % verknopingsmiddel worden gebruikt.

Het voorkeurspolymeer wordt bereid uit een mengsel, dat als voornaamste bestanddelen ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% van een ethenisch onverzadigd carbonzuur gekozen uit methacrylzuur, acrylzuur en mengsels daarvan, ongeveer 59,02 tot ongeveer 78 gew.% van een alkylacrylaat zoals methylacrylaat, ethylacrylaat, n-butylacrylaat en mengsels daarvan en ongeveer 0,08 tot ongeveer 2,0 gew.% verknopings-

middel, bij voorkeur ethyleenglycol-dimethacrylaat, bevat.

De monomeerbestanddelen van het polymeer dienen zo volledig mogelijk tijdens de polymerisatie te reageren. Het polymeer kan bereid worden volgens gebruikelijke polymerisatie-technieken, zoals oplos-, suspensie- of emulsie-polymerisatie op een discontinue, continue of semi-continue basis.

Suspensie-polymerisatie verdient de voorkeur, aangezien deze techniek resulteert in een zuur polymeerprodukt in de vorm van een granulair precipitaat met een groot specifiek oppervlak met een gemiddelde deeltjesgrootte tussen 50 en 400 micrometer (bijvoorbeeld tussen 50 en 100 micrometer), welk produkt blijkt te zijn samengesteld uit samengroeiingen van kleine deeltjes in het traject van 1 tot 50 micrometer. Een grote hoeveelheid van deze kleinere deeltjes verschijnen als donuts met een groot specifiek oppervlak van ineens gezakte bolvorm met uitsteeksels van 2 tot 5 micrometer op hun oppervlakken.

De polymerisatiereactie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een katalysator. De katalysatoren, die vrije radicalen vormen noodzakelijk voor de reactie, zijn bekend en zijn gewoonlijk organische peroxiden, anorganische persulfaten en vrije radicalen vormende azoverbindingen. De gebruikte hoeveelheid katalysator ligt gewoonlijk tussen 0,01 en 2,0 gew.dln per 100 gew.dln van de totale hoeveelheid om te zetten monomeer produkt. Tot representatieve voorbeelden van anorganische peroxiden behoren benzoylperoxide, acetylperoxide, bis(p-broombenzoyl)peroxide, di-tert.butylperoxide, tert.butylhydroperoxide, dicumylperoxide, cumeenhydroperoxide, bis(p-methoxybenzoyl)peroxide, 2,2'-azobisisobutyronitrile en dergelijke. Tot voorbeelden van anorganische persulfaten behoren ammonium-, natrium- en kaliumpersulfaten. Deze kunnen afzonderlijk of tezamen met natrium- of kaliumwaterstofsulfiet gebruikt worden. Terwijl de polymerisatie bij voorkeur wordt uitgevoerd met een vrije radicalen vormende katalysator, kan door straling opgewekte polymerisatie eveneens worden toegepast, zoals met röntgenstralen met hoge energie of gammastralen.

Geschikte, gebruikelijk toegepaste oppervlak actieve

middelen en/of colloïden kunnen eveneens gebruikt worden tijdens de polymerisatie-reacties.

Polymerisatietijden en -temperaturen kunnen aanzienlijk variëren afhankelijk van het gebruikte monomeersysteem en de katalysator. De polymerisatiereactie zal in het algemeen voltooid zijn in ten minste 30 minuten tot enkele uren bij temperaturen van ongeveer 0 tot ongeveer 100°C en bij voorkeur binnen 1 tot 4 uren bij 65 tot 90°C voor een maximum rendement.

Bij voorkeur wordt de suspensiepolymerisatie uitgevoerd door een reactor te vullen met gedeïoniseerd water en een suspendeermiddel en door met een inert gas de lucht te verdrijven. De reactor kan eventueel verwarmd worden om het suspendeermiddel op te lossen. Vooraf bepaalde hoeveelheden ethenisch onverzadigd carbonzuur en alkylacrylaat worden gescheiden of gemengd toegevoegd. De toevoeging kan plaats hebben bij kamertemperatuur of bij de reactietemperatuur. Het verknopingsmiddel en de katalysator kunnen gelijktijdig met het monomerenmengsel of gescheiden worden toegevoegd.

De inhoud van de reactor wordt vervolgens geroerd met gebruikelijke middelen en wordt verwarmd om de polymerisatie in te zetten bij een temperatuur rond het laagste kookpunt van de monomeren. Wanneer een methylacrylaat gepolymeriseerd wordt is deze temperatuur ongeveer 70°C. De reactie wordt dan voortgezet tot volledige polymerisatie, waarna de inhoud van de reactor wordt gekoeld. Het polymeerproduct kan ook gewonnen worden uit de suspensie volgens gebruikelijke filtratie-methoden. De eindproduct-suspensie kan met stoom worden behandeld bij ongeveer 100°C ter verwijdering van eventuele sporen niet-omgezette monomeren. Ook wordt een sterk reactieve redox-katalysator toegevoegd om praktisch een opbrengst van 100 % te verschaffen. De suspensie kan vervolgens gefiltreerd worden voor het winnen van het polymeer in de niet-zwellende zuurvorm ervan. Ook kan de gefilterde polymeerkoek opnieuw in water gedispergeerd worden en gedroogd en verpoederd worden.

Gewoonlijk is het vaste stofgehalte van het uiteindelijke reactieproduct ongeveer 15 % tot ongeveer 50 %. Lagere gehalten vaste stoffen kunnen gebruikt worden, maar

zijn in het algemeen van uit economisch oogpunt ongewenst.

Het polymeerprodukt, dat wordt toegepast bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding, heeft een onbepaald "gewichtsgemiddelde" molecuulgewicht, vanwege de verknoping
 5 ervan en de onoplosbaarheid in oplosmiddelen, die gewoonlijk gebruikt worden bij de bepaling van molecuulgewichten. Het geneutraliseerde polymeer is in staat omgevend water tot vele malen zijn eigen gewicht te sorberen. Daarbij zwelt elk afzonderlijk sorptiemiddel-deeltje of vergroot
 10 enkele malen zijn individuele diameter zonder vernietiging van de deeltjesvormige integriteit van de deeltjes. Sorptie van gedestilleerd water in hoeveelheden groter dan 100 x het polymeergewicht zijn vastgesteld. In 1-procents natriumchlorideoplossingen hebben toenamen tot 30 x het ge-
 15 wicht plaatsgevonden, terwijl in 15 tot 25-procents natriumchloride-oplossingen toenamen van 10 x het gewicht zijn vastgesteld. Deze hoeveelheid sorptie is veelbetekend, in het bijzonder wanneer ingezien wordt, dat het polymeerdeeltje hetzelfde daarin in hoofdzaak immobiliseert
 20 en het verkregen deeltjesvormige materiaal zijn structuurintegriteit behoudt.

Het potentieel in water zwelbare polymeer, voortgebracht in de zuurvorm, wordt gefiltreerd uit het water bevattende reactie-milieu ervan, waarbij een koek verkregen
 25 wordt, die tussen ongeveer 40 en ongeveer 50 % water bevat.

De zure koek wordt vervolgens in water gedispergeerd onder toepassing van een geschikte roerder voor het verkrijgen van een suspensie van de gesuspenderde agglomeraat-deeltjes en de suspensie gemengd met een water bevattende
 30 suspensie van de vezelachtige component of de polymeerkoek wordt gemalen tot een fijne deeltjesgrootte en als zodanig gemengd met de gesuspenderde vezelachtige component.

Ook kan de oorspronkelijke gepolymeriseerde suspensie direkt gebruikt worden als de polymeercomponent op voor-
 35 waarde dat niet-omgezet monomeer volledig daaruit gestript is.

De vezelachtige component van de "levering" is gewoonlijk afkomstig van een cellulose-achtig materiaal, dat kan zijn afgeleid van elke soort conifeerachtig hard en zacht
 40 hout voor papierfabricage zoals spar, canadese hemlock

den, den, pijnboom en andere, loof verliezend hout voor de papierfabricage zoals populier, berk, amerikaanse populier, els en andere, alsmede van vezelachtige, niet-houtachtige planten, die geschikt zijn voor de papierfabricage, zoals
 5 graanstro, ampas, maisstengels, grassen en dergelijke en eveneens de gebruikelijke cellulose-achtige bronnen zoals sulfaat- en sulfietpulp.

Deze verschillende vezelachtige grondstoffen worden gewoonlijk omgezet tot pulp door middel van de gebruikelijke verpulpmethoden gedurende welke het materiaal
 10 ontsloten wordt met een waterige kookvloeistof, die het geselecteerde pulpmiddel bevat. Pulp met een hoog alfa-cellulose-gehalte zoals bereid volgens standaard industrietechnieken zijn bijzonder geschikt bij de onderhavige werkwijze.
 15

Naast de cellulose-achtige pulpvezels, kan de vezelachtige component van de "levering" ondergeschikte hoeveelheden, bijvoorbeeld minder dan 50 %, vezels van een andere korte lengte bevatten (bijvoorbeeld ongeveer een lengte van
 20 0,3 tot ongeveer 1,8 cm), zoals katoenlinters en gehakte synthetische vezels zoals rayon, polyethyleentereftalaat, nylon en copolymeren, die ten minste 85 % acrylonitrile bevatten en dergelijke.

De toevoeging van de polymeercomponent aan de gesuspendeerde vezelachtige component kan op elk geschikt tijdstip tijdens de papierfabricage cyclus worden gedaan, zoals bij een voorraadbak, bij een waaierpomp of in leidingen, die leiden naar de hoofdbak, met dien verstande, dat een voldoende menging daarvan plaats heeft voordat de
 30 kregen levering wordt toegevoerd aan de zeef- of vliesvormende inrichting.

De gewichtsverhoudingen op een droge basis van het polymeer tot de vezelachtige component in de levering wordt gewoonlijk geregeld op ongeveer 90 : 10 tot ongeveer
 35 5 : 95, bij voorkeur ongeveer 65 : 35 tot ongeveer 15 : 85 en het meest bij voorkeur ongeveer 50 : 50 tot ongeveer 20 : 80.

Aangezien de polymeercomponent duurder is dan de vezelachtige component is het in het algemeen gewenst de
 40 minste hoeveelheid polymeercomponent toe te passen, die de

gewenste water sorberende eigenschappen voor het bijzondere eindgebruik, waarvoor het verkregen produkt zal worden toegepast, zal verlenen.

Naast de polymeercomponent en de vezelachtige component kan de levering ook aluin, harslijm en verschillende vorm-hulpmiddelen zoals gemodificeerde zetmeelsoorten, die gewoonlijk worden toegepast bij de papierfabricage, bevatten.

Het vaste stofgehalte van de levering, die de vezelachtige en polymeercomponenten bevat, kan variëren binnen een ruim traject, mits voldoende vaste stoffen aanwezig zijn om de vorming van een geschikt samengesteld produkt mogelijk te maken. Gewoonlijk kan het vaste stofgehalte van de levering variëren van ongeveer 2 tot ongeveer 5 gew.% betrokken op het gewicht van de levering.

Volgens bekende papierfabricagetechnieken wordt de levering verdund tot een vaste stofgehalte van ongeveer 0,02 tot ongeveer 0,4 % en afgezet op een voor vloeistof permeabele drager voor het vormen van een samengesteld produkt, zoals een nat gelegd vlies. De vaste materialen blijven op de drager, terwijl de overmaat water kan draineren. De verdunde levering kan worden afgezet uit een hoofdbak met een orgaan voor het lossen van de suspensie bij een vooraf bepaalde snelheid. De voor vloeistof permeabele drager kan een netwerk of gaas van metaal of kunststofmateriaal zijn, bijvoorbeeld een netwerk van roestvrij staal of nylon en is bij voorkeur beweegbaar met betrekking tot de losopening van de hoofdbak. Bijvoorbeeld kan de voor vloeistof permeabele drager in de vorm van een eindloos bewegende band van een netwerk of gaas van kunststof of metaal zijn. Een Fourdrinier-machine is een gebruikelijk voorbeeld van een dergelijke inrichting. ^{Naar} de bewegende permeabele drager wordt gewoonlijk verwezen als op een draad bij de papierfabricage-bewerkingen. Op soortgelijke wijze kan de levering worden ingevoerd in zeefvormen of dergelijke ter bereiding van gevormde pulpprodukten.

Het verkregen samengestelde produkt wordt vervolgens verwerkt en ten dele gedroogd op een gebruikelijke wijze ter vermindering van het vochtgehalte ervan tot tussen ongeveer 3 en ongeveer 25 gew.%, bij voorkeur ongeveer 6 tot

ongeveer 20 gew.% en het meest bij voorkeur van ongeveer 10 tot ongeveer 15 gew.% betrokken op het gewicht ervan.

Een aantal methoden voor het verminderen van het watergehalte van het samengestelde produkt staan ter beschik-
5 king.

Bijvoorbeeld kan de voor vloeistof permeabele drager, die de afgezette levering bevat, geleid worden door een reeks drukwalsen (bijvoorbeeld de drukwals van een papiervervaardigingsmachine) die een veelvoud uitknijpbewerkin-
10 gen voortbrengen, die progressief water daaruit uitpersen en de dikte ervan regelen voor het voortbrengen van een coherente geagglomereerde laag, bijvoorbeeld een nat gelegd vlies, van het gewenste watergehalte en de gewenste sterkte. Het watergehalte en de dikte van de afgezette laag kan ge-
15 regeld worden door de druk te variëren, die wordt toegepast op de drukwalsen en door regeling van de spleetafstand. De drukwalsen kunnen zijn opgesteld boven de afgezette laag om de laag tussen de walsen, nadat deze gelicht is van de permeabele drager of de draad uit te persen. Volgens een
20 andere werkwijze voor het regelen van het watergehalte van de levering of de suspensie kan een cilinder papiermachine worden toegepast, die ten dele is ondergedompeld in de levering en roteert om een laag van de levering op de omtrek ervan af te zetten. Bij één gedeelte van de cilinder ver-
25 wijderen afzuigbakken, die gelegen zijn onder de permeabele drager of draad de overmaat water. Het papier wordt vervolgens van de drager of de laag gelicht en treedt de druksectie binnen. Wanneer de geagglomereerde laag zwak is, kan deze worden overgebracht op een vilt drager, die de laag
30 door de perssectie en vervolgens naar de droger draagt.

Bij een andere uitvoeringsvorm kan het samengestelde produkt geleid worden door een droogkamer, die van elke geschikte constructie kan zijn. Gewoonlijk is een dergelijke kamer aangepast om hete lucht te doen circuleren om water-
35 damp, die uit de laag wordt verdampt, af te voeren. Met stoom verhitte busvormige drogers worden eveneens gewoonlijk toegepast. Combinaties van de hiervoor vermelde methoden kunnen ook worden toegepast.

Het samengestelde produkt dient niet volledig gedroogd
40 te worden, aangezien dit de neutralisatie-trap door remming

van een snelle sorptie van de water bevattende oplossing zal verhinderen.

De in het bijzonder toegepaste droogmethode zal gekozen worden om een natte sterkte te verlenen aan het samengestelde produkt, zodat dit een voldoende structuur-integriteit bezit, die tijdens de neutralisatie-trap niet zal afbreken, scheuren of uiteenvallen.

De natte sterkte van de samenstelling is afhankelijk van de dikte, dichtheid en het watergehalte ervan en in de praktijk kan de gewenste dikte en dichtheid bereikt worden door een geschikte keuze van de methode van regeling van het watergehalte. Wanneer derhalve druk wordt toegepast op de afgezette geagglomereerde laag zal de dichtheid toenemen en zullen de dikte en het watergehalte verminderd worden. Ook zal, wanneer het watergehalte verminderd wordt door verwarming, de dikte praktisch onveranderd zijn en de dichtheid zal verminderd worden. Enkele eenvoudige proeven zullen vaststellen welke omstandigheden noodzakelijk zijn voor het verkrijgen van een samengesteld produkt met de gewenste dikte, dichtheid, watergehalte en natte sterkte, zodat dit door de water bevattende alkalische oplossing zonder scheuren getrokken kan worden.

De dichtheid van de samenstelling of het produkt hangt primair af van de vereiste dichtheid in het uiteindelijk gevormde voortbrengsel, maar wordt ook geregeld om een gestage sorptie van de water bevattende alkalisch oplossing, die wordt toegepast bij de neutralisatie-trap mogelijk te maken.

In het algemeen zijn 'lage dichtheden in het traject van ongeveer 0,5 tot ongeveer 0,75 g/cm³ gewenst.

De ten dele gedroogde samenstelling wordt vervolgens in contact gebracht met geregelde hoeveelheden van een water bevattende oplossing van een base om de polymeercomponent om te zetten tot de overeenkomstige zoutvorm.

Elke geschikte organische of anorganische base, die in water oplosbaar is, kan gebruikt worden om de neutralisatie te bewerkstelligen. Tot representatieve basen behoren natriumhydroxide, kaliumhydroxide, lithiumhydroxide, ammoniumhydroxide, ammoniak en natriumcarbonaat. Neutralisatie kan ook bereikt worden met organische aminen zoals

ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methyldiethanolamine, butyldiethanolamine, diethylamine, dimethylamine, trimethylamine, triethylamine, tributylamine, enz. en mengsels daarvan. De base, die het meest de voorkeur verdient, is natriumhydroxide. Kortgezegd kan elk basisch produkt gebruikt worden, dat niet nadelig de polymeersamenstelling beïnvloedt.

Teneinde een volledige neutralisatie te bewerkstelligen dient stoechiometrie in acht genomen te worden tussen de equivalenten base opgelost in de water bevattende alkalische neutralisatie-oplossing en de carbonzuurequivalenten in de polymeercomponent van het samengestelde produkt. Derhalve dient ten minste één equivalent base zoals natriumhydroxide per equivalent carbonzuur, dat het monomeerdeel bevat, te worden toegepast. Echter kan een 20 equivalent procent overmaat base worden toegepast om er voor te zorgen dat alle carbonzuurgroepen door de neutralisatie-oplossing bereikt worden. In feite is een geringe overmaat gewenst om de reactie te doen verlopen en het vermogen te waarborgen voor het bereiken van een maximale zwelling. De overmaat alkaliniteit is niet schadelijk, aangezien deze na drogen reageert door partiële verzeping van de acrylaatsegmenten, in het bijzonder het methylacrylaat, waarbij extra natriumacrylaatmonomeer-eenheden in de polymeer hoofdketen verkregen worden.

Gemakshalve kan de hoeveelheid base, die in aanraking wordt gebracht met het partieel gedroogde samengestelde produkt, functioneel uitgedrukt worden als de hoeveelheid, die vereist is om een bijzondere graad van zoutvorming van de polymeercomponent te bereiken.

De zoutgraad van de polymeercomponent wordt hier gedefinieerd als het aantal equivalenten base, dat voldoende is om te reageren met het totale aantal zuurequivalenten in de polymeercomponent van het samengestelde produkt uitgedrukt als een percentage van het totale aantal daarop aanwezige zuurequivalenten. Derhalve geeft een zoutgraad van 110 % aan, dat de polymeercomponent is omgezet met een 10-procents stoechiometrische overmaat base noodzakelijk om 100 % van de daarop aanwezige zuur groepen om te zetten tot het overeenkomstige zout.

Dientengevolge wordt de polymeercomponent van het samengestelde produkt met voldoende base omgezet om een zoutgraad te bereiken van ongeveer 100 tot ongeveer 120 % en bij voorkeur ongeveer 110 tot ongeveer 120 %.

5 Het is voor de onderhavige uitvinding kritisch, dat niet alleen de geschikte zoutgraad bereikt wordt tijdens de neutralisatietrap, maar ook dat de neutralisatie bereikt kan worden terwijl de hoeveelheid water gesorbeerd uit de water bevattende alkalische oplossing door het samengestelde produkt tijdens de neutralisatie geregeld wordt.

Het is essentieel, dat onmiddellijk na voltooiing van de neutralisatietrap de gewichtsverhouding van het droge geneutraliseerde samengestelde produkt tot daarin gesorbeerd water niet ongeveer 1 : 10 overschrijdt. Gewichtsverhoudingen, waarbij de hoeveelheid gesorbeerd water groter is dan ongeveer 1 : 10 zal resulteren in een te grote verzwakking van het vel en buitengewone energiekosten tijdens het drogen om de niet noodzakelijke grote hoeveelheid gesorbeerd water te verwijderen.

20 Gewoonlijk wordt de hoeveelheid water gesorbeerd door het samengestelde produkt ^{geregeld} in het traject gewichtsverhoudingen van droog samengesteld produkt tot gesorbeerd water van ongeveer 1 : 0,5 tot 1 : 5,0 en bij voorkeur ongeveer 1 : 1 tot ongeveer 1 : 3,5.

25 De gebruikelijke papiervellen voor het drogen konden niet dergelijke hoeveelheden water dragen zonder te verzwakken en op de machine te scheuren. In de praktijk van de onderhavige uitvinding echter wordt het zure polymeer snel door de base geneutraliseerd en het verkregen polymeerzout sorbeert snel al het water. Aangezien de hoeveelheid gesorbeerd water geregeld wordt tot ver beneden de evenwichtssorptie-capaciteit van het polymeerzout, blijft het vel in hoofdzaak droog in uiterlijk en heeft niet te lijden van een aanzienlijk verlies in natte sterkte. Het vel kan daarom getransporteerd worden door een tweede droger zonder van scheuren te lijden te hebben.

35 Wanneer een verhouding van minder dan 1 : 0,5 met betrekking tot water gesorbeerd wordt, bestaat het gevaar dat al het vrije water snel gesorbeerd zal worden tijdens de neutralisatie door slechts een gedeelte van het zure

polymeer als het geneutraliseerd is, waarbij weinig of geen alkalische oplossing wordt achtergelaten om de resterende, niet-geneutraliseerde zure polymeerdeeltjes tot hun zoutvorm om te zetten.

- 5 Derhalve wordt de water bevattende alkalische oplossing, die wordt toegepast voor de neutralisatie, samengesteld voor het bevatten van een hoeveelheid base, die de geschikte zoutgraad zal bereiken wanneer de water bevattende oplossing wordt toegepast in een voldoende verhouding
 10 om een geschikte vochtregeling te handhaven. Naast een geschikte base kan de water bevattende alkalische oplossing tevens bevochtigingsmiddelen bevatten, dat wil zeggen oppervlak actieve middelen, in voldoende hoeveelheden om een afzetting in het samengestelde produkt van ten hoogste
 15 5 gew.% te bereiken, betrokken op het gewicht van het polymeer, dat in het samengestelde produkt aanwezig is. Tot geschikte oppervlak actieve middelen behoren niet-ionogene middelen zoals de polyalkyleenderivaten van propyleenglycol verkrijgbaar onder de handelsnaam Pluronic^(R) en de alkalimetaalzouten van sulfosuccinaatesters, zoals natriumdioctylsulfosuccinaat verkrijgbaar onder de handelsnaam Aerosol-OT^(R).

- 25 De hoeveelheid base, die gekozen wordt om aanwezig te zijn in de water bevattende oplossing, zal ten dele afhangen van de verhouding waarin de water bevattende oplossing wordt toegepast, hetgeen op zijn beurt zal afhangen van de methode, die aanvaard is voor het aanbrengen van de water bevattende oplossing op het samengesteld produkt.

- 30 De water bevattende alkalische oplossing kan op het produkt worden aangebracht volgens verschillende methoden, die in de papierbekledingsindustrie gebruikelijk zijn. Bijvoorbeeld omvatten dergelijke technieken het gebruik van een drie-wals-configuratie bekend als omgekeerde wals-bekledingsinrichting, het gebruik van bekleding door bespuiting en een bladbekledingsinrichting of een dompelbekledingsinrichting.
 35

- Gewoonlijk wordt het samengestelde produkt overgedragen door een bad of een spuitvloeistof van de water bevattende alkalische oplossing. Bij een gegeven passage-snelheid door het bad of de spuitvloeistof zal, wanneer de hoe-
 40

veelheid base in de water bevattende oplossing te laag is een onvoldoende zoutgraad resulteren. Wanneer de hoeveelheid base in de water bevattende oplossing te hoog is is de omzettingssnelheid van het polymeer uit de zure vorm tot de zoutvorm zo snel, dat de verblijftijd in het bad vermindert moet worden tot de mate, dat een nauwkeurige regeling van het evenwicht tussen de zoutgraad en het watergehalte uiterst moeilijk wordt gemaakt. Wanneer het geschikte evenwicht niet bereikt wordt en de verblijftijd in het water bevattende bad of de spuitvloeistof te lang is, zullen overmaat hoeveelheden water gesorbeerd worden door de polymeercomponent tijdens de neutralisatie.

Om te voorkomen dat dit plaats heeft wordt het samengestelde produkt, bijvoorbeeld het nat gelegde vlies, op de monitor gevolgd om er voor te zorgen dat het geschikte evenwicht van de zoutgraad en de vochtsorptie bereikt worden. De zoutgraad kan geregeld worden door beproeving van de pH van het samengestelde produkt nadat een voldoende tijd is verstreken voor de base om volledig met de polymeercomponent te reageren. Gewoonlijk heeft dit plaats nadat het geneutraliseerde samengestelde produkt gedroogd is volgens de hierna beschreven droogtrap. De pH van het samengestelde produkt kan bepaald worden door het aanbrengen van een geschikte indicator op een gedeelte van het vlies, wanneer dit de droger verlaat. Ook kan de pH bepaald worden door het samengestelde produkt in overmaat water te verzadigen en de pH van het water met een pH-meter te onderzoeken. Het vochtgehalte van het samengestelde produkt kan bepaald worden door een monster daarvan te wegen, nadat dit de neutralisatiezone heeft verlaten in natte toestand en in droge toestand. De passage-snelheid door het neutralisatiebad of de spuitvloeistof wordt vervolgens geregeld op basis van de informatie over de pH en het vochtgehalte om een geschikt evenwicht te bereiken tussen de zoutgraad en de vochtsorptie.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm worden de zoutgraad en de vochtsorptie op de monitor gevolgd in een enkelvoudige trap door de dikte van het samengestelde produkt te meten, wanneer dit de neutralisatiezone verlaat. Gevonden werd, dat het samengestelde produkt zwelt in verhouding

8 0 0 5 9 8 4

tot de hoeveelheid water, die tijdens de neutralisatie gesorbeerd is en dat de zwelgraad ook nauwkeurig kan aangeven of de geschikte zoutgraad bereikt is, aangezien de laatstgenoemde direkt het vermogen van het samengestelde produkt om water te sorberen beïnvloedt. Dientengevolge wordt de dikte van het samengestelde produkt na neutralisatie geijkt als een functie van de concentratie van de base in de voor neutralisatie toegepaste water bevattende alkalische oplossing en als een functie van de verblijftijd van het samengestelde produkt in deze oplossing bij een gegeven base-concentratie. Dit kan bereikt worden door de verandering in dikte waar te nemen (onder toepassing van het droge samengestelde produkt als referentiepunt) van het samengestelde produkt bij verschillende concentraties base en bij verschillende verblijftijden in de water bevattende alkalische oplossing. De pH en het vochtgehalte van het samengestelde produkt na neutralisatie kunnen vervolgens bepaald worden, zoals hiervoor beschreven, voor elk stel base concentraties en verblijftijdparameters. Derhalve wordt na een geschikte dikte-ijking de transportverhouding van het samengestelde produkt door de waterige alkalische oplossing, waarin de base aanwezig is bij een gegeven concentratie, geregeld als reactie op signalen van een voelorgaan dat de dikte van het samengestelde produkt meet, wanneer dit de neutralisatie-zone verlaat.

Bij het ijken van de dikte van het samengestelde produkt dient de pH daarvan na volledige neutralisatie gewoonlijk niet groter dan ongeveer 9 noch kleiner dan ongeveer 7 te zijn.

De verblijftijd in de water bevattende alkalische oplossing, de transportverhouding ervan, de lengte van de contactzone en de concentratie van de base daarin zullen variëren afhankelijk van de begindikte van het samengestelde produkt, het toegepaste type base en de dichtheid van het geneutraliseerde samengestelde produkt. Regeling van deze variabelen zal voor de deskundige voor de hand liggen op basis van de verschaftte beschrijving en de voorbeelden.

Organen voor het voelen van de dikte van het geneutraliseerde samengestelde produkt zijn bekend en omvatten inrichtingen zoals een Beta-meter. De transportsnelheid

van het samengestelde produkt door de neutralisatiezone kan met de hand of automatisch geregeld worden in reactie op een terugvoersignaal van het voelorgaan.

Bij voorkeur wordt het samengestelde produkt gedragen
 5 op een poreuze weefselband van polyester of nylon naarmate het beweegt door de neutraliserende spuitvloeistof of een dergelijk bad ter vermindering van de mogelijkheid van glijden, scheuren of breken van het samengestelde produkt, die kunnen plaats vinden daarin tijdens de neutralisatie-
 10 trap.

Na voltooiing van de neutralisatietrap wordt het samengestelde produkt geleid door een droogzone in overeenstemming met de gebruikelijke papiervervaardigingsmethoden ter vermindering van het vochtgehalte daarin tot niet meer
 15 dan ongeveer 25 gew.%, bij voorkeur niet meer dan ongeveer 20 gew.% en meer bij voorkeur niet meer dan ongeveer 15 gew.%, betrokken op het gewicht van het samengestelde produkt inclusief water. Droogtemperaturen, die de voorkeur verdienen, kunnen variëren van ongeveer 25 tot ongeveer
 20 150°C en het meest bij voorkeur van ongeveer 80 tot ongeveer 110°C.

Omdat de hoeveelheid water gesorbeerd tijdens de neutralisatie geregeld wordt, is het een voordeel van de onderhavige uitvinding, dat de hoeveelheid water, die bij de
 25 einddroogtrap wordt verwijderd, kleiner is dan de hoeveelheid water toegepast bij de direkte neutralisatie van het polymeer alleen en ligt in het traject of is slechts enigszins groter dan de hoeveelheid ^{dat of} die verwijderd wordt bij gebruikelijke papiervervaardigingsbewerkingen tijdens
 30 de gebruikelijke droogtrap.

Het zal duidelijk zijn, dat terwijl de voorafgaande beschrijving gericht is op de bereiding van een enkelvoudig samengesteld produkt, de beschreven werkwijze gemodificeerd kan worden voor het verkrijgen van gevormde voort-
 35 brengsels met een grotere dikte. Bijvoorbeeld kan een veelvoud geneutraliseerde samengestelde vellen gevormd worden en op elkaar worden aangebracht. Deze worden vervolgens gelamineerd tussen drukwalsen voor het verkrijgen van een veelvoudige dikte of enigszins minder vanwege een geringe
 40 spreiding onder de lamineringsdruk.

Het zal verder duidelijk zijn, dat de neutralisatie-
trap van de thans beschreven werkwijze uitgevoerd kan wor-
den op continue basis of op discontinue basis, waarbij het
partieel gedroogde samengestelde produkt verzameld wordt op
5 een wals en op een later tijdstip geneutraliseerd wordt.

De samengestelde produkten, in het bijzonder samenge-
stelde vellen gevormd bij de werkwijze van de onderhavige
uitvinding kunnen op talrijke wijzen gebruikt worden voor
de vervaardiging van sterk sorberende kussens, vellen en
10 andere gevormde voortbrengsels. Als zodanig zijn zij bijzon-
der geschikt voor de vervaardiging van luiers, huishoude-
lijke en industriële doekjes, maandverband, tampons, chi-
rurgische tampons en dergelijke. De samengestelde vellen
hebben een voordeel boven andere sorberende produkten,
15 waarin andere deeltjesvormige met water zwelbare polymeren
worden toegepast, doordat na water sorptie, het produkt nog
zijn deeltjesvorm handhaaft, zij het sterk gezwollen. Super
sorberende polymeren, die in de techniek bekend zijn, wor-
den viskeuze, zachte amorfe gelen bij grote zwelverhoudin-
20 gen. De polymeercomponenten van het hierin beschreven sa-
mengestelde vel zijn dientengevolge niet-blokkerend en zul-
len daarom snel grote hoeveelheden van een water bevattende
vloeistof sorberen, naarmate de vloeistof snel in een massa
deeltjes penetreert. Van bijzonder belang is bovendien het
25 vermogen van het samengestelde vel gebruikte worden bij de
vervaardiging van vezelvliesen en vellen, waarbij droge
kaardbewerkingen worden toegepast. Bij de vervaardiging
bijvoorbeeld van vliesen, die cellulose-vezels bevatten,
wordt de cellulose ontvangen in de vorm van een zogenaamde
30 natte velwikkel. Deze droge vloeiachtige wikkel wordt in
droge verpoederingsapparatuur fijn gemaakt om de cellulose-
vezels af te scheiden en vormt een volumineuze, katoenach-
tige massa. Deze vezels worden vervolgens tezamen met ande-
re vezelcomponenten, bijvoorbeeld katoen, rayon, lappen en
35 en synthetische produkten naar een kaard-, meng- en velvor-
mingsmachine, bijvoorbeeld een Curolator gevoerd, en het sa-
mengestelde vlies wordt gevormd. Op laboratoriumschaal zal
een menginrichting volgens Waring het natte vel binnen en-
kele minuten reduceren tot een ontvezelde massa. Het samen-
40 gestelde super sorberende polymeer-cellulose samengestelde

produkt gevormd volgens de hier beschreven werkwijze, kan op soortgelijke wijze behandeld worden. Drie tot vijf minuten in een menginrichting volgens Waring zijn voldoende om het te reduceren tot een katoenachtige massa. Microscopisch onderzoek laat zien dat het polymeer nog aan de cellulosevezel hecht. De vezels kunnen vervolgens in een Curolator gebracht worden tezamen met andere vezels en een samengesteld produkt kan vervaardigd worden zonder verlies van polymeer.

10 Voorbeeld I

Deel A

Bereiding van de polymeercomponent van de papier toevoer

Een copolymeer van methylacrylaat (MA) en methacrylzuur (MAA) verknoopt met ethyleenglycoldimethacrylaat (EDMA) wordt bereid volgens de suspensie-polymerisatietechniek, waarbij de toegepaste monomeer gewichtsverhouding van MA/MAA/EDMA 65/35/0,1 is.

Meer in het bijzonder worden in een polymerisatiereactor 2.000 g gedeïoniseerd water en 3 g Cellosize QP-4400 (een produkt van Union Carbide, dat een hydroxyethylcellulose-poeder is met een 2-procents viscositeit van 4.000 tot 6.000 cP) als suspendeermiddel, gebracht. De inhoud van de reactor wordt tot 65°C verwarmd tot het hydroxyethylcellulose oplost en wordt vervolgens tot 35°C gekoeld.

Aan de reactor wordt onder roeren een mengsel, dat 325 g methylacrylaat, 175 g 100-procents methacrylzuur, 0,5 g ethyleenglycoldimethacrylaat als verknopingsmiddel en 0,5 g azobisisobutyronitrile als katalysator^{bevat}, toegevoegd. De inhoud van de reactor wordt ontvlucht door doorspoeling met stikstof, die wordt doorgeleid met een middelmatige stroomsnelheid (bijvoorbeeld 100 milliliter per minuut). De temperatuur wordt op 70°C gebracht en het mengsel wordt 3 uren gepolymeriseerd. Gedurende het laatste uur wordt de reactor-temperatuur op 80°C gebracht om de reactie te voltooien. De totale reactietijd bedraagt 3 uren. De inhoud van de reactor wordt continu geroerd tijdens de gehele polymerisatiereactie.

Na voltooiing van de reactie wordt de reactor-suspensie tot 25°C gekoeld en gefiltreerd door de suspensie door

8005984

een vacuümfilter te leiden. Het vaste stofgehalte van de filterkoek is 66 %.

Voldoende hoeveelheid filterkoek en water worden aan een menginrichting volgens Waring toegevoegd en 3 tot 5 minuten geroerd om een 10-procents fijnverdeelde polymeer-suspensie in water te maken.

Deel B

Bereiding van toevoer en nat gelegd vlies

Rayfloc J alfa cellulose-pulp en de polymeersuspensie
 10 bereid volgens deel A worden naar verhouding toegevoegd aan een gebruikelijke hydropulpinrichting voor het geven van een suspensie, waarin het vaste stofgehalte van de suspensie ongeveer 2,0 gew.% is en de vaste stoffen bestaan uit ongeveer 65 gew.% Rayfloc J en 35 gew.% polymeer. De
 15 toevoer wordt in een Hollander geslagen tot een Canadese standaard vrijheid tussen 150 en 180 ml en het polymeer wordt gesuspendeerd. 1 gew.% betrokken op het vezelgewicht van aluin wordt eveneens toegevoegd aan de Hollander om het witte water te zuiveren van de fijne cellulose-bestanddelen.
 20 De toevoer wordt vervolgens naar een papierbrijbak geleid en vervolgens naar een verdunningsbak, waarin de toevoer met water wordt verdund tot een vaste stofgehalte van 0,38 tot 0,40 gew.%. Uit de verdunningsbak wordt de toevoer geleid naar een hoofdbak. De hoofdbak is afgesteld om een papier te geven van $1,5 \text{ g/dm}^2$. De verdunde toevoer wordt toe-
 25 gevoerd aan een geperforeerde drager van een gebruikelijke Fourdrinier-inrichting, die bewogen wordt met een snelheid van 12,8 m/minuut. Het nat gelegde vlies wordt door een druksectie geleid, die twee drukwalsen bevat en vervolgens
 30 door twee droogovens, die in serie zijn opgesteld. Het samengestelde vel wordt gedroogd tot een vochtgehalte van 4,11 gew.% en opgewikkeld op een opname-wals. Het vel bevat 32,9 gew.% polymeer en 67,1 gew.% Rayfloc J.

Het verkregen vel wordt vervolgens als volgt geneutraliseerd in een niet-gekoppelde bewerking.
 35

De toegepaste apparatuur bestaat uit een bekledings- of impregneringssectie, gevolgd door een Beta meter voor het meten van de verandering in natte dikte wanneer natriumhydroxide wordt opgenomen door het vel en tenslotte
 40 uit een tunneldroger met bewegende band van 485 cm, die

leidt naar een opwikkelwals. Het systeem en de transport-
 snelheid worden bestuurd door de spanning, die ontstaat
 bij de opwikkelwals. De droogband en de walsen van de be-
 kledingsinrichting worden gescheiden aangedreven om te syn-
 5 chroniseren met de opwikkelwals. De bekledings- of verza-
 dingingssectie bestaat uit stalen, kunststof en rubberwal-
 sen met een diameter van 7,5 cm, die op verschillende wij-
 zen kunnen zijn opgesteld om bij te dragen aan het vel
 transport en leiden het vel neerwaarts in en uit een be-
 10 kledingstrog, die een water bevattende alkalische oplos-
 sing bevat. In de bekledingssectie wordt het papiervel
 over de stalen wals geleid door een bad, dat water,
 2,0 gew.% NaOH en 0,41 % Aerosol OT-75 (troebel neerslag
 en scheiding van 2-ethylhexylalcohol worden onder deze om-
 15 standigheden tot een minimum teruggebracht) bevat en over
 de kunststofwals, die in het bad gedompeld is. Het vel
 wordt vervolgens uit het bad en over de rubberwals geleid.
 Na passage over de rubberwals van de bekledingssectie wordt
 het vel niet ondersteund ongeveer 180 cm verder geleid,
 20 eerst passerend door de platen van een Tracer Lab Beta
 meter en vervolgens in de droogband en de eindopwikkeling.

De Beta-meter wordt vervolgens geijkt door variatie
 van de transportsnelheid van het vel door het bad. De zout-
 graad wordt voor elke proef bepaald alsmede de vochtopname
 25 van de oplossing uitgedrukt als de verhouding van het ge-
 wicht van een monster van het natte vel onmiddellijk na
 neutralisatie tot het droge gewicht van hetzelfde monster.
 De zoutgraad- en samenhangende vochtopname-verhoudingen
 zijn samengevat in tabel A. Een reeks dompelproeven wordt
 30 vervolgens uitgevoerd, waarbij de verblijftijd in het bad
 van de alkalische oplossing gevarieerd wordt van perioden
 van 1 seconde tot 6 seconden en vochtopname-verhoudingen,
 overeenkomend met Beta-meter aflezingen worden gemaakt bij
 de natte vellen. Een uitzetting van de Beta-meter aflezin-
 35 gen tegen de vochtopname-verhoudingen wordt vervolgens ge-
 bruikt als basis voor het regelen van de neutralisatie-
 graad tijdens de proef. De resultaten van de ijking zijn
 samengevat in tabel B.

Uit deze gegevens wordt bepaald dat de Beta-meter af-
 40 lezingen van 254, 228 en 200 zoutgraden voorstellen van

8 0 0 5 9 8 4

100 %, 110 % en 120 %.

Na ijking van de Beta-meter wordt besloten een neutralisatieproef te maken voor het bereiken van zoutgraden van 110 ± 10 %. De verblijftijd wordt geregeld tussen 4 en 5 10 seconden. De lengte van de contactzone is 10 tot 15 cm en de transportsnelheid varieert van 90 tot 180 cm/min. Meer in het bijzonder wordt de Beta-meter aanvankelijk ingesteld op een nulpunt om een verzoutingsgraad te geven van 110 ± 10 %. De transportsnelheid en de hoogte van de vloeistof in de trog (contactzone-regeling) worden vervolgens met de hand ingesteld, waarbij gepoogd wordt de Beta-meter aflezing zo dicht mogelijk bij het nulpunt te houden. Een papierproef wordt gestart door het papier met een snelheid van 180 tot 300 cm/min. met de dompelwals opgeheven uit het 15 bad te trekken. Het samenstel wordt vervolgens omlaag gebracht in het bad en de transportsnelheid wordt geleidelijk verminderd tot ongeveer 90 cm/min. onder toepassing van de Beta-meter als leidraad. Wanneer alle omstandigheden zijn ingesteld worden de Beta-meter uitslagen binnen het gewens- 20 te traject van ongeveer ± 15 gehouden ^{proeven} voor/van 300 tot 600 cm papier tegelijk. Vanwege mechanische problemen van synchronisatie en slippen van het vel op de rol echter kunnen omstandigheden voorkomen, waarbij het vel achterblijft in het behandelingsbad. Dit resulteert in een overmaat 25 vloeistof sorptie en dientengevolge scheuren van het vel, hetgeen een opnieuw starten noodzakelijk maakt. Slippen en scheuren kunnen geëlimineerd worden door het vel te ondersteunen op een eindloze poreuze weefselband wanneer dit door het behandelingsbad gaat. Dit zou ook de vervaardiging 30 van dunnere vellen toelaten.

Het samengestelde vel wordt vervolgens tweemaal door een droogoven geleid, die op 121°C wordt gehouden.

Monsters van het vel worden onderzocht op zoutgraad onder toepassing van een pH-meter en gebleken is dat deze 35 binnen het traject van 110 ± 10 % ligt. Verschillende monsters worden uit het vel genomen en gewaardeerd op opzwellings door de monsters in een oplossing van 1 % NaCl te plaatsen tot het gewicht daarvan het evenwicht bereikt. Elk monster wordt vervolgens geplaatst onder een gewicht voor 40 het aanbrengen van een druk van 10,4 kPa om de druk te si-

muleren, die kan worden uitgeoefend door een kind, dat een lui-
 5 der draagt. De natte opname voor verschillende monsters
 wordt vervolgens bepaald en het gemiddelde gewicht van de
 natte monsters blijkt 8,45 maal het droge gewicht van de
 monsters te zijn. De gemiddelde pH van de monsters is onge-
 veer 8,7.

Ook wordt bepaald, dat het water verdampt na neutrali-
 satie in het traject van 2,6 tot 3,0 kg/kg droog produkt
 is, hetgeen binnen het traject van het gebruikelijke papier
 10 is. Een additionele hoeveelheid van 1 - 2 kg/kg water wordt
 verwijderd tijdens de oorspronkelijke papiervervaardigings-
 trap, hetgeen de totale hoeveelheid water verdampt bij de
 werkwijze brengt tussen 3,7 en 5 kg/kg papierprodukt.

Tabel A

Proef no.	Zoutgraad (%)	Monstergewicht natte vel/ monstergewicht droge vel
1	80	3,14
2	90	3,40
3	100	3,67
4	110	3,93
5	120	4,20
6	130	4,47
7	140	4,73
8	150	5,00

Tabel B

Proef no.	Ver- blijf- tijd in bad (sec.)	Oor- spronke- lijk droog gewicht monster 10x23 cm (g)	Nat ge- wicht na neu- trali- satie	Ver- hou- ding nat ge- wicht : droog ge- wicht	Ver- hou- ding base opl. opname: droog gewicht	Zout- graad (%)	Beta- meter afle- zing
1	0	lucht	gedroogd	vel		0	699
2	1	3,51	12,06	3,43/1,0	2,43/1,0	90	254
3	2	3,57	12,52	3,51/1,0	2,51/1,0	94,1	267
4	4	3,59	15,54	4,22/1,0	3,22/1,0	120	238
5	6	3,61	16,59	4,70/1,0	3,70/1,0	140	162

Voorbeeld II

15 Verschillende monsters van de niet-geneutraliseerde
 samengestelde vellen toegepast in voorbeeld I worden bij
 deze uitvoering geneutraliseerd door ze afzonderlijk te

8005984

dompelen in elk van deze oplossingen, die respectievelijk 1,5, 2,0 en 3,0 % NaOH bevatten. Gebleken is, dat het een onderdompeling van 7 seconden duurt in de 2-procents waterige alkalische oplossing om een verzoutingsgraad van 120 % te krijgen. Een kurkdroog papier vereist 8,5 seconden om dezelfde zoutgraad te bereiken. Wanneer de 1,5 procent oplossing van NaOH in water wordt toegepast, blijkt, dat de base noodzakelijk voor het bereiken van de zoutgraad van 120 % niet binnen 20 seconden geabsorbeerd kon worden.

Wanneer een 3-procents oplossing van NaOH in water wordt toegepast is de verblijftijd in het bad, die voldoende is voor het bereiken van een zoutgraad van 120 % ongeveer 2 - 3 seconden. De verblijftijd is te kort en te moeilijk nauwkeurig te controleren. Vergeling van het papier is eveneens een probleem bij deze concentratie.

Dit voorbeeld licht het effect toe van het regelen van de base-concentratie en het effect van complete droging in plaats van partiële droging.

Voorbeeld III

Vellen van 12,5 x 20 cm van niet-geneutraliseerde samengestelde vellen vervaardigd volgens voorbeeld I worden gedompeld in een 2-procents oplossing van NaOH in water. De verblijftijd van elk vel in de oplossing wordt gevarieerd zoals aangegeven in tabel C. De monsters worden aan de lucht gedroogd behalve proef 6, die gedroogd wordt bij een temperatuur van 80 - 90°C gedurende 30 minuten. De voor elk monster bereikte zoutgraad wordt bepaald uit de hoeveelheid base-opname en de resultaten zijn eveneens in tabel C samengevat. De zwelgraad van elk monster wordt bepaald volgens voorbeeld I onder een toegepaste druk van 10,4 kPa. De pH van verschillende monsters wordt eveneens bepaald. De proportionele bijdrage van de polymeercomponent van het vel aan de totale sorptie-grad door het geneutraliseerde vel uitgedrukt als een veelvoud van het droge gewicht van het vel is eveneens in tabel C aangegeven. Opgemerkt wordt, dat de polymeer-bijdrage van de proeven 3 en 5 groter is dan gewoonlijk waargenomen voor het polymeer alleen, die in het traject van 18 - 20x ligt. Dit wordt verondersteld te kunnen worden toegeschreven aan oppervlakte-sorptie en capillaire effecten in het vel.

Tabel C

Proef no.	Verblijf- tijd, (sec.)	Zout- graad (%)	Gewicht nat- te opname/ droog gewicht monster	Polymeer bijdrage (1)	pH
1		79%	5,6x	12,9x	n.b.
2	2	82%	6,3:1	15,1x	n.b.
3	4	100%	8,9:1	22,9x	n.b.
4	6	106%	8,5:1	21,8x	7,3
5	8	114%	n.b.	24,8x	n.b.
6	10	113%	9,5:1	n.b.	8,0
7	15	136%	8,7:1	22,4x	9,7
8	20	148%	8,6:1	22,1x	9,1

n.b. = niet bepaald

(1) De polymeer-bijdrage drukt de fractionele bijdrage uit van de polymeercomponent aan de totale absorptie van het vel gebaseerd op de bepaling dat een vel, dat geen polymeercomponent bevat, 2,0 maal zijn eigen gewicht zal absorberen. De polymeer-bijdrage wordt bepaald uit de volgende vergelijking:

$$(2,0)(0,67) + (0,329)(p.b.) = (\text{gewicht natte opname/droog gewicht monster})$$

10 waarin p.b. de polymeer-bijdrage is. De polymeer-bijdrage geeft het veelvoud aan, waarmee het polymeercomponent-gewicht toegenomen is door de sorptie van water uit de behandelingsoplossing.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze ter bereiding van een water sorberend produkt, m e t h e t k e n m e r k, dat men

(1) een water bevattende suspensie vormt, die een suspensie van een polymeercomponent en een vezelachtige component in water bevat, waarbij de polymeercomponent het reactieprodukt omvat van:

- (a) ongeveer 15 tot ongeveer 50 gew.% van een ethenisch onverzadigd carbonzuur,
- 10 (b) ongeveer 49,07 tot ongeveer 82 gew.% van een alkylacrylaat, waarbij de alkylgroep 1 tot 6 koolstofatomen bevat, en
- (c) ongeveer 0,03 tot ongeveer 3,0 gew.% van een verknopingsmiddel, welk reactieprodukt carbonzuurgroepen daarin aanwezig bevat, die bij omzetting tot hun zoutvorm het vermogen aan de polymeercomponent verlenen water te sorberen bij contact daarmee,

en waarbij de vezelachtige component ten minste 50 % cel-
20 lulosemateriaal bevat en de gewichtsverhouding van de polymeercomponent tot de vezelachtige component geregeld wordt van ongeveer 90 : 10 tot ongeveer 5 : 95,

(2) een samengesteld produkt vormt uit de suspensie,
(3) het samengestelde produkt partieel droogt ter vermindering van het vochtgehalte daarvan ^{tot} tussen ongeveer 3 en ongeveer 25 gew.%, betrokken op het gewicht daarvan,

(4) het partieel gedroogde samengestelde produkt in aanraking brengt met een hoeveelheid van een water bevattende oplossing van een base, die voldoende is om een zoutgraad van de polymeercomponent van het samengestelde produkt te bereiken van ongeveer 100 tot 120 % en daarbij de daarop aanwezige carbonzuurgroepen te neutraliseren en op een voldoende wijze om te voorkomen dat de gewichtsverhouding van het droge geneutraliseerde samengestelde produkt tot het daarin gesorbeerde water 1 : 10 overschrijdt, en

35 (5) het geneutraliseerde samengestelde produkt droogt ter vermindering van het vochtgehalte daarvan tot niet meer dan ongeveer 25 gew.%.
40

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat (1) de polymeercomponent het reactiepro-

dukt is van ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% van ten minste een ethenisch onverzadigd carbonzuur zoals methacrylzuur of acrylzuur, ongeveer 59,02 tot ongeveer 78 gew.% van ten minste een alkylacrylaat zoals methylacrylaat, ethylacrylaat en n-butylacrylaat, en ongeveer 0,08 tot ongeveer 2 gew.% van ten minste een verknopingsmiddel zoals een diacrylaatglycolester, een dimethacrylaatglycolester, een diacrylaatpolyetherglycol, een dimethacrylaattetherglycolester, een allylester van polymeriseerbare onverzadigde carbonzuren, een di- en trivinyln aromatische verbinding, een di- en triallylester van di- en tribasische zuren en een acrylaat en methacrylaattpolyolester, en (2) de vezelachtige component ten minste 50 gew.% cellulosevezels bevat en de rest eventueel bestaat uit ten minste een andere natuurlijke of synthetische vezel.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men een gewichtsverhouding polymeercomponent tot vezelachtige component in de suspensie toepast tussen ongeveer 65 : 35 en ongeveer 15 : 85.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men als samengesteld produkt ten minste een samengesteld vel toepast.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de zoutgraad regelt van ongeveer 110 tot ongeveer 120 % en de gewichtsverhouding van het droge geneutraliseerde samengestelde produkt tot het onmiddellijk na neutralisatie daarin gesorbeerde water regelt van ongeveer 1 : 0,5 tot ongeveer 1 : 5,0.

6. Werkwijze ter vervaardiging van een samengesteld vel met water sorberende eigenschappen, met het kenmerk, dat men

(1) een suspensie afzet, die een suspensie van een polymeercomponent en een vezelachtige component in water bevat op een vloeibare permeabele drager voor het vormen van een nat gelegd vlies, waarbij de polymeercomponent het reactieprodukt omvat van:

(a) ongeveer 15 tot ongeveer 50 gew.% van een ethenisch onverzadigd carbonzuur,

(b) ongeveer 49,07 tot ongeveer 82 gew.% van een alkylacrylaat, waarin de alkylgroep 1 tot 6 koolstof-

atomen bevat, en

- (c) ongeveer 0,03 tot ongeveer 3,0 gew.% van een verknopingsmiddel, welk reactieprodukt daarop aanwezige carbonzurgroepen bevat, die bij omzetting tot hun zoutvorm het vermogen aan de polymeercomponent verlenen water te sorberen bij contact daarmee,

en waarbij de vezelachtige component ten minste 50 gew.% cellulosevezels bevat en de gewichtsverhouding van de polymeercomponent tot de vezelachtige component wordt geregeld tussen ongeveer 90 : 10 en ongeveer 5 : 95,

(2) het nat gelegde vlies leidt door een droogzone, waarin het vochtgehalte verminderd wordt ^{tot} tussen ongeveer 3 en ongeveer 25 gew.% daarvan,

(3) het nat gelegde vlies leidt door een neutralisatiezone, waarin het in aanraking wordt gebracht met een waterige alkalische oplossing, die een base in een voldoende hoeveelheid bevat om een zoutgraad van de polymeercomponent te bereiken van ongeveer 100 tot ongeveer 120 % en daarbij de daarop aanwezige carbonzurgroepen te neutraliseren, waardoor de polymeercomponent opzwelt en in dikte toeneemt door de sorptie van water,

(4) de dikte van het geneutraliseerde nat gelegde vlies aftast wanneer het de neutralisatiezone verlaat,

(5) de transportsnelheid van het nat gelegde vlies door de neutralisatiezone regelt in reactie op de afgetaste dikte van het natgelegde vlies op een voldoende wijze om te voorkomen dat de gewichtsverhouding van het droge geneutraliseerde nat gelegde vlies tot het daarin gesorbeerde water na verlaten van de reactiezone 1 : 10 overschrijdt, (6) het geneutraliseerde nat gelegde vlies leidt door een droogzone, waarin het vochtgehalte daarvan geregeld wordt tot niet meer dan ongeveer 25 gew.%.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat (1) de polymeercomponent het reactieprodukt is van ongeveer 20 tot ongeveer 40 gew.% van ten minste een ethenisch onverzadigd carbonzuur zoals methacrylzuur en acrylzuur, ongeveer 59,02 tot ongeveer 78 gew.% van ten minste een alkylacrylaat zoals methylacrylaat, ethylacrylaat en n-butylacrylaat, en ongeveer 0,08 tot on-

geveer 2 gew.% van ten minste een verknopingsmiddel zoals een diacrylaatglycolester, een dimethacrylaatglycolester, een diacrylaatpolyetherglycol, een dimethacrylaatetherglycolester, een allylester van een polymeriseerbaar onverzadigd carbonzuur, een di- en tri-vinyl aromatische verbinding, een di- en triallylester van di- en tribasische zuren, een acrylaat en methacrylaat polyolester en (2) de vezelachtige component ten minste 50 gew.% cellulosevezels bevat en de rest eventueel bestaat uit ten minste een andere natuurlijke of synthetische vezel.

8. Werkwijze volgens conclusie 6, met het k e n m e r k, dat men de zoutgraad regelt op ongeveer 110 tot ongeveer 120 % en de gewichtsverhouding van het droge geneutraliseerde samengestelde produkt tot het onmiddellijk na neutralisatie daarin gesorbeerde water regelt op ongeveer 1 : 0,5 tot ongeveer 1 : 5,0.

9. Werkwijze volgens conclusie 6, met het k e n m e r k, dat men de gewichtsverhouding van de polymercomponent tot de vezelachtige component in de suspensie regelt op ongeveer 65 : 35 tot ongeveer 15 : 85.

* * * * *