

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143716 B



- (21) Ansøgning nr. 16/75 (51) Int.Cl.³ D 21 H 5/20
(22) Indleveringsdag 6. jan. 1975
(24) Løbedag 6. jan. 1975
(41) Alm. tilgængelig 12. jul. 1975
(44) Fremlagt 28. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 11. jan. 1974, 19329/74, IT
- (71) Ansøger MONTEDISON S.P.A., Milano, IT.
- (72) Opfinder Luciano Baldi, IT; Emilio Martini, IT.
- (74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.
-
- (54) Fremgangsmåde til at gøre fibre af polyalkeniske materialer dispergerbare i vand.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til at gøre fibre af polyalkeniske materialer dispergerbare i vand, af den i indledningen til krav 1 angivne art. Opfindelsen muliggør således en forbedring af anvendelsesegenskaberne af de polyalkeniske fibre ved fremstilling af vandig pulp til syntetisk og semisyntetisk papir.

Som bekendt er det muligt på basis af polyalkeniske materialer, især polyethylen og polypropylen, at fremstille mikrofibre eller fibre med morfologiske egenskaber, der temmeligt meget ligner de morfologiske egenskaber af cellulosefibre, og som derfor kan anvendes til fuldstændigt eller delvist at erstatte disse sidste ved papirfremstillingen. I almindelighed har sådanne fibre, der er

kendt som fibriller eller fibrider, en længde mellem 1 og 50 mm, en gennemsnitlig diameter, der ligger mellem 1 og $400\ \mu$, og et specifikt overfladeareal, der er større end $1\ \text{m}^2/\text{g}$.

En fremgangsmåde til fremstilling af fibre af polyalkenisk materiale samt semisyntetisk papir ved anvendelse af sådanne fibriller er beskrevet i italiensk patent nr. 947.919. I henhold til en sådan proces ekstruderer man en opløsning af den alkenpolymere ved en temperatur over kogetemperaturen af opløsningsmidlet under normale betingelser, og under det autogene tryk, eller ved tryk, der er større end det autogene tryk, ind i en zone af lavere tryk, og den rammes derpå i en i det mindste expanderet tilstand af en stråle af et fluidum, der bevæger sig med stor hastighed, og som foreligger ved en temperatur, der er lavere end temperaturen af opløsningen, og den danner en vinkel med opløsningens ekstruderingsretning.

Andre metoder til opnåelse af fibriller eller fibrider af syntetiske polymere, der er velegnet enten til erstatning af cellulosefibre ved fremstillingen af papir eller til fremstilling af papir eller papirlignende produkter, er beskrevet i USA patent nr. 2.999.788 og 3.402.231, i britisk patent nr. 1.262.531 og i de tyske offentliggørelsskrifter DT-OS nr. 1,951,576,5 og DT-OS nr. 1.290.040.

Muligheden for at opnå semisyntetisk papir af denne type, som besidder tilstrækkelig homogenitet og sammenhængsevne, under anvendelse af konventionelt udstyr og teknik er betinget af, at den syntetiske fiberfraktion kan meddeles en opførsel i vand, der i høj grad ligner opførslen af cellulosefibre i vand.

Disse sidste dispergeres omgående på perfekt homogen måde på grund af deres morfologi og kemiske natur. Frembringelse af denne opførsel i forbindelse med vandfrastødende materialer, såsom polyalkener, er ikke let og kræver indføringen af et vist antal hydrofile grupper i overfladen af fibrillerne.

Med henblik på at løse dette problem kan man følge forskellige metoder, nemlig enten en overflademodifikation af fibrillerne ved kemisk behandling, grundig blanding af den oprindelige polyalken med overfladeaktive stoffer eller med polymere, der indeholder hydrofile grupper, eller ved overfladeovertrækning af de forud til-

dannede fibriller med hydrofile polymere.

Denne sidst angivne metode viste sig at være den mest velegnede hvad angår mulighederne for den praktiske udøvelse; den er baseret på den kendsgerning, at de vandige opløsninger af hydrofile polymere altid har en i det mindste delvist kolloid natur, hvorfor et vist antal af sådanne polymere i det tilfælde, at man frembringer kontakt med materiale med en stor specifik overflade, såsom fibrillerne, fixerer sig på disse fibriller på grund af adsorptionsfænomener og bevirker, at de dispergeres i det vandige medium.

Adsorptionsprocessen skal for at kunne anvendes på passende måde i industriel målestok finde sted i løbet af tilstrækkelig kort tid.

Polymere, der er velegnet til denne metode, er i henhold til det, der er beskrevet i tysk offentliggørelsskrift nr. 2.208.555 aminforstoffer, polyethylen-iminer, polyvinylpyrrolidon og polyamider modificeret med epichlorohydrin, samt i henhold til belgisk patent nr. 787.060, polyvinylalkohol.

I henhold til sådanne patenter arbejder man i det væsentlige ved at dispergere fibre i et vandigt medium, der indeholder overtræksmidlet og eventuelt opløsningsmidler og/eller bindemidler af forskellige typer, og ved at konvertere suspensionen til papirark under anvendelse af konventionel teknologi. I henhold til det angivne belgiske patent kan den vandige fibersuspension også koncentreres af transportårsager og dispergeres igen under papirfremstillingen.

Det har nu overraskende vist sig, at det er muligt at opnå en højere adsorptionskinetik og at opnå fixering af en større mængde hydrofilt materiale, hidrørende fra vandige opløsninger, på de polyalkeniske fibre (hvilket som følge deraf forøger dispersions-hastigheden af de polyalkeniske fibre), ved som hydrofile overtræksmaterialer at anvende de produkter, der fremkommer ved kondensation af polyvinylalkohol med specielle alifatiske aldehyder.

Der er således opfindelsens formål at angive en fremgangsmåde af den i indledningen til krav 1 angivne art, hvorved man opnår større absorptionshastigheder og højere overtrækskoncentrationer af de hydrofile polymere end ved kendte fremgangsmåder af denne art.

Frengangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Kondensationsprodukterne af polyvinylalkohol med alifatiske aldehyder, der anvendes i henhold til opfindelsen, er almindeligt kendte, f.eks. fra fransk patent nr. 850.891, og de er grundigt beskrevet af F. Kainer i dennes værk "Polyvinylalkohole", publiceret af F. Enke - Stuttgart - 1949, side 63-80.

I henhold til en af de kendte frengangsmåder omsættes polyvinylalkohol i nogle timer med en aldehydmængde, der ligger mellem 1 og 10 vægt-% i forhold til polyvinylalkohol, ved temperaturer, der fortrinsvis er lavere end 50°C, i methyl- eller ethylalkohol, og derpå separerer man ved centrifugering det faste kondensationsprodukt, der er dannet, fra reaktionsblandingen.

Med henblik på opfyldelsen af opfindelsens formål er det muligt at udnytte kondensaterne af polyvinylalkohol med formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, butyraldehyd, aldol eller blandinger af disse.

Især har kondensationsprodukterne af polyvinylalkohol og propion- og butyraldehyd vist sig at være fordelagtige.

De polyalkeniske fibre kan overtrækkes ved at dyppe dem i en vandig opløsning af et kondensat polyvinylalkohol/aldehyd i en koncentration af 0.01 - 0.1 vægt-%, med en temperatur, der ikke er højere end 100°C, idet blandingen holdes under omrøring.

Under sådanne betingelser kan den opholdstid af fibrene i opløsningen, som kræves til opnåelse af et passende overtræk og en hurtig dispergering i det vandige medium, variere fra 5 til 30 minutter.

Den således fremkomne suspension af fibre kan anvendes som sådan til fremstilling af pulp til semisyntetisk papir, ved tilsætning af cellulosefibre, men mere fordelagtigt ved filtrering og partiel tørring til fremstilling af polyalkeniske fiberplader, der kan opbevares og transporteres, skønt de er umiddelbart dispergerbare i vand på det tidspunkt, hvor de skal anvendes i papirmøller.

I de følgende eksempler anvender man fibriller af alkeniske polymere,

der - som beskrevet i det følgende - er fremstillet i henhold til den teknologi, der er illustreret i italiensk patent nr. 947.919.

Fremstilling af polypropylen-fibriller

Til en 50 l autoklav, der er forsynet med opvarmningskammer og omrører, blev der tilført 2,3 kg polypropylen (massefylde = 0,91; smelteindex = 10; smeltepunkt = 170°C, isotakticitetsindex = 94) sammen med 30 l n-pentan. Blandingen blev opvarmet, til man opnåede en opløsning af den polymere i n-pentanet, under følgende betingelser:

- temperatur = 170°C
- tryk = 20 kg/cm²

Under sådanne betingelser blev opløsningen udstødt i atmosfæren gennem en cirkulær dyse med en diameter på 2 mm, og den blev bragt til at kollideres i en afstand af ca. 1 mm fra udgangen af dysen med en tør, mættet dampstråle, der kommer ud fra en dyse med en diameter på 4 mm, og som er anordnet i en stor vinkel i forhold til udstødningsretningen af den polymere opløsning og med en dynamisk hastighed på ca. 470 m/sekund.

Der fremkom et fibrøst produkt, der under et optisk mikroskop viste sig at bestå af individuelle fibriller, der havde en længde mellem 4 og 5 mm og en tilsyneladende (gennemsnitlig) diameter på ca. 10 μ, hvorved overfladearealet deraf (den specifikke overflade) er 5 m²/g.

Fremstilling af polyethylen-fibriller

Under anvendelse af det samme apparat som beskrevet i det foregående fremstillede man fibriller ved at gå ud fra en opløsning af 3 kg polyethylen (smelteindex = 5, smeltepunkt = 135°C, massefylde = 0,95) i 35 l n-hexan, der blev holdt under følgende betingelser:

- temperatur = 180°C
- tryk = 9 kg/cm²,

idet man som skæremedium anvender tør, mættet damp under de samme betingelser og i henhold til de samme forholdsregler som beskrevet i forbindelse med fremstillingen af fibrillerne af polypro-

pylen.

Herved fremkom der fibriller af polyethylen, der havde en længde, der lå i intervallet mellem 3 og 5 mm, en tilsyneladende diameter på ca. 10μ og et overfladeareal på $7\text{ m}^2/\text{g}$.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ikke begrænset til behandlingen af fibrillerne eller mikrofibrene fremstillet i overensstemmelse med den i italiensk patent nr. 947.919 beskrevne teknologi, men den kan tages i anvendelse i forbindelse med alle de fibrøse produkter, der er baseret på alkeniske polymere, uanset hvordan de er fremkommet, som er velegnet til helt eller delvist at erstatte cellulosefibrene ved fremstilling af papir.

EKSEMPEL 1

10 g polyvinylalkohol, der har en hydrolysegrad på 98 - 100 og en Höppler-viskositet ved 20°C i en 4% vandig opløsning på 22 - 28 cP, blandes med 70 g methylalkohol, og den resulterende blanding gøres sur med 0,2 g koncentreret svovlsyre. 0,5 g butyraldehyd tilsættes derpå, og hele blandingen omsættes under omrøring i ca. 2 timer ved en temperatur på ca. 40°C .

På denne måde fremkommer der et kondensat af polyvinylalkohol/butyraldehyd, der separeres fra reaktionsblandingen ved centrifugering.

Ved analyse viser det sig, at det indeholder 4,5 aldehydrester per 100 vinylmonomere enheder.

0,59 g af et sådant kondensat opløses i 2,5 l vand (koncentration = 236 ppm), og opløsningens temperatur indstilles på en værdi af 90°C .

Under omrøring tilsætter man til denne opløsning 50 g af polypropylenfibrillerne, der er fremstillet i henhold til den ovenfor beskrevne proces. Efter 15 minutters forløb udvindes fibrillerne ved filtrering, og mængden af residualt kondensat bestemmes på moderludsvæskerne ved den fremgangsmåde, der er foreslået af W.T. Brown et al i Am. Dyestuff. Rep., Sept. 1967, 36. Den fundne værdi er rapporteret i den opsummerende tabel I, sammen med de beregnede procentiske værdier af retention (% af fixeret kondensat/konden-

sat, der foreligger i forvejen i badet) og af den mængde af kondensat, der er fixeret på fibrene.

EKSEMPEL 2

Man fremstiller et kondensat, der består af polyvinylalkohol og propionaldehyd med et indhold af 6 aldehydresten per 100 vinylmonomere enheder, ved at arbejde i overensstemmelse med de samme forholdsregler som i eks. 1 med henblik på opnåelse af butyraldehydderivatet, og ved med henblik på dette formål i reaktionen at anvende 0,4 g propionaldehyd for hver 10 g polyvinylalkohol.

Ved at gøre brug af forholdsregler, der er analoge med de i eks. 1 angivne og ved at anvende en vandig opløsning, der indeholder 208 ppm af kondensationsproduktet af propionaldehydderivatet gennemfører man overtrækningen af 50 g af de fibriller af polyethylen, der er fremstillet i henhold til den ovenfor angivne proces. De relevante resultater er rapporteret i tabel I.

EKSEMPEL 3

50 g af polyethylen-fibrillerne bliver overtrukket ved at arbejde under de betingelser og i overensstemmelse med de forholdsregler, der er analoge med de i eks. 1 angivne, men under anvendelse af et vandigt bad, der indeholder 390 ppm af det samme kondensat polyvinylalkohol/butyraldehyd. De opnåede resultater er rapporteret i den opsummerende tabel I.

EKSEMPEL 4

50 g af polyethylenfibrillerne bliver overtrukket ved at arbejde under sådanne betingelser og i overensstemmelse med forholdsregler, der er analoge med de i eks. 1 angivne, men under anvendelse af en vandig opløsning, der indeholder 240 ppm af et kondensat polyvinylalkohol/butyraldehyd, der i makromolekylet indeholder 4,2 aldehydresten per 100 vinylmonomere enheder.

De opnåede resultater er rapporteret i den opsummerende tabel I.

EKSEMPEL 5 (Sammenligningseksempel)

0,55 g af en polyvinylalkohol, der har en hydrolysegrad på 98-100

og en Höppler viskositet (målt i en 4% vandig opløsning ved 20°C)= 22-28 cP, opløses i 2,5 l vand.

Opløsningen, der således indeholder 220 ppm polyvinylalkohol, opvarmes til 90°C, og under omrøring tilsætter man dertil 50 g af de polyethylenfibriller, der er fremkommet i henhold til den i det foregående beskrevne proces. Efter 15 minutters forløb udvindes fibrillerne ved filtrering. Resultaterne er rapporteret i tabel I.

EKSEMPEL 6 (Sammenligningseksempel)

Man arbejder som i eks. 5, men man gør brug af en vandig opløsning, der indeholder 400 ppm polyvinylalkohol. Resultaterne er vist i tabel I.

EKSEMPEL 7 (Sammenligningseksempel)

Man arbejder som i eks. 5, men under anvendelse af 0,59 g polyvinylalkohol som sådan (med en hydrolysegrad på 86-89 og en Höppler viskositet i en 4% vandig opløsning ved 20°C på 22-28 cP) i 2,5 l vand (koncentration = 236 ppm). Resultaterne er vist i tabel I.

TABEL I

	Eksempler						
	1	2	3	4	5	6	7
Badtemperatur (°C)	90	90	90	90	90	90	90
Tid, som kræves til fiberbehandlingen (min.)	15	15	15	15	15	15	15
Initial koncentration af modifikationsmidlet i badet (ppm)	236	208	390	240	220	400	236
Sluttelig koncentration af modifikationsmidlet i badet (ppm)	110	67	215	77	180	363	142
Retention (%)	53,4	67,8	44,9	68	18,2	9,3	39,9
Fixeret modifikationsmiddel per 100 g fibre (g)	0,62	0,66	0,90	0,81	0,19	0,18	0,47

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til at gøre fibre af polyalkeniske materialer dispergerbare i vand, ved hvilken fibrene overtrækkes med en hydrofil polymer ved behandling med en vandig opløsning af den polymere, k e n d e t e g n e t ved, at man som hydrofil polymer anvender kondensationsprodukter af polyvinylalkohol med alifatiske aldehyder, der indeholder 1 - 6 carbonatomer, idet kondensationsprodukterne i deres makromolekyler har 2 - 8 aldehydresten per 100 vinylmonomere enheder.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kondensationsprodukterne i deres makromolekyler indeholder 4 - 6 aldehydresten per 100 vinylmonomere enheder.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at de hydrofile polymere er kondensationsprodukterne af polyvinylalkohol og propionaldehyd.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at de hydrofile polymere er kondensationsprodukterne af polyvinylalkohol og butyraldehyd.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 3117/74 (patent nr. 133793).