

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 125192

Int. Cl. D 21 c 9/00 Kl. 55b-5/01

Patentsøknad nr. 165.806 Inngitt 30.11.1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 31.7.1972

Prioritet begjært fra: 1.12.1965 Sverige,
nr. 15579/65

Mo och Domsjö Aktiebolag,
Örnsköldsvik, Sverige.

Oppfinnere: Ingemar Liss-Albin Croon, S.Aspgatan 1 og
Nils Verner Blomquist, Valhallavägen 51,
begge: Örnsköldsvik, Sverige.

Fullmektig: Mag.scient Knud-Henry Lund

Fremgangsmåte til fremstilling av papir- eller
viskosemasse med forbedret adsorbsjonsevne, mykhet
og alkaliresistens.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til
fremstilling av papir- og viskosemasse med forbedret adsorbsjonsevne,
mykhet og alkaliresistens.

Selv om papir- og viskosemasser og derav fremstilt papir
eller andre ferdigprodukter som er beregnet for adsorberende formål
og fremstilt i cellulosefabrikker, slik som papirlommetørkler, cellu-
losewatt, bleier, duker, servietter, forbindingsmaterialer, damebind
osv., har en betraktelig evne til å adsorbere væsker slik som vann,
kroppsvæsker, plastoppløsninger osv., foreligger det i forbindelse med
disse produkter et behov for en øket adsorbsjonsevne samt forbedret
mykhet og alkaliresistens. Forbedrede egenskaper i denne forbindelse

Kfr. kl. 55f-12

125192

skal imidlertid ikke medføre at produktene blir så dyre at de ikke kan selges.

Det er tidligere kjent at man kan modifisere cellulosefibrers egenskaper ved å behandle ferdigprodukter baserte på cellulosefibrer f.eks. bomullscellulose med et kryssbindemiddel som reagerer med cellulosemolekylene og danner kryssbindinger mellom disse. Det er videre kjent, f.eks. fra tysk patent nr. 1 184 201, at man ved å behandle papirmasse med kryssbindemiddel i sterk alkalisk oppløsning før malingen og papirfremstillingen, kan oppnå et papir med forbedret porøsitet og adsorpsjonsevne. Sistnevnte metode er imidlertid forenet med betydelige ulemper i form av store materialtap og høye fremstillingsomkostninger, av hvilken grunn den ikke er gjennomførbart i praksis ved fremstilling av papir- eller viskosemasse av ved. Formålet med foreliggende oppfinnelse er å eliminere ulempene med tidligere kjente metoder og på en enkel og økonomisk fordelaktig måte å tilveiebringe nye papir- eller viskosemasser med forbedret adsorpsjonsevne, mykhet og alkaliresistens, hvilke masser enten kan anvendes for seg i uforedlet tilstand f.eks. slik som adsorberende materiale i forbindingsmateriale, bleier, damebind, dentale og kirurgiske adsorpsjonsmaterialer eller de kan bearbeides videre til ferdige papirmaterialer av den type der høy adsorpsjonsevne og alkaliresistens er av stor betydning, f.eks. filterpapir og laminatpapir samt forskjellige tissueprodukter slik som servietter, husholdningspapir, duker, lommestørklær, m.m.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av papir- eller viskosemasse med forbedret adsorpsjonsevne, mykhet og alkaliresistens av trecellulose, hvorved massen behandles med alkali og et kryssbindemiddel fra gruppen polyhalogenider, polyepoksyder og epoksyhalogenider, fortrinnsvis epiklorhydrin, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at kryssbindemidlet og den alkaliske oppløsning som har en konsentrasjon på høyest 2.1 vektprosent alkali, tilsettes samtidig til massen ved en temperatur ved hvilken kryssbinding av cellulose finner sted, og at reaksjonen fortsettes i så lang tid at resistensen mot en 18 %-ig natriumhydroksydoppløsning ved 20°C målt ifølge SCAN-C 2:61 (Papper och Trä 43 (1961):4, side 301 - 312), vanlig betegnet med R 18, forhøyes 1 - 16 %, hvorpå massen nøytraliseres og vaskes.

Som utgangsmateriale kan man ved fremgangsmåten ifølge

125192

oppfinnelsen anvendes en masse som er oppsluttet med vanlige kjemikalier slik som f.eks. sulfatmasse og sulfittmasse av papir- eller viskosetypen. Massen kan være ubleket eller bleket. Egnede viskosemasser har vanligvis en sammensetning som tilsvarer 88 - 100 % cellulose, 11 - 0 % hemicellulose og 1 - 0 % harpiks og øvrige bestanddeler. Egnede papirmasser har vanligvis sammensetningen 80 - 88 % cellulose, 18 - 15 % hemicellulose og 2 - 0 % harpiks og øvrige bestanddeler. Et vilkår er imidlertid at massen skal være fremstilt av tre-cellulose, slik som f.eks. tre fra furu, gran, bjerk, asp, poppel, bøk, jucalyptus, osv. Masser basert på annet utgangsmateriale, f.eks. bomullslinters kan ikke behandles ifølge oppfinnelsen blant annet på grunn av den dårlige reaksjonsevnen med kryssbindemiddel av den typen som anvendes i forbindelse med oppfinnelsen.

De ifølge oppfinnelsen benyttede kryssbindemidler utgjøres av polyfunksjonelle stoffer fra gruppen polyhalogenider, polyepoksyder og epoksyhalogenider, som under kryssbindingsreaksjonen med cellulose krever en alkalisk katalysator. Med polyfunksjonelle menes her at de aktuelle stoffene skal ha minst to funksjonelle grupper som kan reagere med cellulosen under dannelsen av kryssbindinger mellom hver fiber. Her menes således ikke kryssbindemidler, som gir kryssbindinger mellom cellulosemolekyler i forskjellige fibrer. Ved hjelp av den ifølge oppfinnelsen tilveiebragte kryssbindingen fikseres cellulosekjedene i sine stillinger i fiberen slik at glidninger kjede mot kjede forhindres, samtidig som hemicellulosemolekylene svellende innvirkning på fibre minsker. Egnede polyhalogenider for anvendelse ifølge oppfinnelsen er f.eks. organiske dihalogenider slik som dikloracetone, dibromacetone, 1,3-diklorpropan, 1,3-dibrompropan, 1,3-dijodpropan, 1,3-difluorpropan, 1,4-diklorbutan, 1,4-dibrombutan, 1,4-dijodbutan, 1,4-difluorbutan, 1,3-diklorpropanon-2, 1,3-dibrompropanon-2, 1,3-dijodpropanon-2, 1,3-difluorpropanon-2, 1,4-diklorbutandion-2,3, 1,4-dibrombutandion-2,3, 1,4-dijodbutandion-2,3, 1,4-difluorbutandion-2,3, 1,5-diklorpentandion-2,4, 1,5-dibrompentandion-2,4, 1,5-dijodpentandion-2,4, 1,5-difluorpentandion-2,4, 1,3-diklorpropanol-2, 1,3-dibrompropanol-2, 1,3-dijodpropanol-2, 1,3-difluorpropanol-2, 1,4-diklorbutandiol-2,3, 1,4-dibrombutandiol-2,3, 1,4-dijodbutandiol-2,3, 1,4-difluorbutandiol-2,3, 1,5-diklorpentandiol-2,4, 1,5-dibrompentandiol-2,4, 1,5-dijodpentandiol-2,4 og 1,5-difluorpentandiol-2,4, m.m.

Egnede polyepoksyder for anvendelse ifølge oppfinnelsen

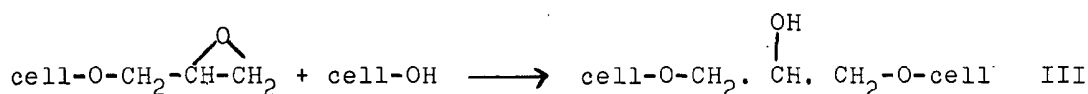
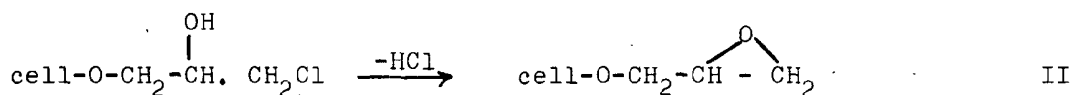
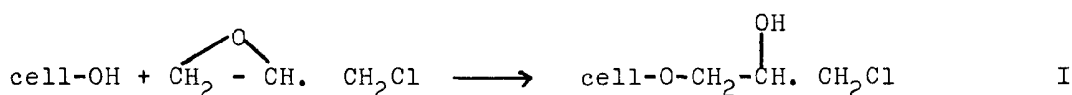
125192

er f.eks. butandiendioksyd, vinylcykloheksendioksyd, osv.

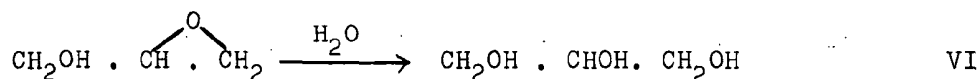
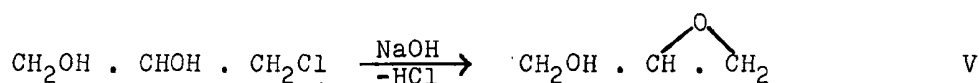
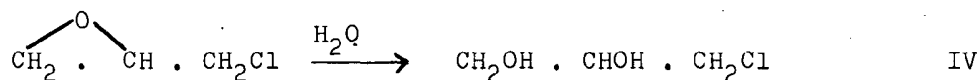
Egnede epoksyhalogenider for anvendelse ifølge oppfinnelsen er f.eks. epiklorhydrin, epibromhydrin, epifluorhydrin, epijodhydrin. Også visse andre kryssbindemidler for cellulose, som krever basisk katalysator, kan benyttes ifølge foreliggende oppfinnelse, f. eks. divinylbenzen, divinylsulfon, etylenimin og derivater derav, osv.

Med "alkali" i forbindelse med det ovenfor nevnte menes alkaliske katalysatorer for kryssbindingsreaksjonen. Egnede slike er alkalimetallhydroksyder, kalsiumhydroksyd og ammoniak. Også aminer og kvartære ammoniumbaser slik som f.eks. metylamin, etylamin, isopropylamin, dimetylamin, trimetylamin, dimetylbenzylamin, og tetrabutylammoniumhydroksyd kan brukes som alkaliske katalysatorer ifølge oppfinnelsen, skjønt den katalyserende effekt til disse stoffene i mange tilfeller er lavere blant annet på grunn av reaksjon med kryssbindemidlet og fordi prisen er så høy. Spesielt fordelaktig er det å bruke natriumhydroksyd, som jo finnes tilgjengelig ved de fleste cellulosefabrikker.

Kryssbindingsreaksjonen ifølge oppfinnelsen forløper i overensstemmelse med nedenfor angitte skjema, i hvilket epiklorhydrin ble valgt som kryssbindemiddel og "cell" betegner et cellulosemolekyl.



I det alkaliske miljø skjer dessuten samtidig en hydrolyse av epiklorhydrin ifølge nedenfor angitte skjema:



125192

Parallelt med kryssbindingsreaksjonen skjer også en viss dannelselse av celluloseetere. Alkalihydroksydoppløsningen og epiklorhydrinoppløsningen danner to separate flytende faser, av hvilken grunn reaksjonen krever god omrøring av massesuspensjonen hvis homogene reaksjonsbetingelser skal oppnås. Systemet kan overføres til en eneste flytende fase hvis man tilsetter ytterligere et polart organisk oppløsningsmiddel, som delvis kan oppløse både vann og kryssbindemiddel av den anvendte type uten å reagere med dette og har et kokepunkt fortrinnsvis over 50°C. Spesielt egnet er det at oppløsningsmidlet også har et så høyt flammepunkt at eksplosjonsrisikoer unngås ved de før behandlingen ifølge oppfinnelsen benyttede temperaturer. Oppløsningsmidler som kan brukes ifølge foreliggende oppfinnelse er f.eks. aceton, tetrahydrofuran, dialkylsulfoksyder slik som f.eks. dimetylsulfoksyd med flere.

Det er også mulig å tilveiebringe et flytende 1-fasesystem ved tilsetning av et vannoppløselig uorganisk salt som ved oppløsning i vann gir en pH-verdi på 6.5 - 7.5 og ikke utfeller eller på annen måte reagerer med kryssbindemidlet, f.eks. alkalimetallklorider, -bromider og -jodider, $MgCl_2$, $CaCl_2$, osv. Ved tilsetning av et slikt oppløsningsmiddel eller salt, oppnås en forbedret homogenitet i reaksjonsbetingelsene hvilket leder til en økning av kryssbindingsgraden, av hvilken grunn man på denne måte kan forkorte reaksjonstiden sammenlignet med 2-fasemetoden.

Kryssbindingsreaksjonen kan utføres ved romtemperatur eller høyere temperatur. Egnede reaksjonstemperaturer i praksis er temperaturer på mellom 25°C - 95°C, alt avhengig av den reaksjonstid som ønskes samt konsentrasjonene av alkali og kryssbindemiddel. Reaksjonstiden for tilveiebringelse av ønsket grad av kryssbinding er som regel fra 0.15 til 10 timer. Det har vist seg å være spesielt formålstjenelig å bruke reaksjonstemperaturer på 30°C - 50°C og en reaksjonstid på 1 - 3 timer.

Kryssbindingsreaksjonen kan utføres etter fremstillingen av viskose- eller papirmasse, dvs. separat på den ferdige massen, men det er også mulig å foreta den samme i et alkalitrinn under selve massefremstillingen, f.eks. i forbindelse med blekeprosessen, hvis blekede masser skal behandles. I dette tilfelle er det spesielt egnet å utføre kryssbindingsreaksjonen i noen av de alkalibehandlingstrinn som inngår i behandlingen med blekemiddel. Hvis det inngår flere al-

125192

kalitrinn i blekeprosessen er det spesielt egnet ved behandlingen ifølge oppfinnelsen å benytte det siste av alkalitrinnene for å unngå at en del av kryssbindemidlet oppbrukes av de i foregående alkalitrinn dannede ligninprodukter. Ved behandling på denne måten lettes massens avvanning i etterfølgende trinn og man drar nytte av det alkali som allerede befinner seg i massefremstillingsprosessen.

Konsentrasjonen av de stoffer som deltar i kryssbindingsreaksjonen, hvilket er av meget stor betydning for reaksjonens forløp og økonomi og det tilveiebragte produkts beskaffenhet, beskrives for tydelighets skyld i det følgende dels i vektprosent beregnet på den tørre cellulosemassen, dels i vektprosent beregnet på behandlingsvæsken.

Beregnet i prosent av behandlingsvæskens vekt kan reaksjonen således ved anvendelse av 2-fasesystem gjennomføres med en alkalikonsentrasjon på 0.01 - 2.1 % og med et kryssbindemiddelinnhold på 0.05 - 8.8 %. Det er funnet å være spesielt fordelaktig å bruke en alkalikonsentrasjon på 0.2 - 0.6 % og et kryssbindemiddelinnhold på 0.5 - 4.4 %. Omregnet til vektprosent av absolutt tørr masse blir tilsvarende tall 0.5 - 12 %, fortrinnsvis 2 - 6 % alkali og 0.5 - 50 %, fortrinnsvis 5 - 25 % kryssbindemiddel. Mengden av kryssbindemiddel bør således være relativt høy i forhold til massemengden for at det skal oppnås god økonomi ved prosessen. Alkalimengden bør derimot ikke gå over 2.1 % beregnet på behandlingsvæskens vekt, etter som man ellers risikerer en frigjøring av hemicellulose, som gjør prosessen ugjennomførlig i praktisk drift. Ved en lav alkalikonsentrasjon motvirkes videre foretrring av cellulosen.

Ved anvendelse av et system med en eneste flytende fase, bør mengden av tilsatt organisk oppløsningsmiddel av den type som delvis oppløser både vann og kryssbindemiddel, utgjøre 5 - 50, fortrinnsvis 8 - 15 % av vekten på benyttet kryssbindemiddel. Således vil i dette tilfelle behandlingsvæsken, foruten de ovenfor angitte prosentinnhold for alkali og kryssbindemiddel, inneholde 0.25 - 4.4, fortrinnsvis 0.4 - 1.2 % av behandlingsvæskens vekt av dette organiske oppløsningsmiddel. Anvendes isteden et uorganisk salt for å tilveiebringe et nytt system med bare en flytende fase bør mengden av dette være opp til 40 - 70, fortrinnsvis 45 - 60 % av den benyttede mengden av kryssbindemiddel. I dette tilfelle vil således behandlingsvæsken, foruten alkali og kryssbindemiddel, inneholde 0.2 - 6.2, fortrinnsvis 0.5 - 2.2 % av behandlingsvæskens vekt av det uorganiske saltet. Res-

terende mengde av behandlingsvæsken utgjøres av vann inklusive det med cellulosen eventuelt tilførte vannet.

For å lette kryssbindemidlets dispergering i den alkaliske vannfasen kan man også tilsette en mindre mengde av et overflateaktivt stoff med gunstig struktur, f.eks. anionaktive, kationaktive og ikke-ioneaktive tensider av kjent type. Egnede slike stoffer er f.eks. ikke-ioneaktive tensider slik som alkylennoksydaddukter av fettalkoholer, alkylfenoler osv., anionaktive alkylsulfater og alkylaryl-sulfonater, f.eks. laurylsulfat og kationaktivt cetylpyridinsulfat. Fuktemidlet kan tilsettes massen før, etter eller samtidig med tilsetningen av alkali og/eller kryssbindemiddel. Spesielt egnet er det å tilsette fuktemidler samtidig med kryssbindemidlet for å lette den senere direkte dispergering i den alkaliske vannfasen. Egnede mengde av overflateaktivt stoff er 0.005 - 0.5 %, fortrinnsvis 0.01 - 0.1 % beregnet på mengden av tørr masse.

Det er ønskelig at massekonsentrasjonen er så høy som mulig under kryssbindingsreaksjonen for å undertrykke sidereaksjoner, men nevnte konsentrasjon får dog ikke være så høy at en god omblending av reaksjonsmediet umuliggjøres. Reaksjonen kan således utføres ved massekonsentrasjoner over 10 %. Spesielt egnet massekonsentrasjoner under reaksjonen er funnet å være 25 - 60 %, fortrinnsvis 35 - 50 %.

Ved den praktiske utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan de ovenfor angitte egnede betingelser for reaksjonen tilveiebringes ved en fremgangsmåte bestående av blanding av papir- eller viskosemassen med en oppløsning inneholdende både alkali og kryssbindemiddel, utføring av kryssbindingsreaksjonen samt vasking av den reagerte massen. En spesielt egnet utførelsesform av fremgangsmåten er vist skjematisk på fig.1. Ifølge denne skjer etter blanding av massen med behandlingsvæsken til en massekonsentrasjon på 1 - 15 %, fortrinnsvis 5 - 10 %, en utskilling av behandlingsvæsken ved avpressing f.eks. i en presse eller i en sentrifuge under tilbakeføring av den avpressede væsken til blandingstrinnet og samtidig tilføring til dette av en tilstrekkelig mengde ny behandlingsvæske for å erstatte den forbrukte. Ifølge fig. 1 føres kryssbindemidlet fra tanken 1 til beholderen 4 og blandes der med alkalihydroksydoppløsning fra tanken 2. Eventuelt tilføres også en oppløsningsformidler i form av et organisk oppløsningsmiddel eller et uorganisk salt fra beholderen 3, hvis bare en flytende fase ønskes. Den ferdiggjorte behandlingsvæsken

125192

føres videre til blandingskaret 5, som er forsynt med en omrøringsanordning og blandes der med massen tilført gjennom ledningen 9. Den behandlede massen overføres til avpressingsanordningen 6 og gis der ønsket massekonsentrasjon. Avpresset behandlingsvæske tilbakeføres ved hjelp av pumpen 10 via ledningen 11 til blandingskaret 5, mens den avpressede massen overføres til reaksjonskaret 7, der den får reagere med behandlingsvæsken til ønsket grad av kryssbinding. Den reagerte massen vaskes deretter i beholderen 8.

Fremgangsmåten kan utføres såvel kontinuerlig som trinnvis. Det er fordelaktig for prosessens økonomi hvis den avpressede oppløsningen inneholdende alkali og kryssbindemiddel tilbakesirkuleres i prosessen. Har man f.eks. en massekonsentrasjon på 8 % i blandingsstrinnet og tilsetter 15 % kryssbindemiddel beregnet på tørr masse, kan man ved hjelp av pressing til en massekonsentrasjon på 35 - 50 % tilbakeføre 83 - 95 % av den tilsatte mengden kryssbindemiddel i prosessen, mens tilføringen av nytt kryssbindemiddel kan holdes ved 2.5 - 0.8 % beregnet på den tørre massen. Prosessen blir ved dette meget økonomisk. Vaskingen etter reaksjonstrinnet utføres fortrinnsvis under tilsetning av et nøytraliserende stoff, f.eks. en syre eller SO_2 -vann, for nøytralisering av massen og fjerning av eventuelt overskudd kryssbindemiddel. En ifølge det ovenfor angitte behandlet masse kan uten videre viderebehandles f.eks. ved bleking eller et annet i masseprosessen ønskelig behandlingstrinn.

Oppfinnelsen belyses av nedenfor angitte utføringseksempel. Følgende målemetoder er anvendt ved disse:

Vannabsorpsjon ifølge Klemm

Metoden er beskrevet i SCAN-P 13:64 (Papper och Trä 46 (1964) 10, side 603-605) og angir sugehøyden i mm per 10 minutter for vann i en loddrett opphengt papirremse hvis nedre ende er nedsenket i vann.

Alkaliresistens ifølge SCAN-C 2:61 (R18)

Ifølge metoden, som er publisert i Papper och Trä 43 (1961) 4, side 301-312, behandles massen med 18 %-ig natriumhydroksydoppløsning og frigjort stoff oksyderes med dikromat. Dikromatoverskuddet bestemmes volumetrisk. R 18 angir mengden av alkaliresistent masse som prosent av absolutt tørr masse.

Eksempel 1

Som utgangsmateriale anvendes en papirmasse fremstilt av

125192

furuved ved oppslutning ifølge sulfatmetoden og bleking med klor, natriumhydroklorid og klordioksyd, hvilket materiale hadde følgende utgangskaraktetika. Alkaliresistens R 18 ifølge SCAN-C 2:61:83.0%. Vannabsorpsjon ifølge Klemm: 80 mm/10 minutter. I en med rører forsynt beholder inneholdende 980 g vann ble det innført 6.5 g epiklorhydrin og 4 g NaOH, hvorefter det under omrøring ble tilført 370 g masse med tørrinnhold 27 %, tilsvarende 100 g absolutt tørr masse. Massekonsentrasjonen ble derved 8 % og behandlingsvæsken som gitt opp til 1150 ml inneholdt 0.57 vektprosent epiklorhydrin og 0.35 vektprosent NaOH. Omrøringen ble fortsatt i 5 minutter hvorefter den tilveiebragte massesuspensjon ble overført til en laboratoriepresse, der den ble presset til en massekonsentrasjon på 40 %. 70 % av den tilsatte mengde epiklorhydrin kunne på denne måten anvendes på nytt. Den pressede massen ble overført til en beholder, som ble nedsenket i et vannbad på 40°C, der massen fikk reagere i 3 timer. Deretter ble massen vasket ved 3 % massekonsentrasjon fire ganger med vann med mellomliggende sentrifugeringer, hvorved den andre vaskingen ble utført med vann inneholdende 1 % SO₂. En del av massen ble deretter oppslemmet i vann og formet til laboratorieark (hand sheets) med vekt 100 g/m² i en laboratoriepresse med trykk 7 kg/cm² for bestemmelse av vannabsorpsjonen, mens en annen del ble oppslemmet i 18 % NaOH for bestemmelse av alkaliresistensen.

Den epiklorhydrinbehandlede massen hadde en alkaliresistens på 86.9 % og en vannabsorpsjon ifølge Klemm på 170 mm/ 10 minutter. Utbyttet av kryssbundet masse var 100.7 % og noe tap av hemicellulose kunne således ikke konstanteres. Tilsvarende behandling av massen uten epiklorhydrin ga en alkaliresistens på 84.5 og en vannabsorpsjon på 101 mm/10 minutter. Hvis man istedenfor sammenligning benyttet en to-trinnsbehandling med sterk alkali i første trinn (8 % NaOH), avsentrifugering av alkali og behandling med 0.57 % epiklorhydrin ved 40°C i 5 timer ved massekonsentrasjonen 8 % uten mellomliggende avpressing av epiklorhydrin, ble det tilveiebragt en alkaliresistens på 94.6 % og en vannabsorpsjon på 197 mm/10 minutter. Masseutbyttet ble imidlertid bare 84 %, på grunn av at det fant sted en betydelig frigjørelse av hemicellulose. Hvis siste forsøk ble utført under samme betingelser, men uten epiklorhydrinbehandling, ble det ved den foretatte korte alkaliseringsen bare oppnådd en alkaliresistens på 92.3 % og en vannabsorpsjon på 180 mm/10 minutter samt et utbytte på 93 %.

125192

Dette forsøk viser således at en ønskelig forhøyelse av alkaliresistens og vannabsorpsjon virkelig kan gjennomføres ved hjelp av en behandling med sterk alkali eller ved hjelp av en slik behandling kombinert med en epiklorhydrinbehandling, men forsøket viser at frigjøringen av hemicellulose og cellulosenedbrytningsprodukter i disse tilfeller blir så stor at disse metoder ikke kan anvendes i praksis. Foruten en øket frigjøring av hemicellulose medfører høye alkali-konsentrasjoner også anseelig tap av kryssbindemiddel ved hydrolyse av dette, hvilket viser seg i lavere kryssbindingsgrad (R 18) beregnet på den anvendte mengde kryssbindemiddel. Hvis behandlingen derimot ifølge oppfinnelsen foretas med alkali i lav konsentrasjon i kombinasjon med et kryssbindemiddel, kan ønsket alkaliresistens og vannabsorpsjon oppnåes uten nevneverdig tap av masse og med et minimum av tap av kryssbindemiddel.

Eksempel 2

Dette forsøk ble utført under de samme betingelser som eksempel 1, men med en tilsetning på 14.0 g epiklorhydrin. Konsentrasjonen av epiklorhydrin i behandlingsvæsken var således 1.22 vektprosent. Den tilveiebragte kryssbundne massen hadde en alkaliresistens på 87.9 % og en vannadsorpsjon på 220 mm/10 minutter. Utbyttet var 100.1 %.

Eksempel 3

Eksempel 1 ble gjentatt med den forskjell at behandlingsvæsken inneholdt 4.1 vektprosent epiklorhydrin og 0.8 vektprosent NaOH. Herved kunne også 80 % av det tilsatte epiklorhydrin gjenvinnes. Den tilveiebragte kryssbundne massen oppviste en alkaliresistens på 95.3 % og en vannadsorpsjon på 345 mm/10 minutter. Utbyttet var 101.5%.

Eksempel 4

Eksempel 1 ble gjentatt med den forskjell at behandlingsvæsken inneholdt 3 vektprosent epiklorhydrin, 0.38 vektprosent NaOH og 0.2 vektprosent aceton og forelå således i bare en flytende fase og behandlingstemperaturen var 50°C og behandlingstiden etter pressingen var 2 timer. Den tilveiebragte kryssbundne massen hadde en alkaliresistens på 92.1 % og en vannadsorpsjon på 300 mm/10 minutter, mens utbyttet var 100 %. Tilsvarende behandling, men uten aceton, ga en alkaliresistens på 90.2 %, en vannadsorpsjon på 264 mm/10 minutter og et utbytte på 99.8%.

125192Eksempel 5

100 g absolutt tørr bleket furusulfatmasse ble blandet nøye ved en massekonsentrasjon på 8 % med en behandlingsoppløsning inneholdende 0.5 % NaOH og 0.52 % 1,3-diklorpropan. Suspensjonen ble presset til 40 % massekonsentrasjon og den avpressede massen fikk reagere 3 timer ved 40°C, hvorefter reaksjonen ble brutt og produktet vasket ifølge eksempel 1.

Utgangsmassens analysedata:

R 18 = 83.5

Vannadsorbsjon 80 mm/10 minutter.

Den ifølge oppfinnelsen behandlede masses analysedata:

R 18 = 85.2

Vannadsorbsjon 123 mm/10 minutter.

Utbytte 98.6 %

Eksempel 6

Eksempel 5 ble gjentatt, men med 1,3-diklorpropanol i stedet for 1,3-diklorpropan. Den behandlede massen oppnådde følgende analysedata:

R 18 = 86.3 %

Vannadsorbsjon 156 mm/10 minutter

Utbytte 99.0 %.

Eksempel 7

Eksempel 5 ble gjentatt, men med 1,3-diklorpropanon istedenfor 1,3-diklorpropan. Den behandlede massen fikk følgende analysedata:

R 18 = 85.6 %

Vannadsorbsjon 134 mm/10 minutter

Utbytte 98.7 %

Eksempel 8

Eksempel 5 ble gjentatt, men med epibromhydrin istedenfor 1,3-diklorpropan. Den behandlede massen oppnådde følgende analysedata:

R 18 = 86.6 %

Vannadsorbsjon 164 mm/10 minutter

Utbytte 99.3 %.

Eksempel 9

100 g tørr bleket gransulfittmasse (papirmassetype) ble blandet nøye ved 8 % massekonsentrasjon med en behandlingsoppløsning inneholdende 1.5 % NaOH og 2 % 1,3-diklorpropan. Suspensjonen ble

125192

presset til 40 % massekonsentrasjon og den avpressede massen fikk reagere 2 timer ved 50°C, hvorefter reaksjonen ble brutt og produktet vasket ifølge eksempel 1.

Utgangsmassens analysedata

R 18 = 83.2 %

Vannadsorbsjon 63 mm/10 minutter

Bare NaOH-behandlet masse

R 18 = 85.4 %

Vannadsorbsjon 102 mm/10 minutter

Utbytte 94.2 %

Masse fremstilt ifølge oppfinnelsen

R 18 = 87.8 %

Vannadsorbsjon 138 mm/10 minutter

Utbytte 97 %

Eksempel 10

Eksempel 9 ble gjentatt, men med 1,3-diklorpropanol-2 istedenfor 1,3-diklorpropan. Det behandlede produkt hadde følgende analysedata:

R 18 = 92.8 %

Vannadsorbsjon 194 mm/10 minutter

Utbytte 98.6 %

Eksempel 11

Eksempel 9 ble gjentatt, men med 1,3-diklorpropanon-2 istedenfor 1,3-diklorpropan. Den behandlede massen hadde følgende analysedata:

R 18 = 90.2 %

Vannadsorbsjon 165 mm/10 minutter

Utbytte 97.1 %.

Eksempel 12

Eksempel 9 ble gjentatt, men med epiklorhydrin istedenfor 1,3-diklorpropan. Den behandlede massen oppnådde følgende analysedata:

R 18 = 96.4 %

Vannadsorbsjon 232 mm/10 minutter

Utbytte 99.2 %.

Eksempel 13

100 g absolutt tørr bleket gransulfittmasse (viskosemasse) ble blandet ved 8 % massekonsentrasjon med en behandlingsoppløsning

125192

inneholdende 1 % NaOH og 4 % epibromhydrin. Suspensjonen ble presset til 45 % massekonsentrasjon og fikk reagere i 4 timer ved 40°C, hvorefter reaksjonen ble brutt og massen vasket ifølge eksempel 1.

Utgangsmassens analysedata:

R 18 = 93.5 %

Vannadsorbsjon 100 mm/10 minutter

Bare NaOH-behandlet masse:

R 18 = 94.7 %

Vannadsorbsjon 136 mm/10 minutter

Utbytte 96.7 %

Masse fremstilt ifølge oppfinnelsen:

R 18 = 98.7 %

Vannadsorbsjon 268 mm/10 minutter

Utbytte 98.6 %

Eksempel 14

100 g absolutt tørr bleket furusulfatmasse ble behandlet med en oppløsning inneholdende 0.35 % NaOH og 0.87 % epiklorhydrin ved 8 % massekonsentrasjon under en reaksjonstid på 3 timer ved 40°C, hvorefter reaksjonen ble brutt og massen vasket ifølge eksempel 1.

Utgangsmassens analysedata:

R 18 = 83.5 %

Vannadsorbsjon 80 mm/10 minutter

Bare NaOH-behandlet masse:

R 18 = 84.5 %

Vannadsorbsjon 101 mm/10 minutter

Utbytte 97.3 %

Masse fremstilt ifølge oppfinnelsen:

R 18 = 88.0 %

Vannadsorbsjon 225 mm/10 minutter

Utbytte 99.8 %

Masse fremstilt på tilsvarende måte, men med den forskjell at behandlingsoppløsningen dessuten ble tilsatt 0.1 % av et overflateaktivt fettalkoholetylenoksydaddukt ("Berol Visco 07") beregnet på den tørre massen, oppnådde ytterligere forbedret adsorbsjonsegenskaper ifølge nedenfor angitte:

R 18 = 88.5 %

Vannadsorbsjon 238 mm/10 minutter

Utbytte 99.7 %

125192

Eksempel 15

100 g tørr bleket furusulfatmasse ble dannet ved 8 % massekonsentrasjon med en oppløsning inneholdende 0.35 % NaOH og 0.87% epiklorhydrin. Etter homogenisering ble suspensjonen presset til 27 % massekonsentrasjon, hvorefter den avpressede oppløsningen ble anvendt for tilsetning til ny masse sammen med ny tilførsel av en mengde NaOH og epiklorhydrin tilsvarende det som ble forbrukt i foregående tilsetning. Den avpressede massen fikk reagere i 3 timer ved 40°C, hvorefter reaksjonen ble brutt og massen vasket ifølge eksempel 1. Fremgangsmåten ble gjentatt ytterligere seks ganger og følgende analysedata ble tilveiebragt. (Utgangsmassens R 18 = 83.2 %).

<u>Porsjon nr.</u>	<u>R 18 %</u>	<u>H₂O adsorpsjon mm/10 minutter</u>
1	88.6	220
2	89.2	218
3	88.6	224
4	88.5	230
5	88.4	223
6	88.4	196
7	88.5	220
8	88.5	208

Av ovenstående tabell fremgår det at R 18 blir konstant uten ekstra tilføring av epiklorhydrin i overskudd over den forbrukte mengden, av hvilken grunn prinsippet med tilbakesirkulering av kryssbindemidlet med fordel kan anvendes ved oppfinnelsens praktiske anvendelse.

Eksempel 16

Av en ifølge eksempel 15 tilsetning nr. 1 fremstilt papirmasse, ble det laget en bleie med dimensjonene 32 x 11.5 x 1 cm (baby's diaper) dannet av et ca. 1 cm tykt lag av tørrdefibrert masse (fluff) omgitt av et tynt beskyttelseshylster av cellulosevatt og over dette et tynt lag av fibrillert rayonfiber (nonwoven). Adsorpsjonskapasiteten for denne bleie ble bestemt ifølge en standard-metode, hvilket innebar at bleien ble fastgjort på undersiden av en hvelvforsynt plate i hvis sentrum det er et hull, ovenfor hvilket det er anbragt en byrette inneholdende 300 ml vann. Fra byretten tilføres porsjonsvis vann til første dråpen kommer ut på undersiden av bleien. Tilsvarende prøve ble gjort for en på markedet forekommende bleie med samme

oppbygning, men hvis adsorbsjonslag besto av ikke kryssbundet masse. Følgende resultater ble oppnådd:

<u>Bleie</u>	<u>Adsorbert vannmengde g/g bleie</u>
Kryssbundet adsorbsjonslag ifølge oppfinnelsen	8.1
Ikke kryssbundet adsorbsjonslag	6.4

Den ifølge oppfinnelsen fremstilte bleie hadde således 26 % forbedret adsorbsjonsevne, og kunne da adsorbere nesten 100 ml mer vann enn bleien som ble brukt for sammenligning.

Eksempel 17

Av massen ifølge eksempel 15, porsjon 1, ble det fremstilt et kompress for forbindelse- og blodoppsugningsformål med dimensjonene 0.5 x 10 x 10 cm med lignende oppbygning som bleien i eksempel 16. Kompressen inneholdt således et adsorbsjonslag av tørrdefibrert masse (fluff) behandlet ifølge oppfinnelsen og sammenpresset ved et trykk på 2 kg/cm², omsluttet av et tynt lag fibrillert rayonfiber (nonwoven) slik som en støybeskytter. Adsorbsjonskapasiteten for denne kompress ble bestemt ifølge eksempel 16 og sammenlignet med en på markedet forekommende kompress med samme oppbygning inneholdende ikke tverrbundet masse. Følgende resultater ble oppnådd.

<u>Kompress</u>	<u>Adsorbert vannmengde g/g kompress</u>
Tverrbundet adsorbsjonslag ifølge oppfinnelsen	8.7
Ikke tverrbundet adsorbsjonslag	6.8

Den ifølge oppfinnelsen fremstilte kompress hadde således 28 % forbedret adsorbsjonsevne sammenlignet med standardkompressen.

Eksempel 18

Av massen ifølge eksempel 15, porsjon 1, ble det ved tørrdefibrering til fluff og forming i sigarettmaskin fremstilt spyttopp-sugende ruller for dentalt bruk med lengde på 4.5 cm og en diameter på 1 cm, hvilke ruller var forsynt med et tynt beskyttelseshylster av fibrillert rayonfiber. Adsorbsjonskapasiteten for disse rullene var 8.8 g/g rull, mens tilsvarende ruller inneholdende ikke kryssbundet fluff adsorberte 6.3 g/g rull. Rullene ifølge oppfinnelsen oppviste således 40 % forbedret adsorbsjonsevne.

Eksempel 19

Av massen ifølge eksempel 15, porsjon 1 ble det fremstilt et i alt vesentlig ovalt damebind med dimensjonene 1.5 x 5.5 x 19 cm

125192

oppbygget av to lag fluff omsluttet av et tynt sjikt tissue, hvorved det ene fluffsjiktets ytterside dessuten var forsynt med en utenfor tissue anbragt tynn plastfolie som beskyttelsesbarriere. Begge fluffsjiktene ble videre sammenholdt av et hylster av dobbelte lag tissue, hvilket var sammenpresset langs samtlige av bindets kanter. Utenpå yttertissue var det plasert et hylster av voluminøs bomull ca. 2 mm tykt. Rundt bindet var det anbragt et hullet nett. Adsorbsjonsprøver viste at damebindene ifølge oppfinnelsen kunne adsorbere 6.6 g vann/g bind, mens bind fremstilt på tilsvarende måte inneholdende ikke kryssbundet fluff, bare kunne adsorbere 5.2 g/g bind. De ifølge oppfinnelsen fremstilte bind viste således en adsorbsjonsøkning på 27 %.

Eksempel 20

Massen ifølge eksempel 15, porsjon 1 ble våtmalt i en Jordan-kvern til en malegrad på 23 Scoppe-Riegler. Den tilveiebragte massesuspensjon, som hadde en massekonsentrasjon på 0.2 % ble overført til en arkformingsmaskin for av sugning og forming til et papirbånd, hvilket ble opptatt på en Yankee-sylinder og kreppet. Av det kreppede papiret ble det laget lommetørklær, hvilke oppviste 28 % bedre adsorbsjonskapasitet sammenlignet med tilsvarende lommetørklær fremstilt av ikke-kryssbundet masse.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til fremstilling av papir- eller viskosemasse med forbedret adsorbsjonsevne, mykhet og alkaliresistens av tre-cellulose, hvorved massen behandles med alkali og et kryssbindemiddel fra gruppen polyhalogenider, polyepoksyder og epoksyhalogenider, fortrinnsvis epiklorhydrin, k a r a k t e r i s e r t v e d at kryssbindemidlet og den alkaliske oppløsning som har en konsentrasjon på høyst 2.1 vektprosent alkali, tilsettes samtidig til massen ved en temperatur ved hvilken kryssbinding av cellulose finner sted, og at reaksjonen fortsettes i så lang tid at resistensen mot en 18 %-ig natriumhydroksydoppløsning ved 20°C målt ifølge SCAN-C 2:61 (Papper och Trå 43 (1961):4, side 301 - 312), vanlig betegnet med R 18, forhøyes 1 - 16 %, hvorpå massen nøytraliseres og vaskes.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen foretas i nærvær av et polart organisk oppløsningsmiddel med et kokepunkt over 50°C, hvilket delvis kan oppløse både vann og det benyttede kryssbindemidlet uten å reagere med dette, f.eks. aceton eller tetrahydrofuran, eller et vannoppløselig uorganisk

salt, som ved oppløsning i vann gir en pH-verdi på 6.5 - 7.5 og ikke utfelles eller på annen måte reagerer med kryssbindemidlet, f.eks. alkalimetallhalogenider og magnesium- eller kalsiumklorid.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at mengden av organisk oppløsningsmiddel er 0.25 - 4.4, fortrinnsvis 0.4 - 1.2 vektprosent i behandlingsvæsken.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, karakterisert ved at konsentrasjonen av alkalihydroksyd ved behandlingen holdes ved 0.2 - 0.6 % beregnet på behandlingsoppløsningens vekt.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4, karakterisert ved at alkalihydroksydmengden beregnet på den tørre masse er 0.5 - 12, fortrinnsvis 2 - 6 vektprosent.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5, karakterisert ved at konsentrasjonen av kryssbindemiddel i behandlingsoppløsningen er 0.05 - 8.8, fortrinnsvis 0.5 - 4.4 vektprosent.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 6, karakterisert ved at mengden av kryssbindemiddel beregnet på den tørre massen er 0.05 - 50, fortrinnsvis 5 - 25 vektprosent.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 7, karakterisert ved at massen etter behandling med kryssbindemiddel ved avpressing overføres til en massekonsentrasjon på 25 - 60, fortrinnsvis 35 - 50 %, at den avpressede behandlingsoppløsningen resirkuleres og at den behandlede massen nøytraliseres og vaskes.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, karakterisert ved at massen før nøytraliseringen fortynnes med vann til en massekonsentrasjon på 3 - 4 %.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 9, karakterisert ved at 0.005 - 0.5 %, fortrinnsvis 0.01 - 0.1 % beregnet på den tørre massens vekt, av et overflateaktivt stoff tilsettes.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 10, karakterisert ved at temperaturen ved kryssbindemidlets reaksjon med massen holdes ved 25° - 95°C, fortrinnsvis 30° - 50°C i en tid på 0.5 - 10 timer, fortrinnsvis 1 - 3 timer.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 11, karakterisert ved at behandlingen foretas i et alkalitrinn som inngår i massens blekeprosess.

Anførte publikasjoner:

Svensk patent nr. 178.643

Tysk patent nr. 1.184.201

U.S. patent nr. 2.533.145, 2.985.501, 3.069.311, 3.294.700

Textile Research Journal of Staples 1963.

125192

