

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153533 B



(21) Patentansøgning nr.: 1972/78

(51) Int.Cl.⁴ B 31 F 1/20

(22) Indleveringsdag: 05 maj 1978

(41) Alm. tilgængelig: 10 nov 1978

(44) Fremlagt: 25 jul 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 maj 1977 IT 23339/77

(71) Ansøger: *MONTEDISON S.P.A.; 31; Foro Buonaparte; Milano, IT

(72) Opfinder: Lino *Credali; IT, Paolo *Parrini; IT, Mario *Milano; IT, Domenico *Lori; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af bølgepap

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2725201

DK 153533 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af bølgepap af den korrugerede type og med høj resistens mod fugtighed.

Bølgepap eller "korrugeret pap", der i det væsentlige består af to eller flere lag af fladt formet papir, hvoremellem der er anordnet et eller flere bølgede ark af papir, er kendt som emballeringsmateriale.

Disse pap kan være af "monobølgelag"-typen, når de består af to flade ark papir, hvoremellem der foreligger et enkelt korrugeret ark papir, eller de er defineret som værende af "multibølgelag"-typen, når de består af mere end to flade ark papir, der fremkommer skiftevis med et større antal ark af bølget form.

Sådanne pap viser liden mekanisk resistens ved høj fugtighed, sådan som den kan foreligge i særligt lukkede lokaliteter, såsom f. eks. i køleskabe, eller i fri luft under ugunstige vejrforhold, eller også efter pludselige temperaturvariationer og variationer i den relative fugtighed ledsaget af sådanne fænomener som kondensation af vanddamp.

For at eliminere eller overvinde disse ulemper må disse pap udsættes for indviklede og dyre behandlinger med fugtighedsresistente harpikser eller med paraffiner, hvorved disse behandlinger er ret vanskelige at gennemføre i praksis. Hvis behandlingerne gennemføres på celluloseark før dannelsen af pap, kan der forekomme vanskeligheder i løbet af dannelsen på grund af tabet af adhæsion mellem de forskellige komponenter, hvorfor der fremkommer yderst skøre materialer. I andre tilfælde, såsom når man anvender paraffin, vil det være nødvendigt at gennemføre behandlingen på det korrugerede pap i dets sluttelige form, med diskontinuerlige metoder, der er ret komplicerede.

Det har nu vist sig, at ansøgeren har udviklet en proces, der muliggør opnåelsen af korrugeret pap, der udviser en betydelig resistens overfor fugtighed, under anvendelse af papirark, der er baseret på blandinger af cellulose med fibriller af termoplastiske polymere, der har et overfladeareal, der er større end $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Det er kendt, at man på basis af syntetiske polymere i almindelighed kan opnå fibrøse strukturer, der er kendt som fibriller eller også fibrider, plexofilamentære fibrider eller mikroflager med den samme morfologi som morfologien af cellulosefibre, således at de kan anvendes som partielle eller totale substituenten for disse sidste ved fremstillingen af papir eller papirlignende produkter, med de metoder og apparater, der anvendes til fremstilling af traditionelt papir.

Deres væsentlige egenskab er, at de har et specifikt overfladeareal større end $1 \text{ m}^2/\text{g}$. I almindelighed har disse fibre en største længde eller størrelse mellem 0,5 og 50 mm, og den tilsyneladende (eller gennemsnitlige) diameter ligger mellem 1 og $400 \mu\text{m}$.

I henhold til engelsk patent nr. 868 651 kan sådanne strukturer fremstilles ved at tilsætte opløsningen af en syntetisk polymer til et ikke-opløsningsmiddel for den polymere, ved samtidigt at underkaste den bundfældede polymer eller den polymere i en kvældet tilstand for virkningen af forskydningsspændinger. En lignende proces er beskrevet i tysk patentansøgning nr. 2 208 553.

I henhold til engelsk patent nr. 1 287 917 kan strukturer af en lignende morfologi ligeledes anvendes som substituenten for cellulosefibre ved fremstillingen af papir, idet de fremkommer ved polymerisation af alfa-olefiner i nærværelse af kondensationskatalysatorer, under påvirkningen af forskydningskræfter i reaktionsmediet.

Yderligere processer, hvorved fibrøse strukturer af de ovenfor beskrevne egenskaber og anvendelsestekniske egenskaber opnås i en tilstand af mere eller mindre cohærente aggregater, eller af fibrillerede filamentagtige strukturer (plexofilamenter), omfatter ekstruderingen gennem en åbning af opløsninger, emulsioner, dispersioner eller suspensioner af syntetiske polymere i opløsende medier, emulgerende eller dispergerende medier, eller blandinger deraf, under betingelser svarende til næsten øjeblikkelig fordampning af opløsningsmidlet eller af den foreliggende væskefase deri ("flash-spinning"-processer).

Processer af denne type er f. eks. beskrevet i britisk patent nr. 891 943 og 1 262 531, i USA patent nr. 3 770 856, 3 740 383 og 3 808 091, i belgisk patent nr. 789 808, i fransk patent nr. 2 176 858 og i tysk patentansøgning nr. 2 343 543.

De fibrøse aggregater eller plexofilamenter, der fremkommer ved sådanne processer, kan let disaggregeres ved opskæring og slagbehandling (raffinering), indtil man opnår de som bestanddele foreliggende elementære fiberstrukturer med et specifikt overfladeareal større end $1 \text{ m}^2/\text{g}$, hvilke viser sig at være velegnet ved fremstilling af papir og andre lignende produkter.

Engelsk patent nr. 891 945 beskriver f. eks. fremstillingen af sådanne fibrøse strukturer (plexofilamenter, fibrider) ved disgregering af de plexofilamenter, der fremkommer ved "flash-spinning" af

polymere opløsninger.

Endeligt kan fibriller eller fibrøse strukturer med analoge anvendelsesegenskaber hensigtsmæssigt fremstilles ved at udsætte en opløsning eller suspension, emulsion eller dispersion af en polymer i opløsningsmidler og/eller emulgeringsmidler eller dispergeringsmidler for forskydningskraftvirkningen af et gasformigt fluidum med høj hastighed, rettet i en vinkel i forhold til ekstruderen, mens den ekstruderes under betingelser svarende til hurtig fordampning af den flydende fase. Processer af denne type er blevet beskrevet i italiensk patent nr. 947 919 og i italiensk patentansøgning nr. 29 594 A/74, som er indleveret i ansøgerens navn.

Det er således opfindelsens formål at angive en fremgangsmåde til fremstilling af pap af den korrugerede eller bølgede type, af den i indledningen til kravet angivne art, som muliggør opnåelsen af pap med forbedret resistens over for fugtighed.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af kravet angivne. Det har overraskende vist sig, at opfindelsens formål herved opnås.

Fremstillingen af arkene kan ske ved udfældning af blandinger af cellulose og fibriller fremkommet på basis af de vandige suspensioner deraf, i henhold til den konventionelle teknik, der anvendes i papirindustrien. Fortrinsvis, for at opfylde opfindelsens formål, anvender man blandinger af cellulose med termoplastiske fibriller, omfattende fra 20 til 80 vægt-% cellulose og fra 80 til 20 vægt-% af sådanne fibriller.

De ovenfor angivne ark kan enten være af monolagstypen, d.v.s. dannet af et enkelt fibrøst lag af ensartet sammensætning, eller af multilagstypen, d.v.s. bestående af et større antal lag af forskellig sammensætning i forhold til hinanden. I dette sidste tilfælde må det forstås, at de ovenfor angivne procentdele af cellulose og fibriller refererer til hvert enkelt lag af ensartet sammensætning.

De ovenfor angivne fibriller kan bestå af enhver fibrogen, syntetisk termoplastisk polymer, og der kan deri være inkorporeret in-

different materialer (fyldstoffer) af forskellige typer, såsom for eksempel kaolin, calciumcarbonat, talk, silicater, titandioxid, calciumsulfat, i mængder på op til 70% af deres totale vægt.

Termoplastiske polymere, der kan danne sådanne fibriller, er for eksempel de homopolymere af olefinerne, især ethylen, propylen og 4-methyl-penten-1, af vinylchlorid og af vinylmonomere i almindelighed, af oxymethylen, af amider, af acrylonitril, samt polyesterharpikserne og polymere bestående af de ovenfor angivne copolymeriserbare monomere.

De cellulosefibre, som ledsager de syntetiske fibriller, kan være af kemisk, semi-kemisk eller endog regenereret cellulose, af træpulp, og andre fibre, som normalt anvendes på dette område.

Opvarmningsoperationen under tryk kan f.eks. gennemføres på cylindriske kalandre eller i diskontinuerlige, flade pladepresser, eller på kontinuerlige bæltepresser.

Trykværdierne er fortrinsvis mindst $0,1 \text{ kg/cm}^2$ på de cylindriske kalandre og mindst $0,1 \text{ kg/cm}^2$ i plade- eller bæltepresser.

Fremstillingen af de korrugerede ark kan gennemføres ved at anvende de ark, der kommer fra opvarmnings- og smelteoperationen eller ved at anvende de ark, der endnu ikke er termobehandlet ved passage på par af riflede valser, der er passende opvarmet.

Samlingsoperationen opnås ved at indføre et korrugeret ark mellem to flade ark og ved at få det til at adhærere til dem ved toppen af bølgerne ved smeltning af den termoplastiske polymer, der findes i arket.

Denne måde til opnåelse af adhæsionen (termosvejsningen) kan også anvendes til adhæsion af kun et enkelt, fladt lag til det korrugerede lag, mens det andet flade lag kan bringes til at adhærere til det bølgeformede materiale ved at anvende et konventionelt bindemiddel. Termosvejsemetoden bør i hvert tilfælde foretrækkes i den forstand, at den sikrer en langt bedre adhæsion af lagene under betingelser svarende til høj fugtighed. Denne metode favoriseres ved anvendelsen af høje koncentrationer (over 50 vægt-%) af termo-

plastiske fibriller i de som udgangsmateriale tjenende lag, eller i det mindste i de lag blandt de enkelte lag, som er bestemt til at blive bragt i kontakt og således adhærere til hinanden ved termosvejsning.

Alle de ovenfor beskrevne operationer, der karakteriserer fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan gennemføres kontinuerligt på maskiner af den type, der anvendes til fremstilling af korrugeret pap, der kun består af cellulose (korrugerende maskiner), og som er forsynet med opvarmningsmidler (infrarøde lamper, dampopvarmede cylindre og så videre) til frembringelse af smeltning af de termoplastiske fibriller.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes til fremstilling af korrugeret pap af mono- og multibølgetypen, under anvendelse af et passende antal lag. Indenfor omfanget af denne process kan man indføre talrige varianter, såsom dannelsen på de som udgangsmateriale tjenende lag af homogene lag af kun cellulosefibre, eller af kun termoplastiske fibriller, efterfulgt i dette sidste tilfælde af deres smeltning under dannelsen af en impermeabel polymerfilm.

Opfindelsen er nærmere beskrevet i de nedenstående eksempler.

EKSEMPEL 1

På en papirmaskine med to dyser og under anvendelse af fibriller af polyethylen (smeltetemperatur 135°C) med en længde på 2-3 mm, en gennemsnitlig diameter på $18\text{ }\mu\text{m}$, et specifikt overfladeareal på $5\text{ m}^2/\text{g}$ og indeholdende 30 vægt-% kaolin fremstillede man et af to lag bestående papir, der udviste følgende egenskaber:

Total vægt	200 g/m^2
vægt af 1. lag	100 g/m^2
sammensætning af 1. lag	60% polyethylen-fibriller 40% ubleget nåletræscellulose
vægt af 2. lag	100 g/m^2
sammensætning af 2. lag	100% ubleget nåletræscellulose

Papiret med denne sammensætning blev kalandreret på en cylinder eller valsekalandrer, hvis cylindre blev opvarmet til en temperatur af 160°C . Det tryk, der udøvedes på papiret, androg 8 kg/cm . Tre ruller af det således fremkomne papir blev samtidigt indført i den korrugerende maskine med henblik på fremstilling af et korrugeret pap, der kun var korrugeret med en bølge. Under fremstillingen af pappet fremkom der termosvejsning af et af de to flade papirark til det korrugerede papir, idet man drog omsorg for, at de to papirer blev bragt i kontakt med hinanden ved toppene af bølgerne på den ene side, der er rig på syntetisk pasta. Temperaturen af den bølgeende gruppe ligger mellem 180 og 190°C .

Det andet flade papirark blev limet på den indre side af det bølgeede (korrugerede) papir ved hjælp af en lim på stivelsesbasis. Det således opnåede pap udviste følgende egenskaber:

Vægt	760 g/m^2
tykkelse	$4,6\text{ mm}$
vertikal kompression	66 kg/10 cm
bøjningsbelastning	$3,2\text{ kg}$

Dette pap udviste efter ophold i 72 timer i et værelse ved 4°C og 90% relativ fugtighed følgende egenskaber:

vertikal kompression	30 kg/10 cm
bøjningsbelastning	$1,5\text{ kg}$

EKSEMPEL 2 (komparativ prøve)

Med tre papirer med en tæthed af 200 g/m^2 , bestående udelukkende af ubleget nåletræscellulose af den samme type som den, der anvendes i det foregående eksempel, fremstillede man et pap under de samme driftsbetingelser som dem, der anvendtes i det foregående eksempel.

De tre elementer blev limet til hinanden ved hjælp af en konventionel lim, der er baseret på stivelse. Pappet udviste følgende egenskaber:

Vægt	728 g/m ²
tykkelse	4,3 mm
vertikal kompression	50 kg/10 cm
bøjningsbelastning	0,1 kg

bøjningsbelastningen er bestemt på et forsøgsstykke 7,5 cm bredt og 20 cm langt.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåde til fremstilling af korrugeret pap af bølgetypen, hvor et korrugeret element dannes ud fra et ark, som indeholder termoplastiske polymerfibre, ved, at arket føres på en korrugerende anordning ved en temperatur, som er lig med eller større end de termoplastiske fibres smeltetemperatur, hvorefter der svejses foringer på det korrugerede elements spidser, k e n d e t e g - n e t ved, at der til fremstilling af det korrugerede element og foringerne anvendes ark, som består af eller omfatter et ydre lag med 10-90 vægt-% cellulosefibre og 90-10 vægt-% termoplastiske polymerfibre med et overfladeareal over $1 \text{ m}^2/\text{g}$, at arkene ved fremstillingen af det korrugerede element og foringerne opvarmes under tryk ved en temperatur, som i det mindste er lig de termoplastiske polymerfibres smeltetemperatur, og at mindst én foring svejses til det korrugerede elements spidser ved, at spidsernes overflader og foringen indeholdende den termoplastiske polymer bringes i indbyrdes kontakt, hvorefter den termoplastiske polymer smeltes.