



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 63453
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 H 5/20

(21) Patentihakemus — Patentansökan	782163
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.07.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	05.07.78
(41) Tulut julkiseksi — Blivit offentlig	28.01.79
(44) Nähtävölkäpönan ja kuul.julkaköan pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	28.02.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuolköus — Begärd prioritet	27.07.77
USA(US) 819425	

(71) Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware 19899, USA(US)

(72) Terence William Rave, Wilmington, Delaware, USA(US)

(74) Oy Heinänen Ab

(54) Menetelmä paperin valmistuksessa käytettävien hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi - Förfarande för framställning av hydrofila polyolefinfibrer för användning vid papperstillverkning

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi, jossa menetelmässä ruiskutetun, reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävän polyolefiinikuituseoksen sisältämiä kuituja käsitellään vesiliukoisella kationisella polymeerillä ja vesiliukoisella anionisella polymeerillä kuitujen saattamiseksi hydrofiilisiksi. Tällaiset hydrofiiliset kuidut ovat helposti veteen dispergoituvia ja niitä voidaan sekoittaa selluloosakuituihin niin, että saadaan korkealaatuista paperia tavallisilla paperinvalmistusmenetelmillä.

Viime vuosina on kovasti pyritty kehittämään kuituisia polyolefiinimassoja, joilla on hydrofiilisiä ominaisuuksia. Tässä tarkoituksessa kehitetty menetelmä hydrofiilisten ominaisuuksien saavuttamiseksi on selostettu US-patentissa 3 743 570 (Yang et al), jonka haltijana on Crown Zellerbach Corporation. Tämän patentin mukaisesti laajapintaaisia polyolefiinikuituja

käsitellään hydrofiilisellä kolloidisella polymeeri-lisäaineella, jonka muodostavat kationinen polymeeri, kuten melamiini-formaldehydi, sekä anioninen polymeeri, kuten karboksimeetyyliselloosa. Eräs toinen menetelmä hydrofiilisten polyolefiinimassojen valmistamiseksi on käsittänyt polyolefiinin ja lisäaineen, esim. hydrofiilisen saven tai hydrofiilisen polymeerin, esim. polyvinyylialkoholin, ruiskuttamisen. Tässä menetelmässä käytetyssä ruiskutuksessa polyolefiini ja hydrofiilinen lisäaine dispergoidaan nesteeseen, joka ei ole kummankaan aineosan liuotin normaalissa kiehumapisteessään, kuumennetaan saatu dispersio ilmakehän painetta korkeammassa paineessa polymeerin ja kaiken liuottimeen liukenevan lisäaineen liuottamiseksi, ja sitten saatetaan saatu aineosos alennettuun lämpötilaan ja paineeseen, tavallisesti ilmakehän paineeseen, kuitutuotteen muodostamiseksi.

Näiden hydrofiilisten polyolefiinimassojen huomattavana puutteena on ollut se, että kun ne on sekoitettu puumassan kanssa, saadut paperituotteet ovat olleet huomattavasti heikompia kuin pelkästä puumassasta valmistetut paperit. Polyolefiinimassan ja puumassan seoksesta valmistetun paperin lujuudesta on kuitenkin havaittu jonkin verran paranemista, kun polyolefiinimassalle on annettu anioninen luonne. Esimerkiksi DE-patentissa 2 413 922 (Toray Industries, Inc.) käsitellään anionisten massojen valmistusta ruiskutettavista polyolefiinien ja olefiinisten yhdisteiden ja maleiinihappoanhydridien tai metakryylihappojen sekapolymeerin seoksista. Näiden massojen ja puumassan seoksista on saatu paperia, jonka vetomurtolujuus on parempi kuin paperin, jossa ei ole sekapolymeeriosaa.

Tämän keksinnön päämääränä on aikaansaada polyolefiinimassojen ja puumassojen seoksista valmistettua paperia, jolla on entistä paremmat lujuusominaisuudet kuivana. Keksinnön muodostaa ko. paperin valmistukseen soveltuvien polyolefiinikuitujen valmistusmenetelmä jolle on tunnusomaista se, että reagoivia karboksyyli-ryhmiä sisältävän polyolefiinikuituseoksen sisältämiä kuituja sekoitetaan suspentoituneina laimeaan vettä sisältävään seokseen, jossa on kationista polymeeriä joka on (a) ammoniakin tai alemman alkyyliamiinin ja epikloorihydriini-modifioidun aminopolyamidin reaktiotuote, joka aminopolyamidi on johdettu dikarboksyylihaposta ja polyalkyleenipolyamiinista, jossa on kaksi pri-

määristä amiiniryhmää ja ainakin yksi sekundäärinen tai tertiäärinen amiiniryhmä, tai (b) epikloorihydriinin ja syanamidin tai disyanamidin ja polyalkyleenipolyamiinin kondensaatin reaktiotuote, jolloin polyalkyleenipolyamiinin kaava on $H_2N(C_nH_{2n}NH)_xH$, jossa n on kokonaisluku 2-8 ja x kokonaisluku 2 tai suurempi, tai (c) poly(diallyylidialkyyliammoniumkloridi) tai (d) poly(akrylaatti- tai metakrylaattialkyyliesteri, joka sisältää kvaternäärisiä ammoniumryhmiä), sekä anionista polymeeriä, joka on reaktiotuote reaktioista glyoksaalin ja (a) noin 2-15 % akryylihappoyksiköitä sisältävän polyakryyliamidin välillä tai (b) osittain hydrolysoidun, haaroituneen poly(β -alaniini)n, joka sisältää noin 1-10 mooliprosenttia karboksyyliiryhmiä, laskettuna toistuvista amidiryhmistä, välillä, jolloin seoksen kationisen polymeerin ja anionisen polymeerin välinen suhde on noin 3:1 - 1:5 paino-osaa ja kuituseoksen kuituihin saostuneen polymeeriseoksen määrä on noin 1-15 painoprosenttia sanotusta kuituseoksesta. Keksinnön mukaisen menetelmän merkittävänä piirteenä on, että kuitujen modifiointivaiheessa käytetty kationinen typpipitoinen polymeeri ei oleellisesti lisää paperituotteen märkälujuutta ja tekee siten mahdolliseksi helpon toistokäsittelyn.

Eräänä esimerkkinä tästä keksinnöstä dispergoidaan polypropyleenia ja etyleeniakryylihapposekapolymeeria liuottimeen, esim. metyleenikloridiin, ja dispersio kuumennetaan suljetussa systeemissä noin 190°:een C polymeeriaineosien liuottamiseksi liuottimeen. Näissä olosuhteissa metyleenikloridihöyryjen synnyttämä paine on luokkaa 42 kg/cm². Kun on johdettu tyypeä systeemin höyrynpaineen nostamiseksi noin arvoon 70 kg/cm², saatu liuos yhdistetään ilmakehään aukon kautta, jolloin metyleenikloridiliuotin haihtuu ja muodostuu kuitutuote. Tämä suspendoidaan sitten vesiliuokseen, joka on muodostettu sekoittamalla esim. ammoniakkin ja epikloorihydriini-modifioidun poly(dietyleenitriamiiniadiipiinihapon reaktiotuotteen laimeaa vesiliuosta esim. glyoksaali-modifioidun poly(akryyliamidi-seka-akryylihapon) laimean vesiliuoksen kanssa, ja saadun suspension aineosat saatetaan kiinteään kosketukseen toistensa kanssa sekoittamalla. Käsitteltyt kuidut voidaan sitten erottaa ja varastoida kostean paakun muodossa, taikka kuidut sisältävä suspensio voidaan suoraan käyttää paperin valmistukseen.

Esimerkki A

Kationinen vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri valmistettiin dietyleenitriamiinista, adipiinihaposta, epikloorihydriinistä ja ammoniakista. 0,97 moolia dietyleenitriamiinia lisättiin reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella ja palautusjäähdyttimellä. Astiaan lisättiin vähitellen mooli adipiinihappoa samalla sekoittaen. Kun happo oli liuennut amiinin reaktioseos kuumennettiin lämpötilaan $170-175^{\circ}\text{C}$ ja pidettiin tässä puolitoista tuntia, jona aikana reaktioseos oli käynyt hyvin jähmeäksi. Seos jäähdytettiin sitten 140°C -asteiseksi ja siihen lisättiin vettä niin paljon, että saatu polyamidiliuos sisälsi kiinteää ainetta noin 50 %. Tästä liuoksesta otetun polyamidinäytteen havaittiin omaavan ominaisviskositeetin 0,155 desilitraa grammaa kohti mitattuna 2-prosenttisena ammoniumkloridin yksimolaarisessa vesiliuoksessa.

Polyamidiliuos laimennettiin niin että se sisälsi 13,5 % kiinteää ainetta sekä kuumennettiin 40°C :een, siihen lisättiin hitaasti epikloorihydriiniä määrä, joka vastasi 1,32 moolia yhtä moolia kohti polyamidin sisältämästä sekundäärisestä amiinista. Sitten reaktioseos kuumennettiin ja pidettiin lämpötilassa $70-75^{\circ}\text{C}$ kunnes se saavutti Gardner-viskositeetin E-F. Sitten liuoksen pH-arvoksi säädettiin 4,7 väkevän rikkihapon avulla. Saatu lios sisälsi 12,5 % kiinteää ainetta ja sen Gardner-viskositeetti oli B-C. 80 osaa tätä liuosta laimennettiin niin että se sisälsi 10 % kiinteää ainetta, 20 osan avulla vettä. Kun oli lisätty natriumhydroksidia niin paljon, että liuoksen pH oli 7, liuos yhdistettiin 18,7 osan kanssa väkevää (28 %) ammoniakkin vesiliuosta ja kuumennettiin palautusjäähdyttimen alla kahden tunnin ajan $80-85^{\circ}\text{C}$:ssa. Saatu liuos sisälsi 10,1 % kiinteää ainetta.

Esimerkki B

Valmistettiin toinen tyypillinen kationinen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri, käyttäen tällä kertaa reagoivina aineina dietyleenitriamiinia, disyandiamidia ja epikloorihydriiniä. 206,4 osaa dietyleenitriamiinia lisättiin reaktioastiaan, jossa oli mekaaninen sekoitin, lämpömittari ja palautusjäähdytin. Sitten astiaan lisättiin vähitellen 165 osaa disyandiamidia samalla sekoittaen. Reaktioseos lämmitettiin hitaasti 130°C :een, jolloin kehittyi voimakkaasti ammoniakkia ja reaktioseoksen lämpötila kohosi eksotermisesti 160°C :een. Kun lämpötila oli pidetty tässä arvossa kolmen tunnin ajan, reaktioseos jäähdy-

tettiin ja laimennettiin lisäämällä vettä niin paljon, että saadun kondensaatiotuotteen suspension kiinteiden aineiden määrä oli 58,8 %.

Kahdeksankymmenetäviisi osaa edellämainittua suspensiota laimennettiin vedellä niin että kiinteiden aineiden määrä oli 25 % ja se kaadettiin mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttimellä varustettuun reaktioastiaan. Kun seos oli sekoittaen kuumennettu 60^o:een C, astiaan lisättiin hitaasti 35,5 osaa epikloorihydriiniä, jolloin lämpötila pidettiin 60^o:ssa C. Reaktioseos pidettiin tässä lämpötilassa kunnes saavutettiin Gardner-Holdt-viskositeetin arvo N, jolloin lisättiin 200 osaa vettä reaktion päättämiseksi. Kun liuoksen pH-arvoksi oli saatu 5 lisäämällä muurahaishappoa, kiinteiden aineiden pitoisuus oli 19,4 %.

Esimerkki C

Vielä eräs tyypillinen kationinen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri valmistettiin metakryloyylioksietyylitrimetyyliammoniummetyylisulfaattista. 20 osaa tätä ammoniumyhdistettä liuotettiin 175 osaan vettä ja saatuun liuokseen lisättiin 0,04 osaa kuparisulfaattia. Liuos kuumennettiin 70^o:een C samalla johtaen typpeä. Tässä lämpötilassa lisättiin 0,2 osaa ammoniumpersulfaattia liuotettuna 4,4 osaan vettä, ja liuoksen lämmitystä jatkettiin tunnin ajan. Saatuun poly(metakryloyylioksietyylitrimetyyliammoniummetyylisulfaatti)liuos sisälsi 20 % kiinteää ainesta ja sen Brookfield-viskositeetti oli 72 senttipoisia 21^o:ssa C.

Esimerkki D

Anioninen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri valmistettiin akryyliamidista, akryylihaposta ja glyoksaalista. Mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä sekä typpijohdolla varustettuun reaktioastiaan lisättiin 890 osaa vettä. Sitten tähän liuotettiin 98 osaa akryyliamidia, kaksi osaa akryylihappoa ja puoli-toista osaa 10-prosenttista kuparisulfaatin vesiliuosta. Saatuun liuokseen johdettiin typpeä ja sen kuumennettiin 76^o:een C, missä lämpötilassa lisättiin kaksi osaa ammoniumpersulfaattia liuotettuna kuuteen ja puoleen osaan vettä. Reaktioseoksen lämpötila kohisi 21, 5^oC persulfaatin lisäystä seuranneiden 3 minuutin aikana. Lämpötilan alettua takaisin 76^o:een C, tämä säilytettiin 2 tunnin ajan, minkä jälkeen reaktioseosta jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Saadun reaktioliuoksen Brookfield-viskositeetti oli 54 senttipoisia 21^o:ssa C ja se

sisälsi alle 0,2 % akryyliamidia polymeerimäärästä laskettuna.

766,9 osaan edellämainittua liuosta (76,7 osaa polymeeriä, joka sisälsi 75,2 osaa eli 1,06 moolia amidikerrannaisia lisättiin 39,1 osaa 40-prosenttista glyoksaalin vesiliuosta (15,64 osaa eli 0,255 ekvivalenttia amidikerrannaisista laskettuna, glyoksaalia). Saadun liuoksen pH säädettiin arvoon 9,25 lisäämällä 111,3 osaa 2-prosenttista natriumhydroksidin vesiliuosta. Noin 20 minuutissa lisäyksen jälkeen liuoksen Gardner-viskositeetti oli kohonnut A:sta E:hen. Sitten reaktio lopetettiin lisäämällä 2777 osaa vettä ja noin 2,6 osaa 40-pros. rikkihappoa. Saadun liuoksen pH oli 4,4 ja se sisälsi 2,2 % kiinteää ainesta.

Esimerkki E

Toinen tyypillinen anioininen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri valmistettiin käyttämällä reagoivina aineina vain akryyliamidia ja glyoksaalia. Sekoittimella, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttimellä varustettuun reaktioastiaan kaadettiin 350 osaa akryyliamidia, 1 osa fenyyli- β -naftyyliamiinia ja 3870 osaa klooribenseeniä. Tämä seos kuumennettiin voimakkaasti sekoittaen lämpötilaan 80-90°C akryyliamidin osittain sulattamiseksi ja osittain liuottamiseksi. Seokseen lisättiin sitten 1 osa natriumhydroksidihiutaleita, jolloin tapahtui induktioajan jälkeen eksoterminen reaktio ja polymeeri erottui reaktioastian seinämiin ja sekoittimeen. Lisättiin vielä 3 yhden osan erää natriumhydroksidihiutaleita 30 minuutin välein, minkä jälkeen reaktioseoksen lämpötila pidettiin noin 90°C:ssa C tunnin ajan. Sitten kuuma klooribenseeni dekantoitiin ja jäännöksenä oleva kiinteä vesiliukoinen poly(β -alaniini) pestiin kolmasti asetonilla ja liuotettiin sitten huoneen lämpötilassa 1000 osaan vettä. Näij saatu samaa liuos, jonka pH oli noin 10,5, kuumennettiin noin 75°C:een C ja pidettiin tässä noin 30 minuuttia, jolloin tapahtui amidiryhmien osittainen hydrolyysi poly(β -alaniini)ssa, ja liuoksen läpi johdettiin höyryä kunnes klooribenseenijäännös oli poistunut ja viimeiset jäljet polymeeristä liuenneet. Jäähdyttämisen jälkeen liuoksen pH säädettiin arvoon 5,5 rikkihapolla. Liuennut polymeeri sisälsi noin 2 mooliprosenttia karboksyyli-ryhmiä, määritettynä potentiometrisellä titrauksella.

Mainitun polymeerin 15-prosenttiseen vesiliuokseen lisättiin glyoksaalin 40-prosenttista vesiliuosta niin paljon, että glyoksaalia oli 25 mooliprosenttia polymeerin amidikerrannaisryhmistä. Saadun liuoksen pH nostettiin hitaasti arvoon 9,0-9,5 huoneen lämpötilassa lisää-

mällä natriumhydroksidin laimeaa vesiliuosta, ja pH pidettiin tällä tasolla, kunnes Gardner-viskositeetti oli kohonnut 5-6 yksikköä. Sitten liuos laimennettiin nopeasti vedellä, niin että kiinteän aineksen kokonaismäärä oli 10 %, ja sen pH säädettiin arvoon 5,0 rikkihapon avulla.

Esimerkki 1

180 osaa isotaktista polypropyleenia, jonka ominaisviskositeetti oli 2,7 dekahydronaftaliinissa 135^o:ssa C, sekä 1020 osaa pentaania si-
joitettiin suljettuun autoklaaviin. Autoklaavin sisältöä sekoitettiin ja kuumennettiin 160^o:een C, missä lämpötilassa höyrynpaine autoklaavissa nostettiin arvoon 59,5 kg/cm² johtamalla tyypeä. Saatua liuos ruiskutettiin autoklaavista ilmaan suuttimen läpi, jonka halkaisija oli 1 mm ja pituus 1 mm, mistä oli seurauksena pentaaniliuottimen haihtuminen ja halutun kuitutuotteen muodostuminen.

Ruiskutettu kuituvalmiste sekoitettiin valkaistun sulfaattiselluloosan kanssa (50:50, RBK:WBK, 500 Canadian Standard Freeness), jota oli 6 % laskettuna polypropyleenikuiduista, ja kuituseos kiekkopuhdistettiin, kunnes se tuli veteen dispergoituvaksi. 110 osaa kuituseosta suspentoitiin 7090 osaan vettä, saatua suspensiota sekoitettiin ja sen läpi johdettiin kaasuseos, joka sisälsi 3 % otsonia hapessa, huoneen lämpötilassa nopeudella noin 0,09 m³/min viiden tunnin ajan. Otsonoitujen massakuitujen happoluku vastasi tällöin 0,06 milliekvivalenttia karboksyyli-ryhmiä kuitugrammaa kohti.

30 osaa otsonoitua massaa sekoitettiin 70 osaan valkaistua sulfaattiselluloosaan ja saadun seoksen eriin lisättiin paperinvalmistusastioissa 5 %, laskettuna seoksen puhdistetun selluloosan määrästä, seosta, joka käsitti seuraavaan: (a) Kymene[®] 557:n (kationinen polymeeri, joka on muodostettu epikloorihydriinin ja adipiinihaposta ja dietyleenitriamiinista johdetun aminopolyamidin reaktiosta) ja esimerkin D mukaisesti valmistetun anionisen polymeerin seosta, jolloin suhde kationinen: anioninen on 1:5 paino-osaa, (b) seosta, joka sisältää esimerkin A mukaisesti valmistettua kationista polymeeria ja esimerkin D mukaisesti valmistettua anionista polymeeria, jolloin suhde kationinen: anioninen on 1:5 paino-osaa, (c) seosta, jossa on esimerkin B mukaisesti valmistettua kationista polymeeria ja esimerkin D mukaisesti valmistettua anionista polymeeria, jolloin suhde kationinen: anioninen on 1:5 paino-osaa ja (d) seosta, jossa on esimerkin C mukaisesti valmistettua kationista polymeeria ja esimerkin D mukaisesti valmis-

tettua anionista polymeeria, jolloin suhde kationinen:anioninen on 1:5 paino-osaa.

Kun lisäaineet on huolellisesti sekoitettu selluloosan kanssa, valmistettiin käsin koearkkeja, kuivattiin nämä ja kalanteroitiin paineella n. 90 kg/cm^2 60° :ssa C. Määritettiin kalanteroitujen arkki- en läpikuultamattomuus, valkoisuusaste ja Mullen-puhkaisulujuus. Tulokset on esitetty taulukossa 1. Tässä mainituista arvoista Mullen-puhkaisulujuuden arvot ovat prosentteina vertailuun käytetyn 100-prosenttisen puumassan arvoista, ja kaikki on korjattu vastaamaan painoa 18 kg/riisi.

Taulukko 1

<u>Lisäaine</u>	<u>Valkoisuusaste</u>	<u>Läpikuultamattomuus</u>	<u>Mullen-puhkaisulujuus</u>
	(%)	(%)	(%)
(a)	87.8	84.5	74
(b)	87.1	84.7	70
(c)	87.5	84.3	75
(d)	88.0	84.0	74

pH-arvossa 10 ja lämpötilassa 66°C suoritettut tutkimukset osoittivat, että paperit, jotka oli valmistettu käyttäen lisäaineita (b), (c) ja (d) sulputtuivat täysin 10,5 ja 5 minuutin kuluttua, kun taas paperi, jossa lisäaineena oli (a) vaati 20 minuuttia täydelliseen sulputtumiseen. Nämä tutkimukset suoritettiin tavanomaisella TAPPI-hajoittimella, joka on selostettu artikkelissa TAPPI Method 205 os-71, käyttäen 2800 rpm ja $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$:n paperia ja sakeuden ollessa 1,33 %.

Esimerkki 2

Noudatettiin esimerkin 1 menetelmää käyttäen lisäaineita (a) seosta Kymene[®] 557 ja esimerkin E mukaista anionista polymeeria, jolloin suhde kationinen:anioninen oli 1:3 paino-osaa, ja (b) seosta esimerkin B mukaisesta kationisesta polymeerista ja esimerkin E mukaisesta anionisesta polymeerista, jolloin suhde kationinen:anioninen oli 1:3 paino-osaa. Näin saaduilla käsin tehdyillä arkeilla saadut tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

<u>Lisäaine</u>	<u>Valkoisuusaste</u>	<u>Läpikuultamattomuus</u>	<u>Mullen-puhkaisu- lujuus</u>
	(%)	(%)	(%)
(a)	89.0	85.0	77
(b)	88.5	84.5	74

Hylkypaperin uudelleen käsittelykokeet, jotka suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1, osoittivat että paperi, jossa käytettiin lisäainetta (b) sulputtui täydellisesti 10 minuutissa, kun taas paperi, jossa lisäaine oli (a), vaati 30 minuuttia täydelliseen sulputtumiseen.

Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä erona vain se, että suhde kationinen:anioninen oli seoksissa 1:3. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

<u>Lisäaine</u>	<u>Mullen-puhkaisu- lujuus</u>	<u>Toistokäsitteltyvyys (min)</u>	
	(%)	<u>riittävä</u>	<u>täydellinen</u>
(a)	76	10	40
(b)	74	5	10
(c)	76	5	10
(d)	71	-	5

Käsintehtyjen arkkien valkaisuaste ja läpikuultamattomuus olivat oleellisesti samat kuin esimerkissä 1.

Esimerkkien 1-4 tuloksiin verrattavia tuloksia saatiin, kun esimerkin 1 otsonoidut selluloosakuidut korvattiin ruiskutetuilla kuitumaisilla anionisilla polyolefiiniyhdisteillä, jotka sisälsivät karboksyyliä reagoivia ryhmiä ja jotka oli valmistettu seuraavien esimerkkien mukaisesti.

Esimerkki 5

90 osaa isotaktista polypropyleenia, jonka ominaisviskositeetti oli 2,1 dekahydronaftaleenissa 135⁰:ssa C, ja 10 osaa etyleeniakryylihap-

posekapolymeeria (Dow, 92:8 etyleeniakryylihapo, sulamisindeksi 5,3) lisättiin suljettuun autoklaaviin, jolloin liuottimena oli 400 osaa metyleenikloridia. Autoklaavin sisältöä sekoitettiin ja se kuumennettiin lämpötilaan 220°C , missä lämpötilassa autoklaavin höyrönpaine nostettiin arvoon 70 kg/cm^2 johtamalla typpeä. Saatu liuos ruiskutettiin autoklaavista ilmaan suuttimen läpi, jonka halkaisija oli 1 mm ja pituus 1 mm, jolloin metyleenikloridi-liuotin haihtui ja muodostui haluttu kuitutuote. Tätä kiekkopuhdistettiin sitten 6 minuutin ajan Sprout Waldron-levypuhdistajassa vesipitoisuuden ollessa 1,5 %.

Esimerkki 6

Esimerkin 5 menetelmä suoritettiin käyttäen 200 osaa kiteistä polypropyleenia, johon oli ympätty 3 painoprosenttia maleiinihappoanhydridiä, 2672 osaa metyleenikloridia, lämpötilassa 200°C ja paineessa 70 kg/cm^2 . Ruiskutettu kuitutuote kiekkopuhdistettiin esimerkin 5 tavalla.

Esimerkki 7

Käytettiin esimerkin 5 menetelmää ruiskutettujen kuitutuotteen valmistamiseksi kiteisestä polypropyleenistä, johon oli ympätty 6 painoprosenttia akryylihapoa. Dispergoimisaineena käytettiin 3:2 painosuhteista vesi-heksaania. Kuitutuote kiekkopuhdistettiin esimerkin 5 tavalla.

Esimerkki 8

90 osaa suurtiheyksistä polyetyyleenia (DuPont, sulamisindeksi 5,5-6,5 190°C) korvasi esimerkin 5 polypropyleenin ja sen seos etyleeni-akryylihapposekapolymerin kanssa ruiskutettiin metyleenikloridiliuoksesta 200°C ja paineessa 70 kg/cm^2 . Kuitutuote kiekko-kuivattiin esimerkin 5 tavalla.

Esimerkki 9

80 osaa esimerkin 5 polypropyleeniä ja 20 osaa styreeni-maleiinihappoanhydridisekapolymeeria (Arco, 75:25 styreeni:maleiinihappoanhydridi, molekyylipaino 19 000) sijoitettiin suljettuun autoklaaviin 250 osan kanssa heksaania ja 250 osan kanssa vettä. Autoklaavin sisältöä

sekoitettiin ja se kuumennettiin lämpötilaan 220°C , missä lämpötilassa autoklaavin höyrynpaine nostettiin arvoon 70 kg/cm^2 typen avulla. Saatu emulsio ruiskutettiin autoklaavista ilmaan suuttimen läpi, jonka halkaisija oli 1 mm ja pituus 1 mm, jolloin muodostui kuitutuote. Tämä kiekkopuhdistettiin esimerkin 5 tavalla.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä anioninen polyolefiiniyhdiste, joka sisältää reagoivia karboksyyli-ryhmiä, voi olla polyolefiini, joka sisältää karboksyyli-ryhmiä, jotka on liitetty polymeerimolekyylisiin ympäällä polyolefiiniin monomeeria, joka sisältää reagoivia karboksyyli-ryhmiä, tai hapettamalla polyolefiinia hapella tai otsonilla taikka yhdiste voi olla polyolefiinin ja anionisen, reagoivia karboksyyli-ryhmiä sisältävän polymeerin seos. Polymeeri voi joka tapauksessa olla polyetyleni, polypropyleeni, etyleeni-propyleenisekapolymeeri tai mikä tahansa näistä polyolefiineista seos.

Kun anioninen polyolefiiniyhdiste on polyolefiinin ja reagoivia karboksyyli-ryhmiä sisältävän anionisen polymeerin seos, viimeksi mainittu aineosa voi olla polyolefiini, joka sisältää karboksyyli-ryhmiä liitetyneinä suoraan polymeerirunkoon, polyolefiini, johon on ympätty akryylihapo, metakryylihapo, maleiinihapoanhydridi tai näiden seos, etyleenin, propyleenin, styreenin, alfa-metyyli-styreenin tai näiden seoksen sekapolymeeri, akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapoanhydridin tai näiden seoksen kanssa, taikka mikä tahansa näistä anionisista polymeerikomponenteista seos. Polyolefiini kaikissa yhteyksissä taas voi olla polyetyleni, polypropyleeni, etyleeni-propyleenisekapolymeeri tai näiden seos.

Edellä mainituissa polyolefiinin ja anionisen, reagoivia karboksyyli-ryhmiä sisältävän polymeerin seoksissa aineiden väliset suhteet voivat olla edullisesti välillä 95:5-80:20 paino-osaa, ja anionisen polymeerin karboksyylin määrä on noin 3-30 painoprosenttia. Yleensä tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn anionisen polyolefiinin tulisi sisältää niin suuri määrä reagoivia karboksyyli-ryhmiä, että saadaan ainakin 0,01, edullisesti ainakin noin 0,04 milliekvivalenttia karboksyyli-ryhmiä polyolefiinimassagrammaa kohti. Näiden karboksyyli-ryhmien määrän tulee lisäksi olla sellainen, että niitä on noin 1 milliekvivalentti polyolefiinimassagrammassa. Erittäin toivottava määrä on noin 0,04 -0,2 milliekvivalenttia grammassa.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän kuidunmuodostusvaiheessa käytetty dispergoimisaine sisältää orgaanista liuotinta, joka ei normaalis-

sa kiehumapisteessään ole liuotin kuitujen muodostukseen käytettävälle polyolefiinille. Se voi olla eräissä esimerkeissä esitetty metyleenikloridi tai muu halogenoitu hiilivety, esim. kloroformi, hiilitetrakloridi, metyylikloridi, etyylikloridi, trikloorifluorimetaani tai 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaani. Käyttökelpoisia ovat myös aromaattiset hiilivedyt, kuten benseeni, tolueni tai ksyleeni; alifaattiset hiilivedyt, kuten butaani, pentaani, heksaani, heptaani, oktaani ja niiden isomeerit, sekä alisykliset hiilivedyt, kuten sykloheksaani. Voidaan käyttää liuotinseoksia ja vettä voi olla mukana, milloin halutaan muodostaa emulsio polyolefiiniseoksesta. Lisäksi liuotinhöyryjen kehittämää painetta voi, ja normaalisti sen tekeekin, lisätä paineinen tehoton kaasu, kuten typpi tai hiilidioksidi.

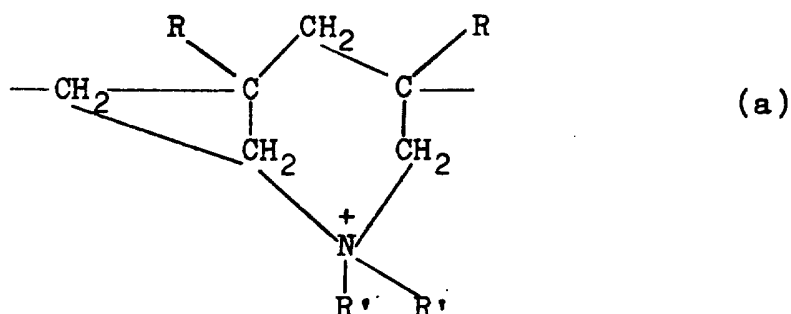
Kuituja muodostettaessa liuoksen polyolefiinikoostumuksen väkevyys on tavallisesti noin 5-40 painoprosenttia, edullisesti noin 10-20 painoprosenttia. Lämpötila, johon liuottimessa oleva polyolefiinidispersio kuumennetaan liuoksen muodostamiseksi, on riippuvainen käytetystä liuottimesta ja sen tulisi olla riittävän korkea aineseksen liuottamiseksi. Kuidunmuodostuslämpötila on yleensä alueella noin 100-225°C. Polyolefiiniseos-liuoksen paine voi olla noin 42-105 kg/cm², mutta edullisesti se on noin 63-84 kg/cm². Suuttimen, jonka läpi liuos puristetaan, tulisi olla halkaisijaltaan noin 0,5-15 mm, edullisesti 1-5 mm, ja suuttimen pituuden suhde sen halkaisijaan on noin 0,2:10.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän kuidun modifiointivaiheessa kuituisen anionisen polyolefiiniseoksen, joka sisältää reagoivia karboksyyli-ryhmiä, kuidut suspendoidaan laimeaan määrättyjen kationisten ja anionisten typpipitoisten polymeerien laimeaan vesiliuokseen ja suspensiota sekoitetaan, jolloin niitä saostuu kuiduille noin 1-15 painoprosenttia laskettuna kuituaineseoksen painosta. Näiden polymeerien kationisen ja anionisen polymeerin suhde on alueella noin 3:1-1:5 paino-osaa, edullisesti noin 1:1-1:3 paino-osaa. Edullinen kationinen polymeeriaine mainitussa seoksessa on sekundäärisiä ja tertiäärisiä amiiniryhmiä tai molempia näistä sisältävästä polymeeristä johdettu. Tyypillisenä tällaisena polymeerinä mainittakoon kationinen polymeerikomponentti, jota käytettiin useissa esimerkeissä, nimittäin ammoniakki ja epikloorihydriinillä modifioitunut aminopolyamidin, joka on johdettu dietyleenitriamiinista ja adipiinihaposta, seos. Tämän tuotteen valmistus on esitetty esimerkissä A. Tavallisesti kuitenkin tämän ryhmän kationiset polymeerit ovat ammoniakki tai alemman alkyyli-

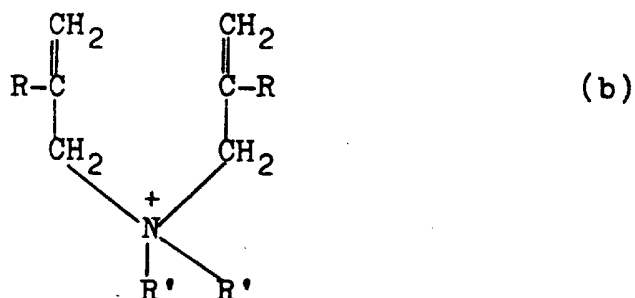
amiinin ja epikloorihydriinillä modifioidun aminopolyamidin, joka on johdettu dikarboksyylilihaposta ja polyalkyleenipolyamiinista, jossa on kaksi primääristä amiiniryhmää ja ainakin yksi sekundäärinen tai tertiäärinen amiiniryhmä, reaktiotuotteita, niinkuin US-patenttijulkaisussa 3 951 921 on selostettu.

Toinen edullisten kationisten polymeerien tyypillinen ryhmä ovat polymeerit jotka ovat vesiliukoisia reaktiotuotteita epikloorihydriinin ja polyalkyleenipolyamiinien kondensaattien sekä syanamidin tai disyandiamidin välisestä reaktiosta. Esimerkki tämän ryhmän tuotteen valmistuksesta on esitetty esimerkissä B. Muita tuotteita ja menetelmiä niiden valmistamiseksi on esitetty US-patenttijulkaisussa 3 403 113.

Vielä eräs tässä keksinnössä käyttökelpoisten kationisten polymeerien ryhmä on poly(diallyylidialkyyliammoniumkloridi)t. Nämä ovat lineaarisia polymeereja, joissa on yksiköitä, joita esittää kaava:



jossa R tarkoittaa vetyä tai alempaa alkyyliä ja R' on alkyyli tai substituoitu alkyyli ryhmä. Mainitun kaavan esittämiä yksiköitä sisältäviä polymeereja saadaan polymeroimalla kvaternääristä ammoniumkloridisuola-monomeeria, jossa kvaternääristä ammoniumkationia esittää kaava:



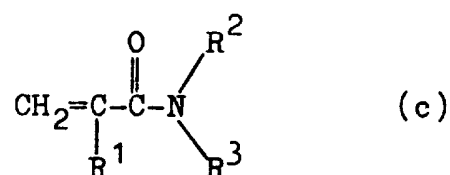
jossa R ja R' tarkoittavat samaa kuin edellä, kun läsnä on vapaita radikaaleja sisältävää katalysaattoria.

Molemmissa edellä olevissa kaavoissa R voi olla sama tai eri ryhmä

ja, niinkuin on mainittu se voi olla vety tai alempi alkyyli. Alkyyli-ryhmä voi sisältää 1-4 hiiliatomia ja edullisesti se on metyyli, etyyli, isopropyyli tai n-butyli. R' kaavassa on alkyyli tai substituoitu alkyyli-ryhmä. R' alkyyli-ryhmänä voi sisältää 1-18 hiiliatomia, edullisesti 1-6 hiiliatomia, ja se on esim. metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, tert-butyli, heksyyli, oktyyli, dekyyli, dodekyyli, tetradekyyli tai oktadekyyli. R' voi myös olla substituoitu alkyyli-ryhmä. Sopivia substituentteja ovat yleensä kaikki ryhmät, jotka eivät ole mukana polymeroitumisessa vinyylisen kaksoissidosten kautta. Tyypillisiä substituentteja ovat karboksylaatti, syaano, eetteri tai amido. Edellä mainittujen diallyyldialkyyliammoniumkloridipolymeerien valmistus on esitetty US-patenttijulkaisussa 3 288 770.

Lopuksi keksinnön mukaisesti käyttökelpoinen tehokas kationipolymeeri-ryhmä on sellainen, jossa polymeerit ovat homopolymeereja tai määrättyjä akrylaatin ja metakrylaatin alkyyliestereiden sekapolymeereja, jotka sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Esimerkkinä tämän tuotteen valmistuksesta on esimerkissä C esitetty kationinen polymeeri. Niinkuin US-patenttijulkaisussa 3 686 109 on mainittu, näiden yhdisteiden alkyleeniryhmä sisältää edullisesti 2-4 hiiliatomia, niinkuin esim. metakryloyylioksietyylidimetyyliammoniumkloridi ja akryloyylioksi-n-butyylidimetyyliammoniummetyylisulfaatti. Muita tyypillisiä monomeereja ovat akryloyylioksietyylitrimetyyliammoniummetyylisulfaatti, metakryloyylioksietyylitrimetyyliammoniummetyylisulfaatti, metakryloyylioksietyylidimetyyliammoniummetyylisulfaatti ja metakryloyylioksietyylidimetyyliammoniumkloridi. Kaikki nämä monomeerit sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, joissa on kolme alkyyli-substituenttia, joista jokainen sisältää 1 tai 2 hiiliatomia.

Jokainen edellä mainituista monomeeriestä voidaan sekapolymeroida akryyliamidin kanssa, jota esittää kaava



jossa jokainen ryhmistä R¹, R² ja R³ voi olla vety tai alempi alkyyli-ryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia. Tyypillisiä mainitun kaavan mukaisia yhdisteitä ovat akryyliamidi, metakryyliamidi ja N-isopropyyli-

liakryyliamidi, joista edullisin on akryyliamidi. Akryyliamidimono-meereja voidaan käyttää määriä, jotka ovat aina noin 75 mooliprosenttiin sekapolymeeroituina akrylaatti- ja metakrylaattiestereiden kanssa, jotka sisältävät kvaternäärisiä ammoniumryhmiä. Polymeroimismenetelmät ovat sinänsä tunnettuja.

Esimerkeissä on esitetty myös polymeerejä, joita voidaan käyttää vesiliuoksen tai dispersion anionisina polymeerikomponentteina, jossa liuoksessa tai dispersiossa kuituisen, reagoivia karboksyyli-ryhmiä sisältävän anionisen polyolefiinin kuidut modifioidaan. Eräs näistä on glyksaalin ja akryyliamidin ja akryylihappoa sekapolymeeroimalla saadun polyakryyliamidin reaktiotuote. Tällaisen valmistus on esitetty esimerkissä D. Sekapolymeerin akryylihappoyksiköiden määrä voi olla noin 2-15 %. Vastaavanlaisia tuotteita voidaan valmistaa osittain hydrolysoimalla polyakryyliamidin tai poly(akryyliamidi-seka-alkyyliakrylaatti)a esim. akryyliamidin ja etyyliakrylaatin sekapolymeeria. Kaikkia näitä polyakryyliamideja voidaan valmistaa tunnetuilla vesiliukoisten monomeerien polymeroimismenetelmillä ja molekyyli-painot ovat edullisesti pienempiä kuin 25 000, esim. alueella 10 000-20 000.

Toinen esimerkeissä esitetty anioninen, typpipitoinen polymeeri on reaktiotuote glyksaalin ja sellaisen polymeerin välisestä reaktiosta, joka on saatu osittain hydrolysoimalla haaroittunutta, vesiliukoista poly(β -alaniini)a. Tyypillisen tuotteen valmistus on esitetty esimerkissä E. Lisätietoa tämän tuotteen valmistuksesta on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 035 229.

Niinkuin mainitusta julkaisusta ilmenee, aluksi valmistettu haaroittunut poly(β -alaniini) on neutraali polymeeri. Se on tätä keksintöä varten modifioitava anionisesta, ja patentista selviää, että haaroittuneen poly(β -alaniini)n anioninen modifiointi voidaan suorittaa polymeerin osittaisella hydrolyysillä, joidenkin primääristen amidiryhmien muuttamiseksi anionisiksi karboksyyli-ryhmiksi. Esim. poly(β -alaniini)n hydrolyysi voi tapahtua kuumentamalla polymeeria lievästi emäksisessä vesiliuoksessa (pH n. 9-10), noin 50-100^o:n C lämpötilassa. Johdettujen anionisten ryhmien määrän tulisi olla noin 1-10 mooliprosenttia ja edullisesti noin 2-5 mooliprosenttia, laskettuna toistuvista amidiyksiköistä.

Jokainen edellä mainittu anioninen, typpipitoinen polymeeri modifioidaan glyksaalilla, jotta saadaan haluttu anioninen, vesiliukoi-

nen, typpipitoinen polymeeri, jota käytetään tämän keksinnön mukaisesti. Reaktio glyoksaalin kanssa suoritetaan laimeassa neutraalisessa tai lievästi alkalisisessa polymeerin vesiliuoksessa lämpötilassa noin 10-50°C, edullisesti 20-30°C. Polymeerin väkevyys liuoksessa voi olla noin 5-40 painoprosenttia, mutta edullisesti noin 7-20 %. Reaktioseoksessa käytetyn glyoksaalin määrä voi vaihdella välillä noin 10-100 mooliprosenttia, edullisesti se on 20-30 mooliprosenttia, laskettuna polymeerin toistuvien amidiyksikköjen määrästä. Reaktion annetaan jatkua, kunnes viskositeetti on kohonnut noin arvosta 2 noin arvoon 10, edullisesti neljästä kuuteen Gardner-yksiköissä. Tämä viskositeetin kohoaminen osoittaa, että on tapahtunut polymeerin ristiliittymistä. Tämän määrä ei kuitenkaan ole riittävä geelin muodostukseen. Sitten reaktio lopetetaan, tavallisesti laimentamalla reaktioseos vedellä ja lisäämällä rikkihappoa pH:n alentamiseksi arvoon 4,5-5,0. Saadut liuokset ovat hyvin pysyviä.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi valmistaa parempia paperituotteita selluloosan ja polyolefiinimassan seoksista. Menetelmä on riippuvainen käytettyjen kationisten ja anionisten typpipitoisten polymeerien määrätynlaisesta yhdistämisestä, joita polymeereja käytetään kuitujen modifiointivaiheessa, jolloin käytetyt tietyt kationiset polymeerit aikaansaavat lisäetuna helpon hylkypaperin uudelleen työstettävyyden. Menetelmä on lisäksi riippuvainen useista kriittisistä tekijöistä, nimittäin siitä, että kuidunmuodostusaineena käytetyssä reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävässä polyolefiini-karboksyylijä sisältävässä anionisessa polyolefiinikoostumuksessa on läsnä ainakin 80 % polyolefiinia, polyolefiinin ominaisviskositeetti on ainakin 1,0, reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävässä anionisessa polyolefiinissa on riittävästi käyttökelpoisia karboksyyliä, ja vesiliukoisessa tai dispersiossa, jossa anioniset kuidut modifioidaan, on riittävästi hartsia. Näissä rajoissa toimiminen tekee kuitenkin mahdolliseksi aikaansaada synteettistä massaa, joka puuselluloosaan sekoitettuna aikaansaa paperituotteen, jonka Mullen-repimislujuus on ainakin 70 % 100-prosenttisen puuselluloosan arvosta ja jolla on parempi valkoisuusaste, läpikuultamattomuus, sileyys ja painettavuus pienillä arkkipainoilla verrattaessa tavalliseen täyteaineita sisältävään tai sisältämättömään paperiin.

1. Menetelmä hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi, jossa menetelmässä ruiskutetun, reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävän polyolefiinikuituseoksen sisältämiä kuituja käsitellään vesiliukoisella kationisella polymeerillä ja vesiliukoisella anionisella polymeerillä kuitujen saattamiseksi hydrofiilisiksi, t u n n e t t u siitä, että kuituja sekoitetaan suspendoituneina laimeaan vettä sisältävään seokseen, jossa on kationista polymeeriä, joka on (a) ammoniakin tai alemman alkyyliamiinin ja epikloorihydriini-modifioidun aminopolyamidin reaktiotuote, joka aminopolyamidi on johdettu dikarboksyylihaposta ja polyalkyleenipolyamiinista, jossa on kaksi primääristä amiiniryhmää ja ainakin yksi sekundäärinen tai tertiäärinen amiiniryhmä, tai (b) epikloorihydriinin ja syanamidin tai disyanamidin ja polyalkyleenipolyamiinin kondensaatin reaktiotuote, jolloin polyalkyleenipolyamiinin kaava on $H_2N(C_nH_{2n}NH)_xH$ jossa n on kokonaisluku 2-8 ja x kokonaisluku 2 tai suurempi, tai (c) poly(diallyyldialkyyliammoniumkloridi) tai (d) poly(akrylaatti- tai metakrylaatti-alkyyliesteri, joka sisältää kvaternäärisiä ammoniumryhmiä), sekä anionista polymeeriä, joka on reaktiotuote reaktioista glyksaalin ja (a) noin 2-15 % akryylihappoyksiköitä sisältävän polyakryyliamidin välillä tai (b) osittain hydrolysoidun, haaroittuneen poly(α -alaniini)n, joka sisältää noin 1-10 mooliprosenttia karboksyyliiryhmiä, laskettuna toistuvista amidiryhmistä, välillä, jolloin seoksen kationisen polymeerin ja anionisen polymeerin välinen suhde on noin 3:1 - 1:5 paino-osaa ja kuituseoksen kuituihin saostuneen polymeeriseoksen määrä on noin 1-15 painoprosenttia sanotusta kuituseoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävä ruiskutettu kuituinen polyolefiiniaine on polyetyleenipohjainen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävä ruiskutettu kuituinen polyolefiiniaine on polypropyleenipohjainen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävä ruiskutettu kuituinen polyolefiiniaine valmistetaan ruiskuttamalla polypropyleenin ja reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävän anionisen polymeerin seosta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävä anioninen polymeeri on etyleenin ja akryylihapon sekopolymeeri.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reagoivia karboksyyliiryhmiä sisältävä ruiskutettu kuituinen polyolefiiniaine valmistetaan ruiskuttamalla polypropyleenia ja hapettamalla saadut kuidut karboksyyliiryhmien johtamiseksi polypropyleenimolekyyliin.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinen, vesiliukoinen typpipitoinen polymeeri on ammoniakin tai alemman alkyyliamiinin ja epikloorihydriini-modifioidun aminopolyamidin reaktiotuote, jolloin aminopolyamidi on johdettu dikarboksyylihaposta ja polyalkyleenipolyamiinista, jossa on kaksi primääristä amiiniryhmää ja ainakin yksi sekundäärinen tai tertiäärinen amiiniryhmä.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminopolyamidi on johdettu adipiinihaposta ja dietyleenitriaminista.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri on glyoksaalin ja akryyliamidista ja akryylihaposta sekapolymeroimalla saadun polyakryyliamidin reaktiotuote.
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen, vesiliukoinen, typpipitoinen polymeeri on glyoksaalin ja haaroittuneesta, vesiliukoisesta poly(β -alaniini)sta osittaisella hydrolyysillä saadun polymeerin reaktiotuote.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä valmistetut hydrofiiliset polyolefiinikuidut.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukaisia hydrofiilisiä polyolefiinikuituja sisältävä paperi.

1. Förfarande för framställning av hydrofila polyolefinfibrer, i vilket förfarande den sprutade polyolefinblandningen som innehåller reaktiva karboxylgrupper behandlas med en vattenlöslig katjonisk polymer och med en vattenlöslig anjonisk polymer för att göra fibrerna hydrofila, k ä n n e t e c k n a t därav att fibrerna suspenderade blandas i en utspädd blandning som innehåller vatten, som innehåller en katjonisk polymer, som är (a) en reaktionsprodukt av ammoniak eller en lägre alkylamin och epiklorhydrinmodifierad aminopolyamid, vilken aminopolyamid är härledd från dikarboxylsyra och polyalkylenpolyamin, som har två primära aminergrupper och åtminstone en sekundär eller tertiär aminergrupp, eller (b) en reaktionsprodukt av epiklorhydrin och ett kondensat av cyanamid eller dicyanamid och polyalkylenamin, varvid polyalkylenpolyaminets formel är $H_2N(C_nH_{2n}NH)_xH$ där n är ett helt tal 2-8 och x ett heltal 2 eller större, eller (c) poly(diallyldialkylammoniumklorid) eller (d) poly(akrylat- eller metakrylataalkylester, som innehåller kvaternära ammoniumgrupper), samt anionisk polymer, som är en reaktionsprodukt av reaktioner mellan glykosal och (a) en cirka 2-15 % akrylsyraenheter innehållande polyakrylamid eller (b) en partiellt hydrolyserad, förgrenad poly(β -alanin), som innehåller cirka 1-10 molprocent karboxylgrupper, beräknat på återkommande amidgrupper, varvid förhållandet mellan katjonisk och anjonisk polymer som ingår i blandningen är cirka 3:1 - 1:5 viktdelar och polymerblandningen som utfallit på fiberblandningens fibrer är cirka 1-15 viktprocent av nämnda fiberblandning.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att det sprutade fibrösa polyolefinämnet som innehåller reaktiva karboxylgrupper är polyetylenbaserat.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att det sprutade fibrösa polyolefinämnet som innehåller reaktiva karboxylgrupper är polypropylenbaserat.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav att det sprutade fibrösa polyolefinämnet som innehåller reaktiva karboxylgrupper framställs genom sprutning av en blandning av polypropylen och en anjonisk polymer som innehåller reaktiva

karboxylgrupper.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav att den anjoniska polymeren som innehåller reaktiva karboxylgrupper är en kopolymer av etylen och akrylsyra.

6. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav att det sprutade fibrösa polyolefinämnet som innehåller reaktiva karboxylgrupper framställs genom sprutning av polypropylen och genom att oxidera de erhållna fibrerna för härledning av polypropylenmolekyler från karboxylgrupper.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav att den vattenlösliga, kvävehaltiga katjoniska polymeren är en reaktionsprodukt av ammoniak eller en lägre alkylamin och epiklorhydrinmodifierad aminopolyamid, varvid aminopolyamiden är härlett från dikarboxylsyra och polyalkylenpolyamin, som har två primära amingrupper och åtminstone en sekundär eller tertiär amingrupp.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav att aminopolyamidet är härlett från adipinsyra och dietylen-triamin.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav att den vattenlösliga, kvävehaltiga anjoniska polymeren är en reaktionsprodukt erhållen genom kopolymerisation av glyoxal och akrylamid och akrylsyra.

10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav att den vattenlösliga, kvävehaltiga anjoniska polymeren är en reaktionsprodukt erhållen genom partiell hydrolys av glyoxal och förgrenad, vattenlöslig poly(β -alanin).

11. Med förfarandet enligt patentkravet 1 framställda hydrofila polyolefinfibrer.

12. Papper som innehåller hydrofila polyolefinfibrer enligt patentkravet 11.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 403 113 (260-2), 3 677 888 (D 21 H 3/36), 3 816 556 (C 08 G 45/04), 3 914 354 (B 29 C 23/00).