



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 155735**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ D 01 F 6/04,
// D 01 D 5/11, C 08 L 51/06

(83)

(21) Patentsøknad nr. **801395**
(22) Inngivelsesdag 09.05.80
(24) Løpedag 09.05.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad-nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 11.11.80
(44) Utlegningsdag 09.02.87
(72) Oppfinner JEAN-PIERRE PLESKA,
Pâturages,
Belgia.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SOLVAY & CIE,**
33, rue du Prince Albert,
B-1050 Brussel,
Belgia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E.Græsbell,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 10.05.79, Frankrike,
nr. 7912146.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
AV POLYOLEFINBASERTE FIBRIDER.**

(57) Sammendrag

Polyolefinbaserte fibrider fremstilles ved plutselig ekspansjon av en flytende blanding av smeltet polyolefin og løsningsmiddel, idet blandingen har høy temperatur og høyt trykk. Blandingene inneholder et løsningsmiddel, et polyolefin med normal molekylvekt og et polyolefin med lav molekylvekt på hvilket en polar monomer er podet. De fibrider som oppnås, har høy andel av podet polyolefin på sin overflate.

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 1513638 (D01D 5/26).

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefinbaserte fibrider. Disse fibrider er i besittelse av utmerket forlikelighet med cellulosepapirmasse og fører således til produksjon, ut fra blandinger av disse fibrider med cellulosemasse, av blandet papir som har forbedrede karakteristika. Videre suspenderes disse fibrider lett i vann. Således kan de lett forarbeides ved de konvensjonelle papirfremstillings-teknikker.

Det er kjent forskjellige prosesser som tillater direkte produksjon av polyolefinfibrider som er forlikelige med cellulosemasse og som lett kan suspenderes i vann, idet disse prosesser innebærer den kjente teknikk som går ut på plutselig ekspansjon av en løsning av smeltet polymer ved å føre den gjennom en egnet dyseåpning.

Således har belgisk patent 824 531 allerede foreslått å fremstille denne type fibrider ved å utsette en løsning som inneholder et polyolefin for plutselig ekspansjon, idet denne løsning er blitt underkastet oksydasjonsbehandling på forhånd, og videre en polar monomer som kan podes på polyolefinet. Denne fremgangsmåte innebærer utførelse av to påfølgende trinn, noe som kompliserer prosessen og øker prisen på fibridene.

For å unngå å måtte benytte en prosess som innebærer to påfølgende trinn, er det i henhold til belgisk patent 847 491 foreslått å inkorporere i den smeltede polymer/løsningsmiddelblanding som utsettes for den plutselige ekspansjon, en polar monomer som kan podes på den anvendte polymer, og å bevirke poding på polymeren før den plutselige ekspansjon. Imidlertid oppviser denne prosess en annen alvorlig ulempe. Faktisk forårsaker en sekundær reaksjon i hvilken den polare monomer podes på løsningsmidlet, dannelse av oligomerer, bestående av podet løsningsmiddel, som etterpå finnes i vannet som de produserte fibrider suspenderes i, og hvis hydrolyse fører til korrosive produkter. Denne reaksjon forårsaker øyensynlig også tap av noe av den polare monomer og noe av løsningsmidlet.

De kjente prosesser oppviser også en felles ulempe, nemlig at det podede polyolefin podes i hele seg, mens det, i den hensikt å sikre adekvat forlikelighet mellom polyolefinfibridene og cellulosemassen og å gjøre det lett å suspendere fibridene i vann, er tilstrekkelig at fibridene blir podet på sin overflate.

De kjente prosesser innebærer således anvendelse av et stort overskudd av polar monomer i forhold til den mengde som faktisk er nødvendig.

Målet med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for direkte fremstilling av fibrider som er i besittelse av utmerket forlikelighet med cellulosefibre og som kan suspenderes meget lett i vann, idet denne fremgangsmåte ikke lenger oppviser de ovennevnte ulemper ved de kjente prosesser.

For dette formål vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av polyolefinbaserte fibrider ved plutselig ekspansjon av en flytende blanding av smeltet polyolefin og løsningsmiddel, ved passasje gjennom en dyseåpning, idet blandingen holdes under slike trykk- og temperaturbetingelser at den plutselige ekspansjon bevirker øyeblikkelig fordampning av løsningsmidlet og stivning av polyolefinet i form av fibrider, og i overensstemmelse med denne fremgangsmåte utsettes en blanding som inneholder et polyolefin med normal molekylvekt, løsningsmidlet og et polyolefin med lav molekylvekt, på hvilket det er blitt podet en polar monomer, for plutselig ekspansjon.

Det henvises forøvrig til det medfølgende krav 1.

Betegnelsen "fibrider" skal bety langstrakte fibrilære strukturer som består av meget tynne filamenter som har en tykkelsesorden $1 \mu\text{m}$ og som er forbundet med hverandre slik at det dannes et tredimensjonalt system. Lengden på disse fibrider, som har et flaklignende utseende, varierer fra 1 mm til 5 cm, og deres diameter varierer fra ca. 0,01 til 5 μm . Det spesifikke overflateareal for disse fibrider er mer enn $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon omfatter minst én flytende fase, basert på organisk løsningsmiddel og polyolefin, som kan være den eneste væskefase. Blandingen kan også bestå av et system av to væskefaser (bifaseblanding), nemlig en kontinuerlig fase som er rik på polyolefin, i hvilken dråper av en væskefase som er fattig på polyolefin, er dispergert.

Den form som den flytende blanding utsettes for plutselig ekspansjon i, er avhengig av trykket, temperaturen og polyolefinkonstruksjonen. Generelt er væskeblandingen fortrinnsvis til stede i form av en bifaseblanding, og trykket, temperaturen og polymerkonsentrasjonen velges i overensstemmelse med dette. Temperaturen ligger generelt mellom 100 og 300°C og for-

trinnsvis mellom 125 og 250°C. Polyolefinkonsentrasjonen i blandingen er generelt mellom 1 og 500 g/kg løsningsmiddel; blandinger som inneholder 10-300 g polyolefin pr. kg løsningsmiddel anvendes fortrinnsvis, og de beste resultater oppnås for konsentrasjoner på 50-200 g/kg. Det trykk som påføres blandingen ligger generelt mellom atmosfæretrykk og 100 atm. Det ligger fortrinnsvis mellom 5 og 80 atm.

Naturligvis må den temperatur og det trykk som velges, også ligge tilstrekkelig høyt for ekspansjon av blandingen slik at det bevirkes øyeblikkelig fordampning av det organiske løsningsmiddel, og må ligge tilstrekkelig lavt for ekspansjon for å bevirke stivning av de polyolefiner som er til stede i blandingen.

Hvis det ønskes å anvende blandingen i bifaseformen, er det ofte fordelaktig å utsette en blanding som består av en enkelt væskefase for en preekspansjon, idet blandingen foreligger ved et høyere trykk. Trykkverdien som denne pre-ekspansjon skal foregå ved, kan lett bestemmes eksperimentelt ved at en porsjon av blandingen, som foreligger ved høyere trykk, utsettes for progressiv ekspansjon, og idet det noteres ved hvilket trykk blandingen blir blakket.

Alle polyolefiner er egnet for fremstilling av den flytende blanding. Eksempelvis kan det anvendes høy-tetthets- eller lav-tetthets-polyetylen, polypropylen, polystyren, poly-4-metylpent-1-en, syndiotaktisk polybutadien eller polybuta-1,4-dien. Imidlertid foretrekkes homopolymerer og kopolymerer som stammer fra α -monoolefiner som inneholder 2-6 karbonatomer. Utmerkede resultater er oppnådd med polymerer som stammer fra etylen og propylen. Anvendelse av flere forskjellige polyolefiner utelukkes ikke på noen måte.

Det organiske løsningsmiddel som anvendes for fremstilling av blandingen kan velges blant de løsningsmidler som generelt anvendes for dette formål. Generelt oppløser disse løsningsmidler ikke mer enn 50 g/l, og fortrinnsvis ikke mer enn 10 g/l, av polymer, under normale temperatur- og trykkbetingelser (20°C, 1 atmosfære). Videre har de ved normalt trykk et kokepunkt som er 20°C, fortrinnsvis mer enn 40°C, lavere enn smeltepunktet eller mykningspunktet for polymeren. Endelig gjør de det mulig å danne en flytende bifaseblanding under driftsbe-

tingelsene like før plutselig ekspansjon.

Blant de organiske løsningsmidler som kan anvendes, kan nevnes alifatiske hydrokarboner, f.eks. pentan, heksan, heptan, oktan og deres homologer og isomerer, alicykliske hydrokarboner, f.eks. cykloheksan, aromatiske hydrokarboner, f.eks. benzen og toluen, halogenerte løsningsmidler, f.eks. klorfluormetaner, metylenklorid og etylklorid, alkoholer, ketoner, estere og etere. Alifatiske hydrokarboner, spesielt pentan og heksan, anvendes fortrinnsvis. Anvendelse av blandinger av løsningsmidler faller også innen oppfinnelsens ramme.

Under plutselig ekspansjon av blandingen reduseres det påførte trykk til en verdi av størrelsesorden atmosfæretrykk, fortrinnsvis til et absolutt trykk under 3 kg/cm^2 , i løpet av et meget kort tidsintervall, fortrinnsvis under 1 sekund. Denne ekspansjon foretas ved passasje igjennom en fortrinnsvis sylindrisk dyseåpning hvis diameter er mellom 0,1 og 20 mm og fortrinnsvis mellom 0,5 og 10 mm, og hvis lengde/diameter-forhold er mellom 0,1 og 10 og fortrinnsvis mellom 0,5 og 2. Denne plutselige ekspansjon kan med fordel utføres under anvendelse av den fremgangsmåte og innretning som er beskrevet i detalj i belgisk patentskrift 824 484.

I henhold til oppfinnelsen inneholder den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon et polyolefin med normal molekylvekt og et polyolefin med lav molekylvekt.

Betegnelsen "polyolefiner med normal molekylvekt" skal forstås som polyolefiner, som definert ovenfor, hvis antallsmidlere molekylvekt (\bar{M}_n) er mer enn 10 000 og fortrinnsvis mer enn 12 000. De beste resultater er oppnådd når denne molekylvekt er mer enn 15 000.

Betegnelsen "polyolefiner med lav molekylvekt" skal forstås som polyolefiner som definert ovenfor, hvis antallsmidlere molekylvekt (\bar{M}_n) er mindre enn 10 000 og fortrinnsvis mindre enn 8 000. De beste resultater er oppnådd når denne molekylvekt er mindre enn 5 000 og mer spesielt med krystallinske polyolefinvokser.

Den antallsmidlere molekylvekt er definert ved forholdet $\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$, hvor N_i representerer antall molekyler med molekylvekt M_i . Denne antallsmidlere molekylvekt bestemmes på kjent måte ved kryoskopiske og ebulioskopiske metoder,

ved endegruppmetoden eller også ved osmometri.

Polyolefinet med lav molekylvekt kan være av en annen type enn polyolefinet med normal molekylvekt som utgjør en del av sammensetningen av blandingen som utsettes for plutselig ekspansjon, men er fortrinnsvis av identisk type.

Polyolefinet med lav molekylvekt kan være fremstilt på kjent måte ved regulert polymerisering av det eller de tilsvarende α -monoolefiner eller ved regulert depolymerisering (f.eks. ved varmenedbrytning, ved bestråling eller ved oksydasjon) av de tilsvarende polyolefiner med høyere antallsmidlere molekylvekt.

Anvendelse av flere forskjellige polyolefiner med lav molekylvekt er ikke utelukket fra oppfinnelsens ramme.

En polar monomer podes på polyolefinet med lav molekylvekt som anvendes i henhold til oppfinnelsen. Podemonomeren er generelt en monomer som har en dobbeltbinding og grupper som er i stand til å reagere med hydroksylgruppene i cellulosen, og som ikke lett gjennomgår homopolymerisering.

De foretrukne monomerer er akryl- og metakrylmonomerer, f.eks. alkylakrylater og metakrylater, glycidylakrylat og metakrylat og α -klorakrylsyre, og også allylmonomerer og umettede polykarboksylsyrer, f.eks. maleinsyre, fumarsyre og itakonsyre, og deres derivater, f.eks. de tilsvarende anhydrider.

De beste resultater er oppnådd med maleinsyreanhydrid.

Anvendelse av flere polare monomerer faller også innenfor oppfinnelsens ramme.

Den reaksjon i hvilken monomeren podes på polyolefinet kan initieres ved friradikaler som frembringes på kjent måte, f.eks. ved hjelp av høyenergibestråling, ved forutgående oksydasjon av polyolefinet (f.eks. ved ozonisering) eller også ved innføring av en friradikal-generator i mediet som inneholder sistnevnte, og sistnevnte metode foretrekkes.

Tallrike typer av friradikalgeneratorer kan anvendes for dette formål. Eksempler som kan nevnes er organiske peroksyder, f.eks. di-tert.-butyl-, lauroyl-, benzoyl- og acetylcykloheksansulfonylperoksyder, peroksydikarbonater, f.eks. dietyl- og dicetylperoksydikarbonater, perestere, f.eks. tert.-butylperpivalat, og azo-bis-nitriler, f.eks. azo-bis-2,4-dimetylvaleronitril og azo-bis-isobutyronitril. Fortrinnsvis anvendes friradikalgeneratorer som har en halveringstid på ca. 10 minutter

155735

6

ved 160°C.

Podereaksjonen utføres slik at det oppnås et polyolefin med lav molekylvekt som generelt inneholder 0,01-10 vekt% podet polar monomer og fortrinnsvis 0,1-5 vekt%. De beste resultater er oppnådd når andelen av podet polar monomer i polyolefinet er mellom 0,5 og 3 %. Svært lave andeler av polar monomer sikrer ikke adekvat forlikelighet med cellulosepapirmasse. Svært høye andeler kan føre til fibrider som er for korte og for sterkt farvet.

Det må forstås at, i det spesifikke tilfelle propylenpolymerer, podingen av den polare monomer generelt forårsaker depolymerisering. I dette tilfelle er det derfor ikke essensielt å anvende en polymer med lav molekylvekt fordi denne egenskap oppnås under selve podingen. Imidlertid foretrekkes det i dette tilfelle å utføre podingen av den polare monomer på propylenpolymerer med lav molekylvekt, som definert ovenfor, fordi podingen er mer effektiv og fordi operasjonen er mer økonomisk.

Podingen av den polare monomer på polyolefinet med lav molekylvekt kan utføres i overensstemmelse med de kjente prosesser. Den kan utføres i et organisk løsningsmiddel, f.eks. slike som er angitt ovenfor i forbindelse med fremstilling av en flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon. Den kan utføres på det smeltede polyolefin i malakseringssonen til en ekstruder. Den kan også utføres i den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon, som beskrevet i det ovennevnte belgiske patentskrift 847 491. Fortrinnsvis utføres podingen av den polare monomer på polyolefinet med lav molekylvekt ved malaksering av dem i slike andeler og i et slikt tidsrom som kreves for oppnåelse av de ovennevnte andeler av podet polar monomer, ved en temperatur som fortrinnsvis ligger over smeltepunktet for polyolefinet med lav molekylvekt og, hvis det er aktuelt, i nærvær av en friradikalgenerator, f.eks. som definert ovenfor.

Fremgangsmåten for inkorporering av polyolefinet med lav molekylvekt i den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon, er ikke kritisk. Polyolefinet med lav molekylvekt kan blandes, enten før den polare monomer podes på det eller i podet tilstand, hvorved polyolefinet eller det organiske løsningsmiddel utgjør del av sammensetningen av den flytende blanding, eller det kan blandes direkte med sistnevnte, på ethvert

tidspunkt som går forut for den plutselige ekspansjon.

Av praktiske grunner består den foretrukne fremgangsmåte i direkte å inkorporere polyolefinet med lav molekylvekt, på forhånd podet og i smeltet tilstand, i blandingen av polyolefin med normal molekylvekt og organisk løsningsmiddel, idet denne blanding er i flytende tilstand.

Denne inkorporering kan utføres ved hjelp av enhver egnet innretning, f.eks. en målepumpe, hvis kapasitet justeres i overensstemmelse med gjennomgangen av flytende blanding, slik at man sikrer det ønskede forhold mellom de respektive mengder av podet polyolefin med lav molekylvekt og av flytende blanding som inneholder polyolefinet med normal molekylvekt. Fortrinnsvis, når polyolefinet med lav molekylvekt innføres i den flytende blanding, homogeniseres den resulterende blanding, f.eks. ved hjelp av en statisk blander.

Andelen av podet polyolefin med lav molekylvekt og av polyolefin med normal molekylvekt i den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon velges i overensstemmelse med andelen av polarmonomer i polyolefinet med lav molekylvekt og med den endelige andel av polar monomer som det ønskes å innføre i de fibrider som produseres i henhold til oppfinnelsen. Generelt representerer mengden av podet polyolefin med lav molekylvekt ikke mer enn 50 % av den totale vekt av de polyolefiner som er til stede i den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon. Fortrinnsvis er denne mengde mellom 5 og 40 vekt%.

Anvendelse av polyolefiner med normal molekylvekt som også er blitt modifisert ved podingen av en polar monomer, er ikke utelukket fra oppfinnelsens ramme. Spesielt er podingen av minst noe av den polare monomer på polyolefinet med normal molekylvekt uunngåelig når podingen av den polare monomer på polyolefinet med lav molekylvekt utføres i den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon. For utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen foretrekkes det imidlertid å anvende polyolefiner med normal molekylvekt på hvilke en polar monomer ikke er blitt podet.

I tillegg til polyolefinene og det organiske løsningsmiddel kan den flytende blanding som utsettes for plutselig ekspansjon naturligvis inneholde andre vanlige additiver, f.eks.

varmestabilisatorer eller lysstabilisatorer, forsterkningsmidler, fyllstoffer, pigmenter, farvestoffer, antistatiske midler, kjernedannelsesmidler og lignende.

De fibrider som oppnås ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, har overraskende nok en heterogen struktur. Faktisk har de filamenter som de består av, en sammensetning som ikke er den samme i kjernen og på overflaten. I kjernen består de hovedsakelig av polyolefin med normal molekylvekt. På overflaten består de hovedsakelig av polyolefin med lav molekylvekt på hvilket en polar monomer er podet.

Blanding av fibrider fremstilt i henhold til oppfinnelsen med konvensjonelle cellulosemasser fører til papir med egenskaper som ofte er overlegne egenskapene til papir som utelukkende produseres av disse cellulosemasser, hvilket viser at deres kjemiske reaktivitet overfor cellulosefibre i alt vesentlig er forbedret. Videre er disse blandede papirtyper i besittelse av forbedrede overflateegenskaper som gjør dem spesielt egnet for anvendelse som trykkepapir og skrivepapir.

De papirtyper som dannes, kan utsettes for varmestivning ved relativt høy temperatur som er i stand til å forårsake minst delvis smelting av fibridene.

Imidlertid er det mulig å unngå denne varmebehandling og allikevel oppnå effektiv binding ved omsetning av de podede fibrilære strukturer i nærvær av en suspensjon av cellulosefibre i et vannfritt organisk løsningsmiddel som inneholder en sur forstringskatalysator.

Varmestivnebehandlingen kan også unngås hvis et hydroksylik koblingsmiddel med høy mobilitet inkorporeres i blandingen av fibrider i henhold til oppfinnelsen og suspensjonen av cellulosefibre i en væske.

Stivelse og dens derivater, cellulosederivater, polyvinylalkoholer som har høyt hydrolysenivå og lav molekylvekt, polyetylenglykol, polypropylenglykol, samt et nitrogenholdig derivat, f.eks. kasein, kan nevnes spesielt, som egnede koblingsmidler ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

Suspensjonsmediet kan være vann eller et organisk løsningsmiddel som koblingsmidlet er løselig i.

Mengden av koblingsmiddel som anvendes kan variere mellom

1 og 50 vekt%, regnet på den tørre vekt av de anvendte fibrider.

Under anvendelse av denne metode har man funnet at det papir som produseres, er i besittelse av gode mekaniske egenskaper i den forstand at varmestivning ikke lenger er essensielt.

Hvis fibridene fremstilt i henhold til oppfinnelsen dispergeres, eller hvis de blandes med cellulosemasse, så er det også mulig å inkorporere i dispersjonsmediet forbindelser som er i stand til å reagere både med hydroksylgruppene i cellulosen og med de reaktive grupper i den eller de podede monomerer. For dette formål viser det seg f.eks. svært fordelaktig å inkorporere et polyamid som f.eks. er modifisert med epiklorhydrin eller en urea/formaldehydarpiks.

Oppfinnelsen skal i det følgende illustreres ved eksempler.

Eksempler 1 til 3

Eksempel 1 er sammenligningseksempel.

Bifaseblandinger fremstilles ved å bringe blandinger som omfatter:

et høytetthets-polyetylen markedsført av søkeren under handelsbetegnelsen "ELTEX" A 1050, og

heksan av teknisk kvalitet, solgt av ESSO under handelsbetegnelsen "ESSO D.A. "polymerisation grade", til en temperatur av 195°C og et trykk av 75 bar.

Følgende bestanddeler:

det høytetthets-polyetylen som er definert ovenfor, på hvilket 2 vekt% av maleinsyreanhydrid er podet, ved ca. 180°C, i malakseringssonen til en ekstruder, i nærvær av 0,25 vekt% di-t-butylperoksyd (eksempel 1),

høytetthets-polyetylen markedsført av søkeren under handelsbetegnelsen "ELTEX" A 3400 og podet som angitt ovenfor (eksempel 2), eller

en polyetylenvoks (produktet "EPOLENE" N 14 fra EASTMAN CHEM. PROD.) på hvilken 2,5 vekt% maleinsyreanhydrid er podet, ved 180°C, i et omrørt kar under absolutt trykk på 2 atm., i nærvær av 0,25 vekt% 2,5-di-(t-butylperoksy)-heksan (eksempel 3), tilsettes respektive til disse blandinger.

Disse blandinger ekspanderes ved passasje gjennom en dyse som har et perturbasjons-kammer, f.eks. som beskrevet i belgisk

155735

10

patentskrift 824 484, under henvisning til fig. 13 i patentskriftet (den divergerende dyse som strekker åpningen for den plutselige ekspansjon, har en åpning på 150° og bifaseblandingen tømmes ut i en hastighet av 15 kg/time av polymer), slik at det oppnås fibrider som har en gjennomsnittlig lengde på ca. 5 mm.

De spesielle betingelser for hvert forsøk og deres resultater er gjengitt i nedenstående tabell.

TABELL

EKSEMPEL	1	2	3
Total andel av polyetylener i blandingen	ca. 10 vekt%		
Andel av maleinsyreanhydrid i det podede polyetylen (vekt%) (1)	1,5	1,5	0,94
Antallsmidlere molekylvekt for det podede polyetylen (M_n)	13 500	7000	1800
Andel av podet polyetylen i blandingen av polyetylener (vekt%)	33	35	32
Andel av podet polyetylen på overflaten av de oppnådde fibrider (vekt%) (2)	0,22	0,35	0,35
% av det totale podede polyetylen som er til stede på overflaten av fibridene	44 %	70 %	100 %

(1) bestemt ved infrarød-spektrometri

(2) bestemt ved titrimetri, etter ekstraksjon av fibridene med alkohol for fjerning av eventuelle spor av fritt maleinsyreanhydrid.

Undersøkelse av disse resultater tillater den konklusjon at andelen av det podede polyetylen som er til stede på overflaten av fibridene er større når den antallsmidlere molekylvekt for det podede polyetylen avtar. Hvis denne molekylvekt er tilstrekkelig lav, så er hele den podede polymer beliggende på overflaten av fibridene.

Eksempel 4

En bifaseblanding fremstilles ved å bringe en blanding som omfatter:

12 vekt% polypropylen markedsført av HERCULES under handelsbetegnelsen "Profax" 6501,

85 vekt% pentan av teknisk kvalitet, og

3 vekt% av en polypropylenvoks markedsført av SANYO under handelsbetegnelsen "Viscol" 550 P og podet på samme måte som polyetylenvoksen i eksempel 3,

til en temperatur av 170°C og et trykk av 75 bar.

Andelen av maleinsyreanhydrid i den podede polyetylenvoks var ca. 2,5 %.

Etter ekspansjon av den flytende blanding som nevnt i de foregående eksempler, gjør undersøkelse av fibridene ved titrimetri det mulig å observere at andelen av podet polypropylen på deres overflate er ca. 0,45 vekt%. Således er 90 % av alt det podede polypropylen til stede på overflaten av fibridene.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av polyolefinbaserte fibrider ved plutselig ekspansjon av en flytende blanding av smeltet polyolefin og løsningsmiddel, ved passasje gjennom en dyseåpning, idet blandingen holdes under slike trykk- og temperaturbetingelser at den plutselige ekspansjon forårsaker øyeblikkelig fordampning av løsningsmidlet og stivning av polyolefinet i form av fibrider, k a r a k t e r i s e r t v e d at en blanding som i et løsningsmiddel inneholder:

- (a) et første polyolefin med normal molekylvekt, dvs. antallsmidlere molekylvekt over 10.000, idet dette første olefin ikke er påpodet en polar monomer; og
- (b) et annet polyolefin med lav molekylvekt, dvs. antallsmidlere molekylvekt under 10.000, idet dette annet polyolefin er blitt påpodet en polar monomer før innføring av det i blandingen,

utsettes for plutselig ekspansjon.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyolefin med lav molekylvekt anvendes et som stammer fra etylen eller propylen.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at det anvendes et polyolefin med lav molekylvekt som har en antallsmidlere molekylvekt på under 8000, fortrinnsvis under 5000.
4. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-3, karakterisert ved at det anvendes polyolefiner med normal molekylvekt som har en antallsmidlere molekylvekt over 12.000, fortrinnsvis over 15.000.
5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at det anvendes et polyolefin med lav molekylvekt som er en krystallinsk polyetylenvoks eller krystallinsk polypropylenvoks.
6. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-5, karakterisert ved at det anvendes polyolefin med lav molekylvekt på hvilket er podet maleinsyreanhydrid,
7. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-6, karakterisert ved at det anvendes et podet polyolefin med lav molekylvekt med en andel av polar monomer på mellom 0,1 og 5 vekt%.
8. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-7, karakterisert ved at det anvendes en mengde av podet polyolefin med lav molekylvekt i den flytende blanding på mellom 5 og 40% regnet på den totale vekt av de polyolefiner som er til stede i blandingen.
9. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-8, karakterisert ved at det anvendes podet polyolefin med lav molekylvekt fremstilt ved malaksering av polyolefinet med en polar monomer og, hvis det er aktuelt, en fri-radikalgenerator, ved en temperatur over smeltepunktet for polyolefinet med lav molekylvekt.