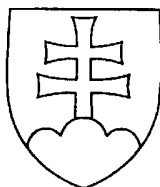


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **16. 4. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **60/285 632**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **20. 4. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **6. 4. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US02/11817**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/085143**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1306-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**A24B 15/00,
A24B 15/28,
B01D 47/00,
C01B 31/20,
D01F 2/00,
D01F 2/24,
D01F 2/28,
D01F 2/30**

(71) Prihlasovateľ: **Philip Morris Products Inc., Richmond, VA, US;**

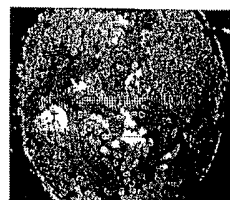
(72) Pôvodca: **Xue Lixin, Midlothian, VA, US;
Koller Kent B., Chesterfield, VA, US;
Gao Qiong, Great Neck, NY, US;**

(74) Zástupca: **PATENTSERVIS BRATISLAVA, a. s., Bratislava, SK;**

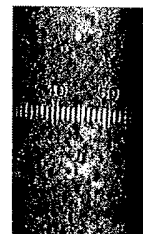
(54) Názov: **Mikroporézne vlákna s veľkým povrchom získavané z roztokov polymérov**

(57) Anotácia:

Sú opísané vlákna z acetátu celulózy, na ktorých povrchu sa nachádza veľké množstvo mikroporéznych priehlbín, zasahujúcich z povrchu týchto vlákien do ich vnútra, v ktorých môžu byť obsiahnuté pevné a/alebo kvapalné látky, slúžiace na selektívnu filtráciu tabakového dymu. Ďalej je opísaný spôsob výroby týchto vlákien zvlákňovaním z roztoku acetátu celulózy v acetóne.



(1A)



(1B)

priečný rez 1 dielik = 2,5 μm

povrch 1 dielik = 1 μm

Mikroskopické snímky priečneho rezu (obr. 1A)

a povrchu (obr. 1B) vlákna z acetátu celulózy

vysušeneho za zníženého tlaku pri 60 °C (CA 9556-28-3)

Mikroporézne vlákna s veľkým povrchom získavané z roztokov polymérov

Predmet techniky

Tento vynález sa týka mikroporéznych vlákien s veľkým povrchom získavaných z roztokov polymérov, najmä vlákien s veľkým povrchom na použitie na filtráciu, ktorá má na povrchu mikroskopické priehlbiny, obsahujúce pevne a/alebo kvapalné látky slúžiace ku zníženiu obsahu určitých látok v dyme ich selektívnych filtrácií.

Doterajší stav techniky

Bežné vlákna z acetátu celulózy (CA) používané v cigaretových filtroch sú vyrábané zvlákňovaním za sucha, pri ktorom sa roztok CA v acetóne s koncentráciou 20 až 25% vytlačuje zvlákňovacími tryskami a odparovaním acetónu sa vzniknuté vlákno ponechá pomaly zmršťovať, takže po úplnom odstránení acetónu vznikne v zvlákňovacej kolóne vlákno dlhé 5 až 10 metrov. V závislosti na tvare zvlákňovacích trysiek, cez ktoré sú vlákna vytlačované, vznikajú v tejto kolóne vysušením prúdom tlakového horúceho vzduchu vlákna s priečnymi rezmi tvaru písmen R, T, Y alebo X, ktoré zachovávajú po celej dĺžke tento tvar priečného rezu a ich povrch je vzhľadom k použitému tepelnému režimu relatívne nízky.

Zoznam obrázkov na výkrese

Nové vlastnosti a výhody tohto vynálezu budú osobám oboznámeným s príslušným odborom zrejmé z nasledujúceho podrobného opisu v spojení s pripojenými vyobrazeniami, na ktorých podobné symboly zodpovedajú podobným častiam.

Obr. 1A je mikroskopický snímok povrchu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 1;

Obr. 1B je mikroskopický snímok priečného rezu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 1;

Obr. 2 je mikroskopický snímok povrchu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 2;

Obr. 3 je mikroskopický snímok povrchu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 3;

Obr. 4 je mikroskopický snímok povrchu čiastočne vysušeného vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 4;

Obr. 5 je mikroskopický snímok povrchu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 4 a vysušeného pri teplote približne 65 °C;

Obr. 6A je mikroskopický snímok povrchu vlákna vyrobeného postupom podľa príkladu 4 a vysušeného pri teplote 45 až 55 °C; a

Obr. 6B je mikroskopický snímok priečného rezu toho istého vlákna ako na obr. 6A.

Obr. 7 sú mikroskopické snímky povrchu vlákna a priečného rezu vlákna po úplnom vysušení pri 59 až 62 °C vo vákuovej sušiarňi.

Podstata vynálezu

Predmetom tohto vynálezu je zvýšenie povrchu určitých typov vlákien získavaných z roztokov polymérov tvorbou mikroskopických priehlbín schopných zadržiavať pevné a/alebo kvapalné látky, schopné spôsobovať zníženie obsahu určitých zložiek v dyme tabakových výrobkov ako sú cigarety ich selektívnou filtráciou.

Iným predmetom tohto vynálezu je spôsob výroby vlákien s veľkým povrchom pre filtráciu dymu tabakových výrobkov ako sú cigarety.

Ešte iným predmetom tohto vynálezu je spôsob výroby vlákien s veľkým povrchom z roztokov polymérov, u ktorých mikroskopické priehlbiny na ich povrchu sú schopné zadržiavať pevné a/alebo kvapalné látky vhodné na selektívnu filtráciu určitých zložiek dymu tabakových výrobkov.

Pri postupoch podľa tohto vynálezu je roztok polyméru pretlačovaný zvlákňovacími tryskami zariadenia pre zvlákňovanie za sucha. V určitom štádiu

sušenia vo vzduchových zvlákňovacích kolónach sa vznikajúce vlákno určitého tvaru podrobí rýchlemu vyparovaniu za zníženého tlaku, čím sa na povrchu vlákna vytvorí povlak vysušeného polyméru. Rozpúšťadlo alebo nadúvadlo zostávajúce pod týmto povrchom rýchlo uniká mikropórmami a vytvára bubliny, ktoré praskajú, čím vznikajú vlákna s veľkým povrchom, s mikroskopickými priehlbinami a s dutinami vnútri týchto vlákien. U vlákien z acetátu celulózy má podstatný význam, aby odparovanie prebiehalo pri teplote pod 60 °C a tým aby boli mikropóry vytvorené na povrchu vlákien zachované.

Tento postup môže byť rozšírený aj na iné polymérne materiály než acetáty celulózy, ako aj iné rozpúšťadlá a nadúvadlá než acetón. Vhodné sú takisto vlákna vytvárané zo zmesi taveniny polyméru so vzduchom uzavretom v pevnom povrchu vlákna vytvorenom ochladením. Vyparovanie pri nízkej teplote môže byť vykonané kontinuálne alebo šaržovým spôsobom.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Ďalej sú uvedené postupy podľa tohto vynálezu a príklady jeho uskutočnenia.

A. Príprava roztoku CA v acetóne

Do 100-ml trojhrdlovej zábrusovej varnej banky opatrenej mechanickým miešadlom sa za mierného miešania pridá 50 ml acetónu (Fisher Scientific, 99,6%) a 11,88 g vlákien z CA. Banka sa uzavrie a vlákna sa cez noc rozpustia za vzniku homogénneho bieleho viskózneho roztoku.

B. Výroba vlákna zvlákňovaním za sucha

Asi 100 ml hore uvedeného roztoku bolo pomocou injekčnej striekačky z plastu opatrenej plastovou hadičkou pomaly prevedené do 10 ml valcovitej vytlačovacej nádoby. Vytlačovacia nádoba bola potom vložená do 9 mm piestového extrudera DACA Model 40000 s tryskou s jedným kruhovým otvorom s priemerom 0,75 mm a vytlačovanie bolo vykonané pri teplote miestnosti a rýchlosti posunu 20 mm/min. Vytlačené vlákno klesalo zvislým smerom po dráhe s dĺžkou 21 cm na hliníkovú misku a pritom sa rozpúšťadlo odparovalo vzduchom privádzanom

dvoma tryskami a odvádzanom odvetrávacím zariadením. Zostávajúce rozpúšťadlo bolo ďalej rýchlo odparené buď za zníženého tlaku vo vákuovej sušiarňi alebo intenzívnym prúdom vzduchu v odvetrávacom zariadení.

Príklad 1

Príprava vlákien sušením pri 60 °C za zníženého tlaku

Pri postupe podľa tohto príkladu sa vlákno pripravené hore uvedeným postupom zhromaždí na kovovej miske a potom vloží do vákuovej sušiarne, v ktorej prebieha sušenie pri 60 °C. Znížený tlak v tejto sušiarňi je vytváraný mechanickou výševou, ktorá odsáva plyny a pary cez vymrazovací prst chladený suchým ľadom. Zachytené rozpúšťadlá sa z vlákna rýchlo odparujú a vytvárajú na povrchu vlákna mikropóry. Na obrázkoch 1A a 1B sú mikroskopické snímky povrchu a priečného rezu vytvoreného vlákna po jeho sušení za zníženého tlaku pri teplote 60 °C po dobu 20 minút. Je zrejmé, že takto vznikli póry s priermi približne 1 µm. Tieto póry sú tak malé, že môžu byť zachytené výhradne na snímkach s tisícnásobným zväčšením (1 dielik = 1 µm) a nie pri štyristonásobnom zväčšení (1 dielik = 2,5 µm). Bolo zistené, že táto porézna štruktúra je stála pri skladovaní po dobu dlhšiu než 3 mesiace.

Ako je zrejmé z obrázkov 1A a 1B, neudržali si vzorky vlákien vyrobených postupom podľa tohto príkladu ich kruhový priečny rez, pretože boli vysušené vo vodorovnej polohe. Ich zmršťovaním, ktoré prebiehalo nerovnomerne, sa vytvorili ploché tvary, u ktorých priemery priečného rezu sú 25 až 150 µm. Zmršťovaním je však možné získať vlákna s kruhovými priečnymi rezmi, pokiaľ sa vlákna pri tomto procese nachádzajú vo vertikálnej polohe a visia voľne bez dotyku s ďalšími predmetmi. Účelom tohto a nasledujúcich príkladov je výhradne ukázať princíp modifikácie pórovitosti povrchu vlákien z acetátu celulózy, nie obmedzenie predmetu tohto vynálezu. Výsledné porézne vlákno môže mať akýkoľvek tvar priečného rezu.

Príklad 2

Príprava poréznych vlákien, pri ktorej je odparovanie vykonávané pri nižšej teplote

Pri postupoch podľa tohto príkladu bolo vlákno získané hore uvedeným postupom ďalej vysúšané zahrievaním. Zostávajúce rozpúšťadlo bolo odstránené intenzívnou evakuáciou vo vákuovej sušiarňi bez zahrievania alebo vo výkonnom odvetrávacom zariadení pri teplote miestnosti po dobu 25 minút. Snímok typického povrchu vzniknutých vzoriek je uvedený na obrázku 2. Väčšie póry s priemerom až 3 μm sú viditeľné dokonca na snímkach so štyristonásobným zväčšením. Je zrejmé, že teplota a tlak majú významný vplyv na konečnú formu pórovitosti povrchu vlákien.

Príklad 3

Pokusy s pevným hydrogenuhličitanom amónnym (AHC)

Hydrogenuhličitan amónny (NH_4HCO_3 , Ammonium Hydrogen Carbonate – AHC) je známy ako nadúvadlo pri výrobe poréznych plastov. Pri približne 60 °C sa rozkladá za vzniku CO_2 , NH_3 a H_2O . V tomto príklade bola použitá na prípravu veľkých pórov vo vláknach pevná forma tejto látky. Príprava zvlákňovacieho roztoku a zvlákňovanie boli vykonané rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Pokus bol zahájený zmiešaním 2,0 g práškovitého AHC (Aldrich, 99%) so 40 ml roztoku acetátu celulózy v acetóne opísaného v príklade 1. Miešaním cez noc boli všetky pevné častice vmiešané do roztoku. 10 ml tejto zmesi bolo potom zvlákňované pomocou piestového extrudera DACA. Pri použití trysiek s priemerom 1,25 nebolo možné pripraviť súvislé vlákno. Ak bola použitá tryska s kruhovým prierezom 0,5 mm pri rýchlosti 30,4 mm/min., získalo sa kontinuálne vlákno, ktoré bolo v úsekoch dlhých 130 cm manuálne navíjané na cievku s priemerom 80 mm. Na dne nádoby extrudera však bol nájdený nános veľkých pevných častíc, ktoré neprešli tryskou. Je možné, že v tomto prípade tryskou prešlo a do vlákien bolo zabudované len malé množstvo činidla. Ako je zrejmé z obrázku 3, boli na povrch vlákna po rozložení AHC a odstránení zostávajúceho rozpúšťadla za zníženého tlaku zahriatím na 60 °C po dobu 25 minút, pozorované póry s priermi do 2,5 μm . V dôsledku prítomnosti

malého množstva nadúvadla boli póry vytvorené v tomto prípade značne väčšie než póry vytvorené v príklade 1. Aby bol dosiahnutý ešte výraznejší efekt, pridané nadúvadlo musí prejsť tryskou, bez toho aby prerušilo vlákno. Toho môže byť dosiahnuté použitím práškových nadúvadiel s veľkosťou častíc menšou než 1 μm alebo nadúvadiel v rozpustenej forme, ako je uvedené v nasledujúcom príklade.

Príklad 4

Pokusy s rozpusteným hydrogénuhličitanom amónnym (AHC)

A. Príprava roztoku $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$

2,0 g AHC boli pri teplote miestnosti pomaly pridávané do kadičky obsahujúcej 10,0 g destilovanej vody za miešania na magnetickej miešačke. Potom, čo došlo k rozpusteniu pevných častíc, bol vytvorený roztok udržiavaný za zníženej teploty v uzavretej fľaštičke.

B. Príprava roztoku CA v acetóne obsahujúcom $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Do zábrusovej 100 ml trojhrdlovej varnej banky opatrenej mechanickým miešadlom bolo pridané 50 ml acetónu (Fisher Scientific 99,6%) a následne za mierneho miešania 12,5 g vlákien z acetátu celulózy. Banka bola uzavretá a vlákno bolo cez noc rozpustené na homogénny biely viskózný roztok. Potom bol do tohto roztoku za intenzívneho miešania pridaný 1 ml roztoku AHC, ktorého príprava bola opísaná vyššie. Pred použitím bola takto získaná zmes naďalej aspoň po dobu jednej hodiny bez prerušovania miešaná.

C. Príprava vlákna s veľkými pórmi zvlákňovaním za sucha

10 ml hore uvedeného roztoku bolo pomocou injekčnej striekačky z plastu a umelohmotnej hadičky premiestnené do valcovitej vytlačovacej nádoby. Táto nádoba bola potom vložená do 9 mm piestového extrudera DACA Model 40000 s kruhovou tryskou s jedným otvorom s priemerom 1,5 mm a vytlačovanie pri teplote miestnosti bolo uskutočnené pri rýchlosti posunu 20 mm/min. Vytlačené vlákno klesalo zvislým smerom po dráhe s dĺžkou 130 cm na hliníkovú misku a pri tom bolo

predsušované vzduchom privádzaným dvoma tryskami a odvádzanom odvetrávacím zariadením. Ako je ukázané na obrázku 4, bola v dôsledku rozkladu AHC v zmesi pozorovaná na povrchu týchto čiastočne vysušených vzoriek tvorba veľkých pórov s priermi 5 až 10 μm . Táto štruktúra však nebola stála v dôsledku prítomnosti zostávajúceho rozpúšťadla vo vláknach. Udržiavaním pri teplote miestnosti a za atmosferického tlaku dochádzalo k premene tejto štruktúry na štruktúru stálejšiu, ktorá obsahovala menšie póry, znázornenú na obrázku 2.

Aby bolo zostávajúce rozpúšťadlo úplne odstránené, bolo 105,6 mg hore uvedeného vlákna ďalej sušené vo vákuovej sušiarňi pri teplote 60 až 65 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 30 minút a odstránením asi 6% zostávajúceho rozpúšťadla bolo získané 99,6 mg suchého vlákna. Povrch tohto vlákna je znázornený na obrázku 5. Zahriatím došlo v dôsledku pohybu polymérnych reťazcov k zániku časti pôvodných veľkých pórov a ich spätnej premene na menšie póry s priermi blízkymi 1 μm , podobne ako v príklade 1. Pozoruhodné je, že niektoré značné veľké póry s priermi 10 až 15 μm zostali po tomto kroku zachované.

Aby bola vytvorená porézna štruktúra zachovaná, je treba úpravu vlákna vykonávať pri nižšej teplote a po kratšiu dobu za zníženého tlaku. Zostávajúce rozpúšťadlá (asi 5 až 7%) môžu byť behom 5 minút efektívne odstránené vo vákuovej sušiarňi pri teplotách okolo 50 $^{\circ}\text{C}$. Tak bolo napríklad ďalším sušením 1,7580 g hore uvedeného čiastočne vysušeného vlákna vo vákuovej sušiarňi po dobu len 5 minút pri 45 až 55 $^{\circ}\text{C}$ získané 1,6333 g vysušeného vlákna. Ak je znázornené na obrázkoch 6A a 6B, vytvorili sa na suchom povrchu vlákna veľké póry s priemerom 3 až 5 μm . Bolo zistené, že táto porézna štruktúra je pri nižšej teplote miestnosti dlhodobo stála. Na obrázku 7 je znázornené vlákno po úplnom vysušení pri 59 až 62 $^{\circ}\text{C}$ vo vákuovej sušiarňi.

Celkovo je možné konštatovať, že vyššie uvedené príklady ukazujú, že póry s priermi 1 až 15 μm je možné vytvoriť rýchlym odparením zostávajúceho rozpúšťadla alebo odfúkaním plynov difundujúcich povlakom na povrchu vlákna behom zvlákňovania za sucha alebo po jeho ukončení. Tieto póry spôsobujú, že povrch vlákna je prístupnejší pre adsorbovateľné súčasti obsiahnuté v plynnej fáze a rovnako vytvárajú priestor vo vnútri vlákna, v ktorom je možné umiestniť dodatočné adsorbenty alebo látky s filtračným účinkom. Aby boli zachované

vytvorené póry s väčším priemerom než $1\ \mu\text{m}$, je výhodné vykonávať odparovanie za zníženého tlaku a nízkych teplôt.

PATENTOVÉ NÁROKY

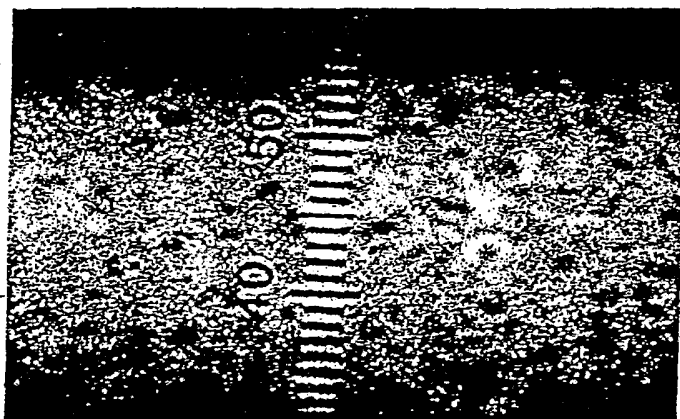
1. Vlákná z acetátu celulózy, na ktorých povrchu sa nachádza veľké množstvo mikroporéznych priehlbín zasahujúcich z povrchu vlákien do ich vnútra, a tieto vlákna, ktorých vnútro je z časti duté.

2. Súčasť cigaretového filtra tvorená vláknami z acetátu celulózy, na povrchu každého z nich sa nachádza veľké množstvo mikroporéznych priehlbín zasahujúcich z povrchu vlákna do jeho vnútra, pevná a/alebo kvapalná látka, obsiahnutá v týchto priehlbínach, slúžiaca k selektívnej filtrácii tabakového dymu.

3. Spôsob prípravy vlákien z acetátu celulózy pozostávajúci z krokov, ktorými sú tvorba vlákien priechodom roztoku acetátu celulózy v acetóne zvlákňovacou tryskou, čiastočne vysušenie vytvorených vlákien za vzniku povlaku na ich povrchu, vystavenie týchto vlákien pôsobením zníženého tlaku potom, čo bol vopred dosiahnutý určený stupeň vysušenia, ktorého účinkom sa acetón obsiahnutý vo vnútri vytvorených vlákien explozívny spôsobom odparí a unikne z týchto vlákien cez uvedený povlak mikroporéznymi dutinami, čím sa na povrchu týchto vlákien vytvoria mikroporézne priehlbiny, zasahujúce do vnútra týchto vlákien.

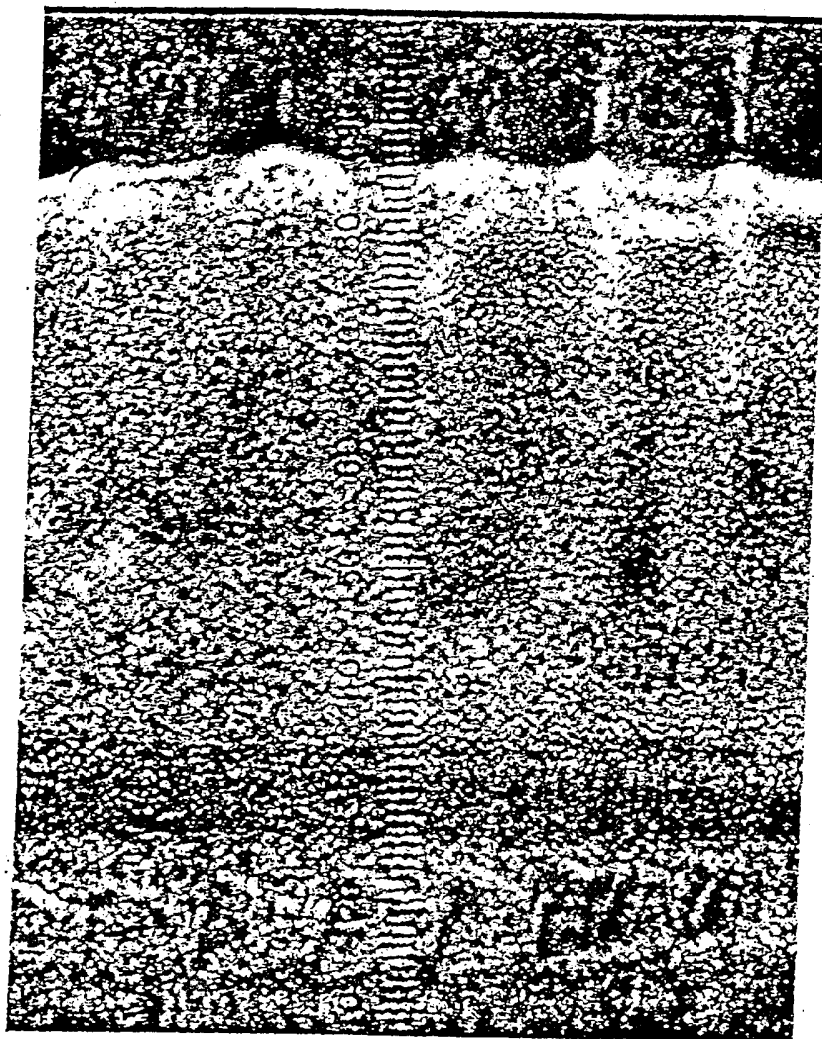


obr. 1A



obr. 1B

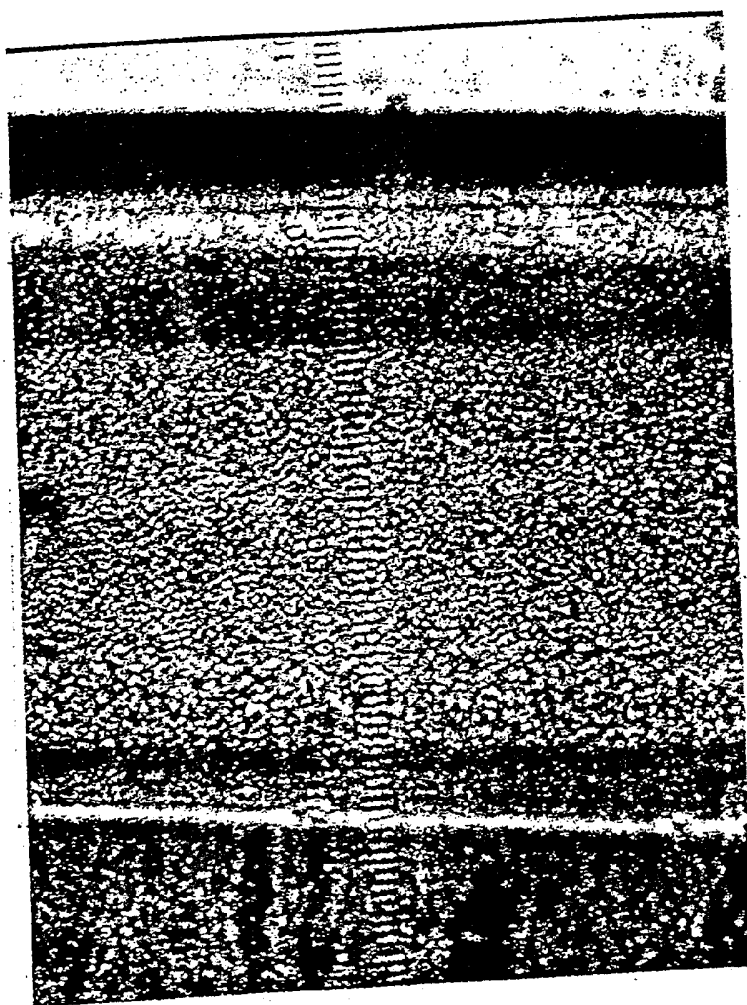
Mikroskopické snímky prierečného rezu (obr. 1A)
a povrchu (obr. 1B) vlákna z acetátu celulózy
vysušeného za zníženého tlaku pri 60 °C (CA 9598-28-3)
Mierka: Obr. 1A 1 dielik = 2,5 μ m, obr. 1B 1 dielik = 1 μ m



obr. 2

Mikroskopický snímok povrchu vlákna z acetátu celulózy
vysušeného na vzduchu pri teplote miestnosti (CA 9598-28-4)

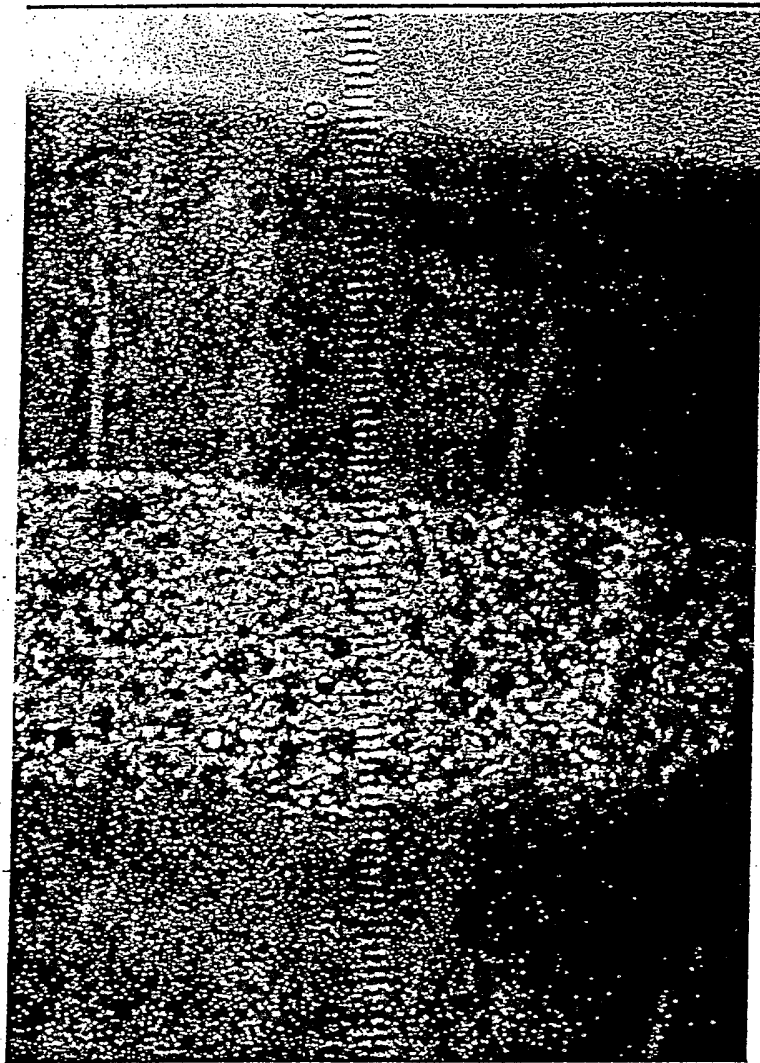
Mierka: 1 dielik = 2,5 μm



obr. 3

Mikroskopický snímok povrchu vlákna z acetátu celulózy
 pripraveného zvlákňovaním acetónového roztoku
 obsahujúceho práškovitý NH_4HCO_3 a vysušeného
 za zníženého tlaku pri 60°C (CA 9598-29-4)

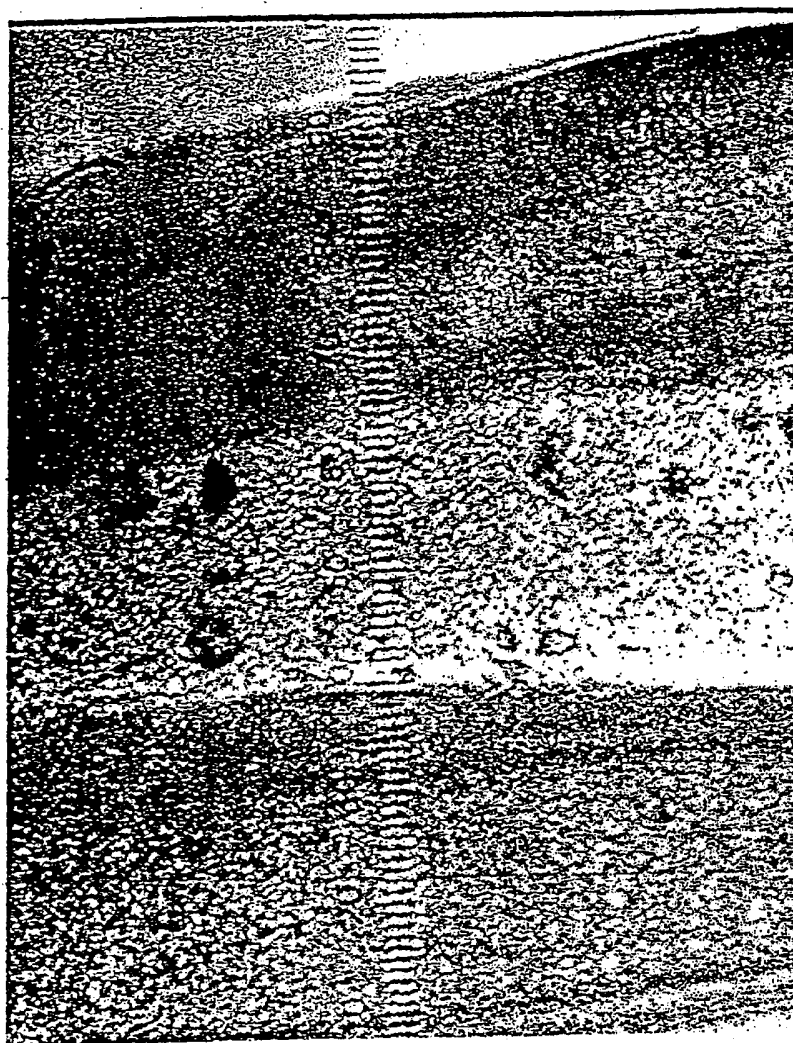
Mierka: 1 dielik = $2,5\ \mu\text{m}$



obr. 4

Mikroskopický snímok povrchu vlákna z acetátu celulózy
pripraveného zvláňňovaním acetónového roztoku
obsahujúceho roztok $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a čiastočne
vysušeného na vzduchu (CA 9598-56-2)

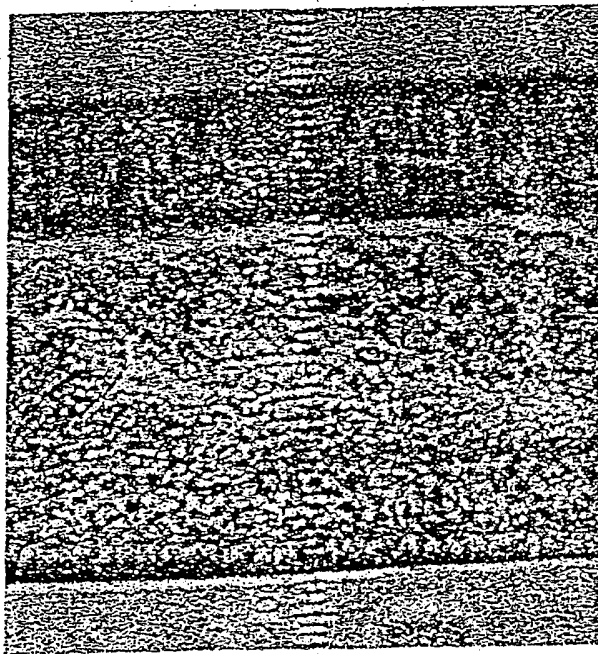
Mierka: 1 dielik = 2,5 μm



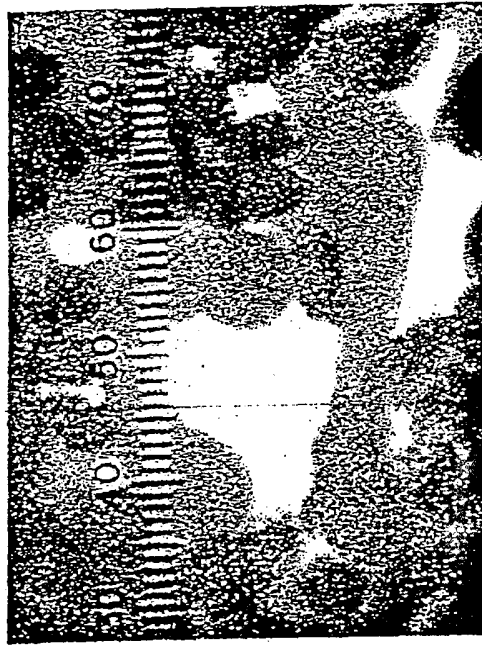
obr. 5

Mikroskopický snímok povrchu vlákna z acetátu celulózy
pripraveného zvláňňovaním acetónového roztoku
obsahujúceho roztok $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a vysušeného
za zníženého tlaku pri 60 °C (CA 9598-56-1)

Mierka: 1 dielik = 2,5 μm



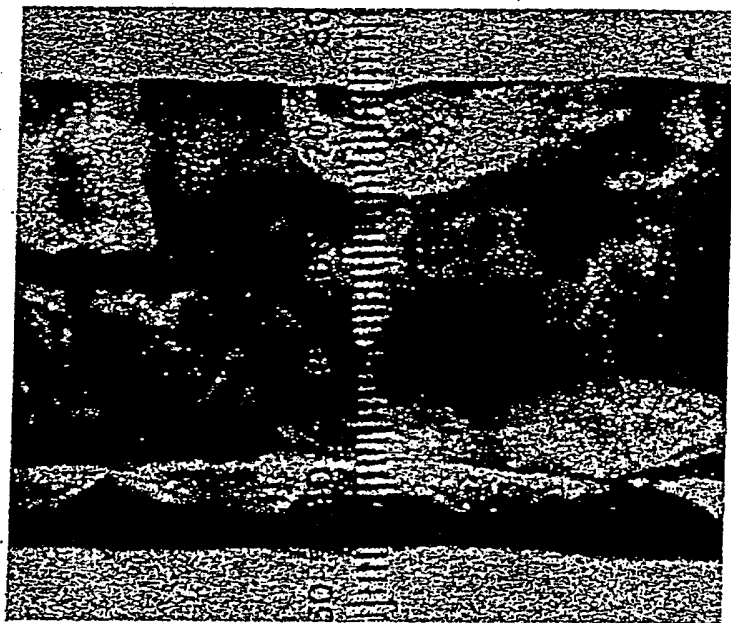
obr. 6A



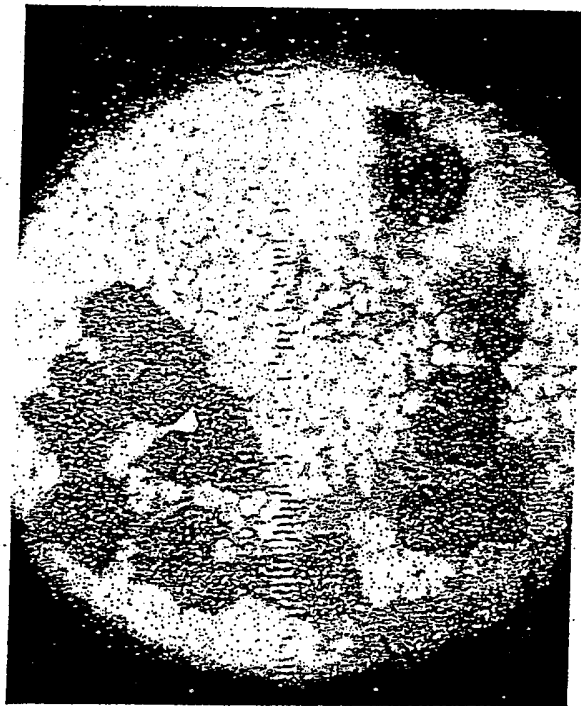
obr. 6B

Mikroskopické snímky povrchu (obr. 6A) a priechneho rezu (obr. 6B)
vlákna z acetátu celulózu pripraveného zvlákňovaním
acetónového roztoku obsahujúceho roztok $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a
vysušeného za zníženého tlaku pri 45 – 55 °C (CA 9598-57-2b)

Mierka: 1 dielik = 2,5 μm



obr. 7A



obr. 7B

Mikroskopické snímky povrchu (obr. 7A) a prierehového rezu (obr. 7B)
 vlákn z acetátu celulózy pripraveného zvláknovaním
 viskózneho acetónového roztoku obsahujúceho roztok
 $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ a úplne vysušeného za zníženého tlaku
 pri 59 – 62 °C (CA 9598-56-4)

Mierka: 1 dielik = 2,5 μm