(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 954505 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 954505

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 1/10
D01F 2/28
C08J 5/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.01.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.09.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.09.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **24.01.1995 PCT/CH1995/000014**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

26.01.1994 FR 9401098

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Michelin Recherche et Technique S.A.,** Route Louis Braille 10 et 12 1763 Granges-Pacot, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Huston, Rima,** Switzerland, SVEITSI, (CH)
2 • **Esnault, Philippe,** Switzerland, SVEITSI, (CH)
3 • **Meraldi, Jean-Paul,** Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Selluloosaformiaattia sisältävä komposiitti, joka voi muodostaa elasti sen ja termoreversiibelin geelin

Komposit som innehåller cellulosaformiat och kan bilda en elastisk och termoreversibel gel

Selluloosaformiaattia sisältävä komposiitti, joka voi muodostaa elastisen ja termoreversiibelin geelin

Keksintö koskee seoksia regeneroidusta selluloosasta valmistettujen tuotteiden, etenkin kuitujen tai kalvojen valmistamiseksi, menetelmiä näiden tuotteiden valmistamiseksi sekä itse selluloosakuituja.

Jo kauan on ollut tunnettua valmistaa viskoosi- ja raionkuituja märkämenetelmällä, jossa kuidun muodostuminen saostuskylvyssä varmistetaan saostamalla, joka on seurauksena elektrolyyttiliuosten ja liuottimen uuton vettä poistavasta vaikutuksesta (katso esimerkiksi "Cellulose chemistry and its applications", toim. T.P. Nevell ja S.H. Zeronian, Ellis Horwood Limited, 1985, kpl 18, ja "Physics and chemistry of cellulose fibers", P.H. Hermans, Elsevier, 1949, 3. osa). Tässä menetelmässä käytetään monimutkaisia peräkkäisiä vaiheita, joissa on huomattavia saastuttavia ominaispiirteitä.

Erilaisia menetelmiä on kuvattu tämän saastutushaitan poistamiseksi ja seuraavaksi me esitämme tiivistelmän niistä.

On ehdotettu, että selluloosa liuotetaan suoraan tertiaaristen amiinien N-oksideihin, etenkin N-metyylimorfoliinin N-oksidiin, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 416 698, 4 734 239, DD-patenttijulkaisussa 298 653 kuvataan. Näille liuottimille on ominaista, että ne hajoavat helposti tuottamalla peroksideja, jotka voivat aiheuttaa räjähdyksiä ja aiheuttaa selluloosan hajoamista. Lisäksi tästä prosessista peräisin olevilla kuiduilla on huomattava fibrilloitumistaipumus.

On tunnettua valmistaa selluloosakuituja liuottamalla selluloosa N,N-dimetyyliasetamidin (DMAC) ja LiCl:n seokseen, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 302 252 ja EP-hakemusjulkaisussa 178 293 kuvataan, mutta

tässä prosessissa tarvitaan sitä ennen selluloosan aktivoimista.

JP-patenttijulkaisuissa 60/199 912 ja 60/209 006 kuvataan kuitujen valmistusta käyttämällä selluloosaliuoksia orgaanisissa liuottimissa, jotka sisältävät halogenoituja tetra-alkyyliammoniumiyhdisteitä. Tällä menetelmällä ei päästä suurempaan konsentraatioon kuin 6 paino-%:iin liuennutta selluloosaa.

Julkaisussa WO-A-85/05 115 ja vastaavissa julkaisuissa EP-B-179 822, US-A-4 839 113 kuvataan selluloosaformiaattikuitujen valmistusta selluloosaformiaatin anisotrooppisista liuoksista muurahaishapossa ja 99-%:isessa kiteisessä fosforihapossa, nämä kuidut voidaan regeneroida. Kuitujen valmistusmenetelmä ei saastuta ja näin saaduille regeneroidusta selluloosasta valmistetuille kuiduille on ominaista erittäin hyvät mekaaniset ominaisuudet, erityisesti alkumoduulilla ja lujuudella on suuret arvot. Kuitenkin näin saaduilla kuiduilla on hyvin järjestäytynyt rakenne, erityinen morfologia, joka kuvastaa lähtöliuosten anisotrooppista luonnetta, ja joka tekee niiden käytön tekstiileihin sopimattomaksi.

WO-hakemusjulkaisussa 94/17 136 kuvataan regeneroidusta selluloosasta valmistettuja kuituja, joita on valmistettu selluloosaformiaatin isotrooppisista liuoksista sopivissa liuottimissa. Tässä hakemuksessa kuvattu menetelmä ei saastuta ja se on hyvin hellävarainen, jolloin voidaan valmistaa yhtä aikaa "teknisiksi" kuiduiksi sanottuja (raiontyyppisiä) kuituja ja "tekstiileiksi" sanottuja (viskoosityyppisiä) kuituja. Saaduille kuiduille on tunnusomaista etenkin vähemmän järjestäytynyt rakenne, morfologia, jossa on hyvin suuri poikittaissuuntainen jatkuvuus verrattuna edellä mainitussa WO-hakemusjulkaisussa 85/05 115 kuvattuihin kuituihin. Kuitenkin niiden murtovenymäarvot pysyvät suurimmassa osassa tapauksista keskin-

kertaisina, mikä voi osoittautua häiritseväksi tietyissä sovellutuksissa, erityisesti tekstiilisovellutuksissa.

Keksinnön tarkoitus on etenkin päästä eroon edellä mainituista haitoista tai rajoittaa näitä haittoja ja tarjota komposiitti, joka sisältää selluloosajohdannaista, menetelmä regeneroidusta selluloosasta tehtyjen tuotteiden valmistamiseksi tästä komposiitista sekä regeneroitu selluloosakuitu.

Keksinnön mukaiselle komposiitille ovat tunnusomaisia seuraavat kohdat:

a) se sisältää selluloosaformiaattia ja systeemin, jota kutstutaan "liuotinsysteemiksi", joka liuottaa helposti tätä formiaattia;

b) lämpötilassa, joka on ainakin yhtä suuri kuin T_f, komposiitti on liuos;

lämpötilassa, joka on huomattavasti alempi kuin T_f, komposiitti on elastinen ja termoreversiibeli geeli.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle regeneroidusta selluloosasta valmistetun tuotteen valmistamiseksi ovat tunnusomaisia seuraavat kohdat:

a) edellä määritelty komposiitti muutetaan nestemäiseksi, jolla on halutun tuotteen muoto, sellaisessa lämpötilassa, että komposiitti on liuos;

b) suoritetaan mainitun nestemäisen tuotteen lämpökarkaisu jäähdyttämällä liuos nopeasti geeliytymisliuoksessa, jonka lämpötila on huomattavasti alempi kuin T_f niin, että saadaan elastinen ja termoreversiibeli geeli;

c) mainittuna geelinä oleva tuote pestään poistamaan kaikki tai pääosa liuotinsysteemistä;

d) tuotteen selluloosa regeneroidaan;

e) näin regeneroitu tuote pestään ja kuivataan.

Keksinnön mukaista menetelmää käytetään etenkin valmistettaessa kuitua tai kalvoa muuttamalla komposiitti, etenkin suulakepuristuksella edellä olleen a) vaiheen ai-

kana nestemäiseksi tuotteeksi, joka on kuidun tai kalvon muotoinen.

Keksinnön mukaiselle regeneroidulle selluloosakuidulle, joka on muodostunut ainakin yhdestä säikeestä, on tunnusomaista, että sillä on seuraavat ominaisuudet:

a) selluloosan formiaattiryhmien substituutioaste, jota kuvataan DS_f:llä ja ilmaistaan prosentteina, toteuttaa seuraavan yhtälön: $0 < DS_f < 5$;

b) säie a, on poikkileikkauksessa morfologialtaan käytännöllisesti katsoen jatkuva ulkoreunasta ytimeen asti;

c) säie ei fibrilloidu ollenkaan tai ei lähes ollenkaan;

d) kuidun alkumoduuli on ainakin 500 cN/texiä, murtovenymä on ainakin 5 % ja lujuus ainakin 15 cN/tex.

Keksinnön mukainen kuitu on etenkin monofilamenttikuitu, jonka halkaisija on suurempi kuin 40 µm, ja jonka paksuus on suurempi kuin 2,0 texiä.

Keksintö koskee myös regeneroidusta selluloosasta valmistettuja tuotteita, etenkin kuituja ja kalvoja, joita on valmistettu keksinnön mukaisella menetelmällä sekä yhdistelmätuotteita, jotka sisältävät ainakin yhden keksinnön mukaisen kuidun ja/tai kalvon, sellaisia yhdistelmätuotteita voivat olla esimerkiksi kaapelit, esimerkiksi monofilamenttikaapelit, punokset tai multifilamenttikuidut, jotka on kierretty itsensä ympärille, sellaisia tuotteita, yhdistelmätuotteita voivat olla esimerkiksi hybridit, komposiitit, eli ne sisältävät luonteeltaan erilaisia elementtejä, jotka mahdollisesti eivät ole keksinnön mukaisia.

Keksinnön mukaisia tuotteita ja/tai yhdistelmätuotteita voidaan käyttää etenkin pakkauksissa (esimerkiksi maanviljelys- ja elintarvikealoilla), tekstiiliteollisuudessa tai vielä vahvistustekniikoissa esimerkiksi vahvistamaan kumiesineitä tai muovimateriaaleja, erityisesti

hihnoja, putkia, paineletkuja, keksintö koskee myös vahvistettuja tuotteita.

Liuotinsysteemi muodostuu ainakin yhdestä selluloosaformiaatin aproottisesta liuotinkomponentista (I) ja ainakin yhdestä selluloosaformiaatin ei-liuotinkomponentista (II), tämän ei-liuottimen tai näiden ei-liuottimien yhdistelmän määrä on ainakin 10 paino-% ja korkeintaan 40 paino-% liuotinsysteemin kokonaispainosta.

Edullisesti:

aproottinen liuotinkomponentti on valittu ryhmästä (I), johon kuuluvat alkyylisulfoksidit, laktaamit, asykliset amidit, typpiatomista metyylillä substituoidut sykliset ureajohdannaiset, laktaamit ja asykliset amidit, jotka voivat olla susbstituoituja tai substituoimattomia, ja

ei-liuotinkomponentti valitaan ryhmästä (II), johon kuuluvat vesi ja alkoholit.

Ryhmän (I) yhdisteet ovat esimerkiksi γ-pyrrolidoni, N-metyylipyrrolidoni, N-etyylipyrrolidoni, dimetyylisulfoksidi, tetrametyleenisulfoksidi, N,N-dimetyyliformamidi, N,N-dimetyyliasetamidi, N-formyylimorfoliini, N-formyyliopyrrolidiini, ϵ-kaprolaktaami, N-metyylikaprolaktaami, N-metyylivalerolaktaami, N-metyyliformamidi, 1,3-dimetyyli-2-imidatsolidinoni, 1,3-dimetyyli-3,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinoni. Käytetään mieluiten dimetyylisulfoksidia.

Ryhmän (II) alkoholit voivat olla monofunktionaalisia tai polyfunktionaalisia (sisältäen ainakin kaksi funktiota), parhaissa yhdisteissä on 2 - 7 hiiltä pääketjussa. Parhaita ovat glyseroli, etyleeniglykoli, propyleeniglykoli.

Keksintöä ymmärretään helposti seuraavien esimerkkien avulla, jotka eivät ole rajoittavia, ja yhden kuvan avulla, joka osoittaa saatujen geelien voima-venymä-käyrät, jotka on saatu keksinnön mukaisten yhdisteiden avulla.

I. Käytetyt mittaukset ja kokeet

1. Lähtöaineena käytetyllä selluloosaformiaatilla suoritetut mittaukset

1.1. Selluloosan polymeroitumisaste lähtöaineen selluloosan formiaattina

Tämän selluloosajohdannaisen selluloosa regeneroidaan käsittelemällä tätä johdannaista kiehumispisteessä 1 N natriumhydroksidilla. Saatua selluloosaa pestään vedellä, se kuivataan ja sen polymeroitumisaste (merkitään DP:llä) mitataan kuten alla kuvataan.

Selluloosamateriaalin sisäinen viskositeetti IV määritetään sveitsiläisen, vuodelta 1970 peräisin olevan normin SVN 195 598 mukaan, mutta eri konsentraatioissa, jotka vaihtelevat 0,5 - 0,05 g/dl. Sisäinen viskositeetti määritellään yhtälöllä:

$$IV = (1/C) \times Ln(t/t_0)$$

jossa C esittää kuivan selluloosamateriaalin konsentraatiota, "t" esittää laimennetun polymeeriliuoksen valumisaikaa, t_0 esittää puhtaan liuottimen valumisaikaa Ubbelhoden-tyyppisessä viskosimetrissä ja Ln esittää luonnollista logaritmia, mittaukset on tehty 20 °C:ssa. Sisäinen viskositeetti $[\eta]$ on saatu ekstrapoloimalla sisäisen viskositeetin IV nollakonsentraatioon.

Keskimääräinen molekyylipaino M_w on annettu Mark-Houwinkin yhtälönä: $[\eta] = KM_w\alpha$, jossa vakiot K ja α ovat vastaavasti: $K = 5,31 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0,78$, nämä vakiot ovat samoja kuin käytetyssä liuotinsysteemissä määritettäessä sisäistä viskositeettiä.

Nämä arvot on antanut L. Valtasaari asiakirjassa Tappi **48**, 627 (1965).

Polymeroitumisaste (DP) määritellään kaavalla:

$DP = (M_w)/162$,

jossa 162 on selluloosan alkeisyksikön molekyylipaino.

1.2. Lähtöaineena käytetyn selluloosaformiaatin substituutioaste (formyloitumisaste)

Punnitaan tarkasti 400 mg selluloosaformiaattia, se pannaan erlenmeyeriin. Lisätään 50 ml vettä ja 4 ml 1 N natriumhydroksidia (1 N NaOH). Kuumennetaan 100 °C:ssa pystyjäähdyttäjän alla 1/2 tuntia typpiatmosfäärissä; näin regeneroidaan selluloosaformiaatti. Jäähdyttämisen jälkeen ylimäärä natriumhydroksidia titrataan takaisin 0,1 N kloorivetyhapolla (0,1 N HCl).

Substituutioaste (merkitään DS:llä) määritettynä tällä menetelmällä antaa esteröityjen selluloosan alkoholifunktioiden kokonaismäärän prosentteina, eli DS = 100 %, kun selluloosayksikön alkoholin kolme funktiota on esteröity, ja DS = 30 %, kun 0,9 funktioita on esteröity.

Näin määritetty DS antaa suoraan prosentteina selluloosan alkoholifunktiot, jotka ovat muuttuneet formiaattiryhmiksi.

2. Komponenteilla suoritetut mittaukset

2.1. T_f:n mittaus (geelin sulamislämpötila)

Noin 5 g komposiittia liuoksena, jonka lämpötila on 100 - 130 °C, kaadetaan suoraan lasiputkeen, jonka mitat ovat 20 mm x 10 cm, tämä putki on huoneenlämpötilassa. Liuos jähmettyy jäähtyessään huoneenlämpötilaan ja muotoutuu putken muotoiseksi. Lasiputki suljetaan ja se pannaan takaisin termostoituun öljyhauteeseen. Öljyhaudetta kuumennetaan niin, että sen lämpötila nousee 2 °C minuutissa. Lämpötilaa, jossa geelinäyte alkaa liukua putkessa putken seinämien lähellä tapahtuvan geelin sulamisen ansiosta, pidetään geelin sulamislämpötilana T_f. Mittauksen tarkkuus on ± 3 °C:n luokkaa. Täydellisen sulamisen jälkeen komposiitti voidaan jähmettää uudelleen jäähdyttämällä se selvästi alle T_f:n, esimerkiksi noin 50 °C alle T_f:n, eli geeli on termoreversiibeli.

2.2. Geelin mekaaniset ominaisuudet

Liuoksena olevaa komposiittia, jonka lämpötila on 100 - 130 °C, valutetaan muottiin, joka on huoneenlämpötilassa. Kaadettu määrä on suurempi kuin muotin täyttämiseen tarvittava määrä. Muotti on ruostumatonta terästä. Sen sisämitat ovat 150 x 150 x 2,5 mm ja sen ulkomitat ovat 180 x 180 x 7,0 mm.

Muotin päälle pannaan välittömästi kansi (ruostumaton teräslevy 180 x 180 x 5 mm, jonka avulla ylimääräinen liuos poistetaan painamalla. Muotin reunoissa on kolot, jotka helpottavat ylimääräisen liuoksen poistumista.

Näin peitetty muotti viedään välittömästi prässiin huoneenlämpötilassa. Muottiin kohdistetaan 5 kN:n voima lopun ylimääräisen liuoksen poistamiseksi ja se saatetaan kosketuksiin kannen ja muotin reunojen kanssa.

Muotti jätetään painon alle 24 tunniksi. Tänä jäähtymisaikana liuos jähmettyy. Näiden 24 tunnin kuluttua saadaan yksinkertaisesti muotista poistamalla paksuudeltaan keskimäärin 2,5 mm:n suuruinen geelilevy. Tämän levyn paksuus mitataan 1/10 mm:n tarkkuudella.

Vetonäytteet leikataan sitten tästä geelilevystä leikkurin avulla, jota kutsutaan Scottin koepalaleikkuriksi. Scottin koepalaleikkuri on kokonaispituudeltaan 127 ± 0,01 mm ja leveydeltään korkeintaan 22,7 ± 0,05 mm, Leikkurissa on kapea keskiosa, jonka pituus on 25,4 mm ja vakioleveys 3,18 ± 0,03 mm. Näin valmistetaan 5 - 6 koepalaa levyä kohti.

Näin saatuja koepaloja geelistä vedetään sitten katkeamispisteeseen Zwick Gmbh & Co (Saksa) 1445-tyyppisellä laitteella seuraavissa olosuhteissa: tasaleukaiset paineilmapihdit (mitat 38 x 50,5 mm), joita säädellään 0,5 MPa:n (5 baarin) paineella; 1 kN:n kammio; pihtien välinen etäisyys 80 mm; vetonopeus 500 mm/min; lämpötila 20 °C; suhteellinen kosteus 65 %. Koepala geelistä pannaan pih-

teihin noin 5 - 20 cN:n esivedolla, koepalan kapea osa on asetettu yhtä kauas molemmista pihdeistä.

Näissä olosuhteissa saadaan voima-venymä-käyrä, joka on tunnusomainen komposiitille geelifaasissaan. Voima mitataan newtoneina ja venymä prosentteina. Absoluuttinen tarkkuus saaduissa murtovoimien arvoissa on keskimäärin ± 6 N ja murtovenymän arvoissa se on keskimäärin ± 12 %:n luokkaa. Nimellinen murtojännitys geelikoepalalle lasketaan sitten mitatuun murtovoiman keskiarvosta (5 mittauksen keskiarvo) ja levossa olevan koepalan kapean osan poikkileikkauksen keskiarvosta. Tämä poikkileikkaus määritellään leikkurin keskiosan leveyden eli 3,18 mm ja mitatun geelilevyn paksuuden keskiarvon perusteella muotista irrottamisen jälkeen (6 mittauksen keskiarvo mm:einä). Nimellisen murtojännityksen arvo annetaan MPa:eina.

2.3 Selluloosaformiaatin substituutioaste seoksessa

Komposiittia, joka on liuoksena, jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja se muuttuu geeliksi. Geelin liuotinsysteemi uutetaan pesemällä vedellä huoneenlämpötilassa dispergointilaitteella. Suodattamisen ja asetonilla uudelleenpesun jälkeen saadaan jauhetta, joka sitten kuivataan vakuumiuunissa 40 °C:ssa ainakin 30 minuuttia.

Punnitaan tarkasti 200 mg näin saatua selluloosaformiaattia, pannaan se erlenmeyeriin. Lisätään 40 ml vettä ja 2 ml 1 N natriumhydroksidia (1 N NaOH). Kuumennetaan 90 °C:ssa pystyjäähdyttäjän alla 15 minuuttia typpiatmosfäärissä. Näin selluloosaformiaatti regeneroidaan. Jäähdyttämisen jälkeen ylimäärä natriumhydroksidista titrataan takaisin 0,1 N kloorivetyhappoliuoksella (0,1 N HCl).

Tällä menetelmällä määritetty substituutioaste (jota merkitään DS_c:llä) antaa niiden selluloosafunktioiden kokonaismäärän, jotka ovat esteröityneet komposiitissa, eli että DS_c = 100 %, kun selluloosayksikön kaikki kolme alkoholifunktiota ovat esteröityneet ja DS_c = 30 %, kun 0,9 % alkoholifunktioista on esteröitynyt.

Näin määritetystä DS_c:stä saadaan suoraan selluloosan formiaattiryhmiksi muuttuneiden alkoholifunktioiden osuus.

3. Regeneroiduilla kuiduilla suoritetut mittaukset

3.1. Kuitujen mekaaniset ominaisuudet

"Kuiduilla" tarkoitetaan tässä joko monisäikeisiä kuituja, jotka ovat muodostuneet tunnetulla tavalla useista halkaisijaltaan pienistä yksittäisistä kuiduista (alhainen karkeus), tai yksisäikeisiä kuituja, joita kutsutaan vielä "monofilamenteiksi", jotka ovat muodostuneet vain yhdestä halkaisijaltaan suuresta säikeestä (suuri karkeus). Keksinnön monofilamenttikuidut ovat halkaisijaltaan etenkin suurempia kuin 40 µm ja niiden karkeus on suurempi kuin 2,0 texiä.

"Temperoinnilla" tarkoitetaan kuitujen varastointia ennen niiden ominaisuuksien mittaamista erooppalaisen, syyskuulta 1992 peräisin olevan normin DIN EN 20139 mukaisesti (standardi-ilmakehän mukainen käyttö: lämpötila 20 °C; kosteus 65 %).

Kuitujen karkeus mitataan saksalaisen, kesäkuulta 1965 peräisin olevan DIN normin 52830 mukaisesti, kuidut on temperoitu sitä ennen. Mittaus suoritetaan ainakin kolmella näytteellä, joista kukin vastaa 50 m:n pituutta, punnitsemalla tämän pituinen kuitu. Karkeus annetaan texeinä (1 000 metrin pituisen kuidun paino grammoina).

Kuitujen mekaaniset ominaisuudet (lujuus, alkumoduuli ja murtovenymä) mitataan ZWICK GmbH & Co 1435- tai 1445-tyyppisellä vetolaitteella (laitteet vastaavat saksalaisia DIN-normeja 51220, 51221 ja 51223) ja ellei toisin mainita saksalaisessa DIN-normissa 53834 kuvatulla tavalla. Kuituja venytetään 400 mm:n alkupituuteen. Jos on kyse multifilamenttikuiduista, viimeksi mainituille suoritetaan sitä ennen kevyt suojauskierto (kierto noin 6°:n kiertokulmassa). Kaikki tulokset on annettu keskiarvona 10 mittauksesta.

Lujuus (T) ja alkumoduuli (Mi) ilmaistaan cN:inä texiä kohti (senttinewton/tex). Murtovenymä (Ar) ilmaistaan prosentteina. Alkumoduuli (Mi) määritetään voima-venymä-käyrän lineaarisen osuuden kulmakertoimena, joka alkaa juuri 0,5 cN/tex:n standardiesijännityksen jälkeen. T, Mi ja Ar on mitattu temperoiduilla kuiduilla.

3.2. Kuitujen kemialliset ominaisuudet

Regeneroitujen kuitujen substituutioasteen (merkitään DS_f:nä) määritys suoritetaan seuraavalla tavalla:

Noin 400 mg kuituja leikataan 2 - 3 cm:n paloiksi ja pannaan erlenmeyeriin. Lisätään 50 ml vettä ja 1 ml 1 N natriumhydroksidia (1 N NaOH). Materiaalia sekoitetaan huoneenlämpötilassa 15 minuuttia. Ylimäärä natriumhydroksidista titrataan 0,1 N kloorivetyhapolla (0,1 N HCl). DS_f:n arvo, joka lasketaan kuten kohdassa 1.2 lähtöaineen formiaatin substituutioaste (DS), ilmaisee niiden selluloosan alkoholifunktioiden osuuden, jotka ovat pysyneet formiaattiryhmiksi muuttuneina regeneroinnin jälkeen.

3.3. Kuitujen morfologia

Tutkittujen kuitujen alkeissäikeiden morfologiaa voidaan tarkastella polaroivalla valomikroskoopilla, nämä säikeet on pantu kohtisuoraan lineaarisen polarisaattorin ja analysaattorin väliin, näiden säikeiden akseli on yhdensuuntainen polarisaattorin ja analysaattorin vaakasuorien tasojen kanssa. Kuituja voidaan tarkastella myös elektronimikrosoopilla.

Ensin tarkastellaan näiden säkeiden alkutilaa eli intakteja säikeitä, sitten tarkastelua jatketaan samalla kun niitä hangataan vähitellen lisääntyvällä teholla. Tämä hankaus suoritetaan yksinkertaisesti esimerkiksi hieromalla, raastamalla enemmän tai vähemmän säikeiden pintaa, se tapahtuu sopivankokoisella esineellä, joka ei leikkaa, kuten esimerkiksi kumilla, pinseteillä tai spaattelilla.

Tällainen säikeiden morfologian analyysi ilmaisee erikseen otettuna lateraalisen koheesion eli niiden koos-

sapysymisen pitkittäisuunnassa (säikeen akselin suuntaisesti).

Kuituja on tässä tutkittu sellaisenaan kuivina. Ne sisältävät vain vähän vettä, joka on niiden luonnollista jäännöskosteutta.

3.4 Fibrilloitumistesti vedellä

Tutkimus kuitujen fibrilloitumistaipumuksesta tai toisin termein sanottuna niiden fibrilloitumiskestävyydestä voidaan suorittaa kokeen avulla, jota kutsutaan "fibrillotitumistestiksi vedellä", joka suoritetaan näiden kuitujen alkeissäikeillä, joita on turvotettu vedessä.

Selluloosakuitujen fibrilloitumisella tarkoitetaan tunnetusti mainittujen säikeiden osittaista, paikallista, pinnallista irtautumista toisistaan. Tämä irtautuminen, joka on pääasiassa pitkittäistä (eli säikeen akselin suuntaista) johtuu pinnan mekaanisesta hankaus- ja hieromisrasituksesta ja se voimistuu huomattavasti, kun tämä mekaaninen rasitus on yhdistetty, kuten tässä testissä, lisäksi vedessä turvottamiseen.

Tämä fibrilloituminen näkyy säikeen pintaan ilmestyvinä enemmän tai vähemmän huomattavina fibrilleinä, jotka näyttävät hyvin ohuilta hiuksilta tai nauhoilta, hyvin ohuilta karvoilta. Nämä fibrillit, mikrokuidut tai hyvin ohuet karvat ovat paksuudeltaan (esimerkiksi halkaisijaltaan) huomattavasti pienempiä kuin kuidut, joista ne muodostuvat, yleensä ainakin 10 tai 20 kertaa ohuempia, esimerkiksi alle mikrometrin tai kymmenesosamikrometrin, ja niiden pituus rajoittuu esimerkiksi joistakin kymmenistä joihinkin satoihin mikrometreihin. Tiedetään, että selluloosakuitujen fibrilloituminen voi vaihdella suuresti niiden luonteen ja valmistustavan mukaan. Fibrilloitumistesti vedessä voi toimia etenkin näiden kuitujen välisenä luokitusmenetelmänä.

Tämä fibrilloitumistesti, jota tyypillisesti käytetään selluloosatekstiilikuiduille, on kuvattu seuraavassa

viitteessä: I. Marini et al., Chemiefasern/Tekstilindustrie, 43./95. Jahrgang, November 1993, ss. 879 - 883.

Kahdeksan alkeissäiettä leikataan 200 mm:n pituisiksi, sitten ne lisätään 4 ml:n kanssa tislattua vettä tilavuudeltaan 25 ml:n pulloon huoneenlämpötilassa. Sitten pulloa sekoitetaan 24 tuntia Salvisin tyyppisellä sekoittajalla 200 kierrosta minuutissa. Sitten säikeet kuivataan huoneenlämpötilassa ja niitä tarkastellaan pyyhkäisyelektronimikroskoopissa 200 - 2 000 suurennuksella säikeiden halkaisijasta riippuen (esimerkiksi 200 yksittäiskuiduille, joiden halkaisija on yli 40 µm). Näin käsiteltyjen säikeiden pinnan tilaa verrataan ennen fibrilloitumistestiä otettuihin säikeisiin.

Kuten edellä olleessa I. Marinin asiakirjassa esitetään, eri kuidut voidaan luokitella keskenään tarkastelemalla visuaalisesti testattuja kuituja kokonaisuutena fibrilloitumisasteikon perusteella, jossa on fibrilloitumisarvot (tai -asteet) 0 - 6.

II Kuitujen valmistus

Kaikissa seuraavissa esimerkeissä keksinnön mukaiset komposiitit valmistetaan kehräämällä eli suulakepuristuksella suuttimen läpi, jolloin saadaan regeneroidusta selluloosasta tuotteita, jotka ovat joko multifilamenttikuituja tai monofilamenttikuituja.

1. Selluloosaformiaatin valmistus

Selluloosaformiaattia valmistetaan esimerkiksi edellä mainitun WO-hakemusjulkaisun 85/05 115 mukaan selluloosasta, muurahaishaposta ja kiteisestä 99 % ortofosforihaposta.

Esimerkkinä käytetään seuraavaa valmistustapaa: kaksoisvaipalla varustettuun sekoittimeen, joka sisältää Z:n muotoisia varsia, pannaan selluloosajauhetta, (jonka kosteus on tasapainossa huoneenlämpöisen ilman kosteuden kanssa). Sitten seokseen lisätään kiteisen 99 %:n ortofosforihapon ja muurahaishapon seosta. Näitä kolmea kompo-

nenttia on esimerkiksi seuraavissa suhteissa: 16 % selluloosaa; 51 % ortofosforihappoa; 33 % muurahaishappoa (paino%).

Näitä kaikkia sekoitetaan noin 2 - 4 tuntia, komposiitin lämpötila pidetään 10 - 20 °C:ssa. Näissä olosuhteissa polymeroitumisaste pienenee 20 - 30 %:iin. Muurahaishapon suhteellista osuutta muuttamalla voidaan muuttaa substituutioastetta (DS). Näissä olosuhteissa saatu DS on 40 - 50 %.

Näin saatua selluloosaformiaattiliuosta suulakepuristetaan sekoittimesta, jossa on Z:n muotoiset varret, ektruusioruuvilla nestemäisinä, halkaisijaltaan 0,5 mm:n sauvoina, jotka upotetaan kylmään veteen (esimerkiksi 10 °C). Näin saadaan saostamalla ja neutraalilla pesulla selluloosaformiaattisauvoja, jotka kuivataan kuumassa ilmassa. On selvää, että tämä menetelmä mainitaan vain esimerkkinä, ja että ekstruusio-olosuhteista riippuen voidaan saada paljon ohuempia sauvoja, nimittäin karkeita kuituja selluloosaformiaattinöyhtänä. Ohuiden kalvojen valmistamiseen esimerkiksi suulakepuristamalla liuosta kalanterisylintereille on myös mahdollista.

2. Kehruukomposiittien valmistus

Keksinnön mukaisia selluloosaformiaattikomposiitteja saadaan liuottamalla kuivat selluloosaformiaattisauvat tutkittuihin liuotinsysteemeihin.

Käytetään esimerkiksi seuraavaa valmistutapaa:

Sauvat leikataan noin 10 mm:n pituisiksi paloiksi. Liuotinsysteemin muodostavien komponenttien seos valmistetaan etukäteen huoneenlämpötilassa. Leikatut sauvat ja liuotinsysteemi pannaan reaktioastiaan huoneenlämpötilassa. Tämä reaktori sisältää kaksoisvaipalla varustetun astian, sekoittimen, vakuumin vetoaukot ja typen tuloaukot.

Sitten tätä seosta pidetään noin tunnin ajan 110 °C:n lämpötilassa lievästi sekoittaen. Tähän viimeiseen vaiheeseen voidaan sisällyttää myös kaasunpoistovaihe

osittaisvakuumissa. Liuottaminen suoritetaan toisen kerran 120 °C:n isotermissä sekoittaen noin 2 - 3 tunnin ajan, kunnes saadaan kirkas, homogeeninen liuos, jossa ei ole kuplia. Tämä toineen vaihe voidaan toteuttaa inertissä atmosfäärissä. On selvää, että tämä menetelmä on mainittu vain esimerkkinä. Esitetyt lämpötilat ja reaktioajat voivat vaihdella suuresti tutkittavan seoksen ja halutun komposiitin mukaan.

3. Komposiitin kehruu

Seos, jota edellä kuvattiin reaktorissa, on T_f:ää korkeammassa lämpötilassa (esimerkiksi 120 °C:ssa) ja se on liuoksena eli nestemäisenä, juoksevana, homogeenisena. Tämä liuos siirretään typpipainetta käyttäen kehruublokkiin ja sitä syötetään kehruupumpun avulla. Tästä kehruupumpusta liuos suulakepuristetaan suuttimen läpi (jota ennen on suodatin), jossa on n ekstruusioaukkoa tai -kapillaaria (n on 1, 26 tai 100 esimerkeissä), halkaisija on D (50, 100, 300 tai 800 mikrometriä esimerkeissä). Kustakin aukosta lähtevä nestesuoni saavuttaa lähtönopeuden V_e, joka on taulukossa 2. Matkalla reaktorista suuttimeen liuos lähestyy vähitellen haluttua kehruulämpötilaa, joka on lähellä suuttimen lämpötilaa, joka on merkitty T_e:nä taulukkoon 2.

Näin komposiitti muutetaan nestemäiseksi pursotteeksi, joka on muodoltaan kuitua, joka on muodostunut n:stä nestesuonesta.

Seuraavassa vaiheessa näin saatu pursote lämpökarkaistaan nopeasti jäähdyttämällä, kunnes saadaan geeliä. Täma vaihe, jota kutsutaan "geeliytymisvaiheeksi" suoritetaan viemällä nestemäinen pursote "geeliytymisvyöhykkeen" läpi, joka sisältää jäähdyttävän liuoksen, jota kutsutaan "geeliytymisliuokseksi" tai "geeliytymistä edistäväksi liuokseksi", jota pidetään etenkin alle T_f:n lämpötilassa (esimerkiksi ainakin 50 °C). Suutin on sijoitettu etäisyydelle, joka on joistakin millimetreistä joihinkin sentti-

metreihin (mieluiten noin 10 mm) geelitymishyöhykkeen yläpuolella. Kehruu suoritetaan sitten tekniikalla, jota sanotaan "ei-koaguloivalla nestekerroksella suorittava" (dry jet wet), nestemäinen pursote, joka poistuu suuttimesta, kulkee ei-koaguloivan nestekerroksen läpi, esimerkiksi ilmakerroksen läpi, ennen kuin se tunkeutuu geeliytymisvyöhykkeeseen.

Geeliytymisvyöhykkeessä on geeliyttämisliuos, jonka lämpötila, jota merkitään T_b:llä, vaihtelee halutun kuitutyypin mukaan ja on kuitenkin huomattavasti alempi kuin T_f. Lämpötila T_b on mieluiten alempi kuin huoneenlämpötila ja erityisen mielellään alle -10 °C. Geeliytymisvyöhyke voi muodostua esimerkiksi nestekylvystä, tämä neste voi olla liuotinsysteemiin sekoittuva tai sekoittumaton. Tämä nestekylpy voi olla esimerkiksi vesikylpy tai vesipohjainen kylpy, orgaaninen liuotinkylpy tai orgaaninen liuotinpohjainen kylpy. Tällaisia liuottimia ovat esimerkiksi alkoholit, esimerkiksi metanoli, etanoli, alkaanit, esimerkiksi heptaani, oktaani, nonaani, ketonit, esimerkiksi asetoni, metyylietyyliketoni yksinään tai seoksena.

Geeliyttämisliuos on mieluiten liuotinsysteemiin sekoittumaton tai melkein sekoittumaton, tämä liuos on esimerkiksi alkaani.

Jäähdytetty kaasumainen liuos, vaikkakin se on vähemmän käytännöllinen, kun keksinnön menetelmää toteutetaan, kuten tässä kuvataan kuitujen tai kalvojen valmistamiseksi, voi olla myös geeliyttämisliuos.

Tässä geelitytymisvyöhykkeessä saadaan siis selluloosajohdannaiskuitua kehruukomposiittia lämpökarkaisemalla elastisena ja termoreversiibelinä geelinä, joka on yleensä läpinäkyvä.

Tälle komposiitin geeliytymisvaiheelle on tunnusomaista elastisen palautusvoiman ilmestyminen, kun geeliä vedetään pienellä amplitudilla. Tämä geelifaasi on muodostunut liuotinsyysteemissään turvonneesta kolmiulotteisesta

polymeeriverkosta, muiden tunnettujen polymeerien elastisten ja termoreversiibelien geelifaasien mukaisesti, kuten polyvinyylialkoholin tai polyeteenin geelit.

Kuidun muodostuminen geeliksi geeliytymisvyöhykkeessä on yksinkertainen tulos lämpökarkaisusta, se voidaan suorittaa ilman materiaalinvaihtoa nestemäisen pursotteen ja geeliyttämisnesteen välillä, etenkin kokonaan ilman tai ilman huomattavaa liuottimen poistumista komposiitista. On vain valittava geeliyttämisliuos, joka ei sekoitu tai ei melkein sekoitu komposiitin liuotinsysteemiin.

Yleisesti ottaen keksinnön menetelmä toteutetaan mieluiten geelitymisolosuhteissa, jotka estävät tai minimoivat materiaalinvaihtoa nestemäisen pursotteen ja geeliyttämisliuoksen välillä.

Tämä kuidun muodostusvaihe geeliyttämällä on sen takia hyvin erilainen kuin kaikki muut tunnetut valmistusvaiheet kehräämällä selluloosakuituja kuten esimerkiksi edellä mainituissa WO-hakemusjulkaisuissa 85/05 115 ja 94/17 136 on kuvattu. Näissä tunnetuissa vaiheissa itse asiassa suoritetaan klassisella tavalla saostus, jonka tarkoitus on päivastoin aiheuttaa voimakas liuottimen uuttuminen kuidusta tämän viimeksi mainitun muodostuksen aikana.

Geeliytymisvyöhykkeestä tultuaan näin muodostunut, geelimuodossa oleva kuitu kulkee ensimmäiseen vetolaitteeseen, joka on muodostunut esimerkiksi teloista, joiden vetonopeudeksi (kuidun lineaarinen vetonopeus), jota merkitään V_{al}:llä, valitaan mieluiten lähellä V_e:tä oleva nopeus, mutta se ei ole välttämätöntä. Sitten kuitu menee peräkkäin pesulaitteisiin, jotka sisältävät orgaanispohjaista liuotinta, kuten esimerkiksi alkoholia, kuten metanolia tai vesipohjaista liuotinta, joiden tarkoitus on uuttaa ja poistaa kuidusta alkuperäisen komposiitin liuottimet.

Pesulaitteista poistuttuaan kuitu viedään toiseen vetolaitteeseen, esimerkiksi teloille, joiden vetonopeus V_{a2}, joka voi olla tai ei ole yhtä suuri kuin V_{a1}. Kun V_{a2} ja V_{a1} ovat eri suuria, näiden kahden vetolaitteen välillä voi syntyä kuidun venytys (jos $V_{a2} > V_{a1}$) tai kuidun relaksaatio (jos $V_{a2} < V_{a1}$).

Kahden vetolaitteen käyttö ei ole rajoittava, keksinnön mukainen menetelmä voi käyttää vain yhtä vetolaitetta tai useampaa kuin kahta vetolaitetta. Näin geelinä oleva kuitu voi läpikäydä relaksaatio- tai vetovaiheen geeliytymisvyöhykkeen ja pesuvyöhykkeen välillä käyttämällä etenkin lisävetolaitteita.

Pesukylpyjen lämpötila on yleensä suurempi kuin geeliytymisliuoksen lämpötila, mutta se ei ole välttämätöntä. Kuitu voidaan kuivata tai olla kuivaamatta ennen regenerointia.

4. Selluloosan regenerointi

Tämän regenerointivaiheen aikana selluloosaformiaattikuitu upotetaan joiksikin sekunneiksi regenerointikylpyyn, joka on esimerkiksi huoneenlämpötilassa, tämä kylpy sisältää emäksistä liuosta, esimerkiksi natriumhydroksidiliuosta, joka sisältää 1 - 5 paino-% natriumhydroksidia. Näin regeneroitu kuitu pestään, sitten se kuivataan.

Näiden erilaisten valmistusvaiheiden (erityisesti kehruun ja regeneroinnin) aikana kuitu voi venyä tai sitä voidaan venyttää, mitä kuvataan kokonaisvenymissuhteella, jota merkitään FEF:llä taulukossa 2.

Kokonaisvenymissuhde määritetään laskemalla kuidun paksuudesta ja sen substituutioasteesta, jotka on mitattu regeneroinnin jälkeen, sekä käytetyn menetelmän parametreistä ja komposiitin ominaispiirteistä. Näin määritetty FEF-arvo on esimerkiksi hyvin lähellä suhdetta V_{a2}/V_e ilman huomattavaa venymistä tai relaksaatiota toisen vetolaitteen jälkeen, etenkin regeneroinnin aikana.

5. Esimerkit

Taulukossa 1 ryhmitellään uudelleen keksinnön mukaisten komposiittien esimerkit.

Suoritetaan kuitujen valmistuskokeet regeneroidusta selluloosasta taulukon 1 mukaisista komposiiteista edellisissä kappaleissa 3 ja 4 kuvattujen menetelmien mukaisesti. Kuitujen valmistukselle ominaiset parametrit on koottu taulukkoon 2. Saatujen kuitujen ominaisuudet on koottu taulukkoon 3.

Kaikki nämä kokeet ovat keksinnön mukaisia.

Käytetyt lyhenteet, symbolit ja yksiköt, joita on käytetty näissä taulukoissa 1 - 3, ovat seuraavia:

Taulukossa 1:

DMSO dimetyylisulfoksidi

NMP N-metyylipyrrolidoni

EG etyleeniglykoli

DP selluloosan polymeroitumisaste lähtöaineena käytetyssä formiaatissa

DS lähtöaineena käytetyn selluloosaformiaatin substituutioaste (prosentteina)

C selluloosaformiaatin konsentraatio komposiitissa (prosentteina painosta);

DS_c selluloosaformiaatin substituutioaste komposiitissa (prosentteina);

T_f geelimuodossa olevan komposiitin sulamislämpö (°C:eina);

Ar_g geelimuodossa olevan komposiitin murtovenymä (prosentteina);

δ_g geelimuodossa olevan komposiitin murtojännitys (MPa:eina);

Taulukossa 2:

n suuttimen reikien lukumäärä

D kunkin suuttimen reiän halkaisija (µm:einä)

T_e suuttimen lämpötila (°C:eina)

V_e lähtönopeus suuttimesta (metreinä minuutissa)

T_b geelitymisvyöhykkeen lämpötila (°C:eina)

V_{a1} ensimmäinen vetonopeus (metreinä minuutissa)

V_{a2} toinen vetonopeus (metreinä minuutissa)

C_{NaOH} NaOH:n konsentraatio regenerointikylvyssä (prosentteina painosta)

$T_{rég}$ viipymisaika regenrointikylvyssä (sekunteina)

FEF kokonaisvenymistekijä

Taulukossa 3:

Ti paksuus (texeinä)

T lujuus (cN/texeinä)

Ar murtovenymä (%:eina)

Mi alkumoduuli (cN/tex:einä)

DS_f selluloosan substituutioaste formiaattiryhminä (prosentteina)

Huomautuksia näistä esimerkeistä:

Komposiitin valmistusolosuhteissa selluloosaformiaatin substituutioaste seoksessa on pienempi kuin lähtöaineen selluloosaformiaatin polymeroitumisaste, ero on suurimmillaan 10 %, mikä on hyvin pieni.

Liuotinsysteemin suhteet ilmaisevat komponenttien I ja II suhteelliset pitoisuudet painona.

Keksinnön mukaisten komposiittien esimerkit sekä näiden komposiittien ominaispiirteet on koottu taulukkoon 1, 10 erilaisen kokeen muodossa, joita on merkitty "A":sta "J":hin.

Keksinnön mukaiset kuidut (kaikkiaan 14 esimerkkiä) ja niiden valmistusparametrit ilmenevät taulukosta 2, näiden kuitujen ominaisuudet on koottu taulukkoon 3. Kaikki kirjaimet, joita käytetään kuvaamaan kehruukomposiittia, joka on annettu taulukossa 1, kuvaavat myös tästä annetusta komposiitista kehrättyjä kuituja, tämän kirjaimen perässä taulukoissa 2 ja 3 on indeksi, indeksi "1" tai indeksi "2" sen mukaan onko kehrätty 1 kuitu (1 kehruukoe) tai 2 kuitua (2 kehruukoetta) samasta komposiitista. Esimerkiksi "A1":llä merkitty yksi ainoa kuitu taulukoissa 2

ja 3 on kehrätty "A":lla merkitystä komposiitista taulukossa 1. Kaksi kuitua, joita on merkitty "C1":llä ja "C2":lla taulukossa 2 ja 3, on kehrätty samasta komposiitista, jota on merkitty "C":llä taulukossa 1.

Taulukossa 3 annetut kuitujen ominaisuudet on samoja kuin lopullisten regeneroitujen kuitujen ominaisuudet. Nämä ominaispiirteet koskevat joko multifilamenttikuituja tai monofilamenttikuituja toisaalta esimerkkien C_1 ja C_2 ja toisaalta J_1 ja J_2 tapauksissa.

Keksinnön mukaisten monofilamenttien halkaisija on määritetty joko laskemalla tunnetulla tavalla paksuudesta ja tiheydestä (keskiarvo: 1,50) tai mittaamalla valo- tai elektromikroskoopilla (suurennus 200).

Taulukko I: Keksinnön mukaisten seosten esimerkkejä

Esim.	Lähtöaineen selluloosaformiaatti		Seos					Seoksen mekaaniset ominaisuudet geeliytymisfaasissaan	
			Liuotinsysteemi		Formiaatti				
	DP	DS (%)	Luonne (I / II)	Suhteet (I / II)	C (%)	DS_c (%)	T_f (°C)	Ar_g (%)	σ_g (MPa)
A	530	44	DMSO/vesi	80 / 20	17	40,6	81	70 ± 20	2,9 ± 1,0
B	1040	43	DMSO/vesi	80 / 20	12	35,2	91	..... ei määritelty	
C	950	44	DMSO/vesi	80 / 20	10	30,7	77	..... ei määritelty	
D	830	47	DMSO/vesi	80 / 20	14	40,0	84	..... ei määritelty	
E	530	44	DMSO/	80 / 20	14	32,0	73	71 ± 9	3,3 ± 0,4
F	560	45	NMP /vesi	80 / 20	14	43,0	68	90 ± 6	1,3 ± 0,3
G	560	45	NMP /vesi	70 / 30	14	36,0	80	69 ± 10	1,6 ± 0,5
H(a	530	38	DMSO/EG; vesi	80 / 10;10	14	36,0	88	61 ± 5	2,2 ± 0,3
I	530	43	DMSO/vesi	80 / 20	17	36,0	81	62 ± 5	2,0 ± 0,4
J	830	41	DMSO/ vesi	80 / 20	12	35,0	70	77 ± 5	1,3 ± 0,3

(a : komponentti II muodostuu suhteellisesti samanlaisista osuuksista vettä ja etyleeniglykolia

DMSO: dimetyylisulfoksidi; EG: etyleeniglykoli; NMP: N-metyylipyrrolidoni

Taulukko 2: Keksinnön mukaisten kuitujen valmistukselle ominaiset parametrit

Esim.	Kehruu								Regenerointi		FEF
	n	D (μm)	T_e (°C)	V_e (m/min)	Geeliytymis-vyöhyke	T_b (°C)	V_{a1} (m/min)	V_{a2} (m/min)	C_{NaOH} (%)	$t_{rég}$ (s)	
A1	26	50	110	44,0	Metanoli	-15	60,0	63,0	1	180	1,4
B1	100	100	100	19,5	Metanoli	-16	23,2	25,0	3	45	1,4
C1	1	800	120	11,6	Metanoli	-18	11,6	12,0	5	60	1,3
C2	1	800	120	11,6	Metanoli	-18	6,0	8,0	5	60	0,7
D1	100	100	110	33,2	Vesi	+ 4	18,0	18,0	3	120	0,8
E1	100	50	100	46,0	Metanoli	-15	60,0	63,0	1	300	1,4
F1	26	50	110	44,0	Metanoli	-15	60,0	63,0	1	120	1,5
F2	26	50	110	88,0	Metanoli	-15	100,0	100,0	1	120	1,1
G1	26	50	100	176,0	Metanoli	-15	100,0	100,0	1	120	0,6
G2	26	50	100	88,0	Metanoli	-15	100,0	100,0	1	120	1,2
H1	26	50	110	88,0	Metanoli	-15	100,0	100,0	5	6	1,1
I1	26	50	100	65,0	Vesi	+16	60,0	60,0	3	40	0,9
J1	1	300	110	120,0	Heptaani	-20	40,0	47,0	5	300	0,4
J2	1	300	110	27,0	Vesi	+16	60,0	60,0	5	300	2,2

Taulukko 3: Keksinnön mukaisten kuitujen ominaisuudet

Esim.	Ti (tex)	T (cN/tex)	Ar (%)	Mi (cN/tex)	DS_f (%)
A1	5,9	21,6	13,8	875	0,1
B1	61,1	28,0	10,3	1080	3,4
C1[a]	35,2	21,2	19,0	960	2,8
C2[b]	71,6	20,9	16,2	950	3,1
D1	127,0	29,4	6,4	1210	0,4
E1	18,5	20,6	7,1	1130	0,3
F1	4,7	22,6	11,1	980	2,6
F2	5,5	22,3	9,7	910	1,4
G1	10,9	23,5	10,3	870	3,3
G2	5,5	25,6	5,9	1165	1,6
H1	5,9	23,1	12,5	1220	1,2
I1	8,3	19,8	13,2	930	0,1
J1[c]	21,0	18,2	19,6	920	0,2
J2[d]	3,5	16,3	12,5	900	3,0

[a] : halkaisijaltaan 170 µm:n monofilamentti
[b] : halkaisijaltaan 370 µm:n monofilamentti
[c] : halkaisijaltaan 130 µm:n monofilamentti
[d] : halkaisijaltaan 55 µm:n monofilamentti

Kuten edellä olevat esimerkit osoittavat, muurahaishapon ja fosforihapon käytöllä selluloosaformiaatin valmistuksen aikana voidaan saada suurempi substituutioaste selluloosaformiaattiin, joka on yli 30 %, ilman että alkuperäisen selluloosan polymeroitumisaste liikaa pienenisi.

Lisäksi mahdollisuus derivatoida liuoksessa eli in situ (selluloosan formylointi ja liuotus samassa liuotinseoksessa) aikaansaa näiden formiaattiryhmien tasaisen jakautumisen selluloosaformiaatin sekä amorfisissa vyöhykkeissä että kiteisissä vyöhykkeissä.

Muutkin selluloosaformiaatin valmistumenetelmät ovat mahdollisia, nämä menetelmät on toteutettu mieluiten liuoksessa, jotta saataisiin tämä formiaattiryhmien tasainen jakautuminen.

Kuten taulukosta 1 ilmenee, selluloosaformiaatin substituutioaste komposiitissa voi olla pienempi kuin lähtöaineen formiaatissa eli formiaatissa ennen komposiitin valmistusta. Siksi on parempi käyttää keksinnön mukaisia olosuhteita komposiittien valmistuksessa, jolloin näille komposiiteille saadaan S_c-arvo, joka on ainakin 25 %.

Keksinnön mukaisilla komposiiteilla lämpökarkaisulla saatu termoreversiibeli geeli on elastinen, kuten sen osoittavat yksityiskohtaisesti esimerkit A, E, F, G, H, I, J ja tyypilliset voima-venymä-käyrät geelien venymille kuvassa, jotka vastaavat esimerkkejä A (käyrä C1), E (käyrä C2) ja G (käyrä C3), vaakasuora akseli vastaa venymää (ϵ) prosentteina ja pystyakseli vastaa voimaa (F) newtoneina.

Keksinnön mukaan saatujen kuitujen säikeet, kun niitä tarkastellaan kuten edellisen osan I kappaleessa 3.3 esitettiin, näyttävät poikkileikkaukseltaan (kohtisuoraan säikeen akselia vastaan) käytännöllisesti katsoen jatkuvilta ulkoreunasta aina säikeen ytimeen asti, samalla tavalla kuin edellä mainitussa WO-hakemusjulkaisussa 94/17 136 kuvatuissa kuiduissa havaittiin. Morfologialla,

jossa kuitu on käytännöllisesti katsoen jatkuva ulkoreunasta aina säikeen ytimeen asti, tarkoitetaan sitä, että näillä säikeillä on erittäin hyvä lateraalinen koheesio eikä niissä ole etenkään kerroksittaista ulkonäköä, kuten esimerkiksi WO-hakemusjulkaisussa 85/05 115 anisotrooppisia kehruuseoksia kuvattiin, tällaiselle kerroksittaiselle morfologialle ovat tunnusomaisia monet peräkkäiset samankeskiset kerrokset näiden säikeiden akselin ympärillä, jotka ovat koteloituneet toinen toistensa sisään ja sitoutuneet toisiinsa verrattain heikoin koheesiovoimin.

Keksinnön mukaisille kuiduille on tehty fibrilloitumistesti vedellä, kuten osan I kappaleessa 3.4 kuvattiin. Vertailun vuoksi testattiin edellä mainittujen WO-hakemusjulkaisujen 85/05 115 ja 94/17 136 mukaisia kuituja. Ensimmäistä WO-hakemusjulkaisua 85/05 115 vastaavat kuidut fibrilloituivat voimakkaasti, selvästi erottuen. Näitä viimeksi mainittuja toisiinsa verrattuna toisen WO-hakemujulkaisun 94/17 136 mukaiset kuidut osoittivat selvästi parempaa fibrilloitumiskestävyyttä; mutta tietty fibrillien määrä tutkittujen säikeiden pinnalla paljastaa huomattavan fibrilloitumisen.

Vain keksinnön mukaiset kuidut ovat kokeen lopussa säikeiden pinnan suhteen melkein muuttumattomia. Erityisesti säikeiden pinnalta ei löydy yhtään fibrilliä. Siksi fibrilloitumisasteikolla (fibrilloitumisarvot 0 - 6), joka edellä mainitussa Marini et al.:in dokumentissa on kuvattu, fibrilloitumisarvo on yhtä kuin nolla (ei fibrilloitumista) tai kaikissa tapauksissa alle 1, arvo 1 esittää jo hyvin heikkoa fibrilloitumista, kuten esimerkiksi edellä mainitun Marinin dokumentin kuvassa 5a kuvataan.

Tässä mielessä voidaan vielä päätellä, että keksinnön kuitujen säikeet eivät tai melkein eivät fibrilloidu.

Siksi keksinnön mukaisilla kuiduilla on hyvin paljon parempi fibrilloitumiskestävyys kuin edellä mainituissa WO-hakemusjulkaisuissa 85/05 115 ja 94/17 136 kuvatuil-

la selluloosakuiduilla, jotka on valmistettu selluloosaformiaatista.

On tunnettua, että fibrillotiumiskestävyys on erityisen haluttu ominaisuus selluloosan tekstiilikuitujen alalla, etenkin näistä kuiduista valmistettujen kankaiden tai kuitujen erilaisten jalostusvaiheiden aikana (katso esimerkiksi Melliand Teztilberichte, 10/93, ss. 945 - 956).

Tiivistäen keksinnön komposiitin uuden ja aivan yllättävän ominaisuuden vuoksi, joka on sen geelin elastinen ja termoreversiibeli luonne, saostusvaihe ei enää ole tarpeellinen valmistettaessa selluloosakuituja kehräämällä. Tämä saostusvaihe korvataan tässä geeliytymisvaiheessa, joka voidaan suorittaa kokonaan ilman tai ilman huomattavaa liuotinsysteemin poistumista. Geeliä kehräämällä voidaan saada siis selluloosakuitua, joka on muodostunut säikeistä, jotka ovat morfologialtaan käytännöllisesti katsoen jatkuvia poikittaissuunnassa, niillä on erittäin hyvä lateraalinen koheesio, nämä säikeet eivät fibrilloidu lainkaan tai melkein lainkaan, kun niille tehdään fibrilloitumiskoe vedessä, kuten edellä kuvattiin.

Toinen keksinnön etu on, että tämän geeliytymisvaiheen avulla valittujen kehruukoeolosuhteiden mukaan (muuttelemalla etenkin geeliytymislämpötilaa, geelitymisliuoksen luonnetta, suuttimen ekstruusiokapillaarien muotoa) voidaan säädellä hyvin laajasti keksinnön kuitujen säikeiden suoran poikkileikkauksen muotoa. Näin on mahdollista valmistaa joko säikeitä, joiden suora poikkileikkaus on hyvin säännöllinen, ja joiden suorat ääriviivat ovat hyvin siistejä ja tarkkoja (esimerkiksi erinomainen pyöreys) tai päinvastoin säikeitä, joiden suorassa poikkileikkauksessa on voimakkaan kulmikkaat ääriviivat, esimerkiksi hammastetut. Tällaisella muunnoksella voidaan muutella etenkin kuitujen tai näistä kuiduista valmistettujen tekstiilikankaiden ulkonäköä.

Keksinnön mukaisilla säikeillä, etenkin monofilamenteilla voi olla millainen pystysuora poikkileikkaus tahansa, esimerkiksi pyöreä tai soikea. Sellaisessa tapauksessa, että pystysuora poikkileikkaus ei ole pyöreä, termi "halkaisija" tarkoittaa silloin tämän poikkileikkauksen pienintä mittaa.

Keksinnön mukaisella komposiitilla on mieluiten ainakin yksi seuraavista ominaispiirteistä:

selluloosaformiaatin konsentraatio on ainakin yhtä suuri kuin 4 paino%;

selluloosan substituutioaste formiaattiryhminä on ainakin 25 %;

selluloosan polymeroitumisaste formiaatissa on ainakin 200.

Keksinnön mukaisella komposiitilla on edullisesti ainakin yksi seuraavista ominaispiirteistä:

selluloosaformiaatin konsentraatio on ainakin 8 paino-%;

selluloosan substituutioaste formiaattiryhminä on ainakin 30 %;

selluloosan polymeroitumisaste formiaatissa on ainakin 500;

komponentin tai komponenttien (II) suhteellinen pitoisuus liuotinsysteemissä on ainakin yhtä suuri kuin 15 paino-% ja edullisesti ainakin yhtä suuri kuin 20 %,

Geelin sulamislämpötila T_f on mieluiten yli 50 °C.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on etenkin seuraavanlaisia etuja:

Se ei saastuta käyttöolosuhteissa, jos verrataan viskoosi- tai raionkuitujen valmistusmenetelmiin;

Menetelmää voidaan käyttää valmistettaessa kuituja, joiden paksuus ja mekaaniset ominaisuudet (lujuus, alkumoduuli, murtovenymä) muuttuvat suuresti, etenkin selluloosan polymeroitumisasteen, kehruuseoksessa olevan selluloosaformiaatin ja venymistekijän mukaan kuidun valmistuksen

eri vaiheissa. Siksi esimerkiksi voidaan valmistaa hyvin paksuja monofilamentteja, joiden mekaaniset ominaisuudet ovat verrattavissa tunnettujen selluloosan multifilamenttien ominaisuuksiin;

Se on taloudellinen, koska sillä voidaan valmistaa väkevämpiä kehruuliuoksia kuin ne, joita käytetään tunnetuissa viskoosikuitujen ja raionkuitujen valmistusmenetelmissä.

Keksinnön mukaisella kuidulla on ainakin yksi seuraavista ominaispiirteistä:

sen lujuus on ainakin 20 cN/tex;

sen murtovenymä on ainakin 10 % ja edullisesti ainakin 15 %.

Keksinnön mukaisen monofilamenttikuidun halkaisija on mieluiten ainakin 100 mikrometriä ja paksuus ainakin 11,5 texiä.

Keksintö ei tietysti rajoitu edellä toteutettuihin esimerkkeihin.

Siksi keksinnön mukaista komposiittia voidaan käyttää valmistettaessa kalvoja, esimerkiksi käyttämällä valutekniikkaa jäähdytetyllä sylinterillä tai käyttämällä puristustekniikkaa, jossa se suuttimen jälkeen käy ei-saostavassa nestetilassa.

Uusien ja odottamattomien ominaisuuksiensa vuoksi keksinnön mukainen komposiitti voi määritelmän mukaan olla monissa mahdollisissa muodoissa nesteenä, sitten lämpökarkaisun jälkeen se voidaan muuttaa välituotteeksi, jonka muoto on määritelty, selluloosaformiaattigeeliksi, keksintö koskee myös sellaista tuotetta. Tämä välituotteena oleva tuote regeneroidaan sitten lopulliseksi tuotteksi, joka on regeneroitua selluloosaa.

Ensimmäinen vaihe komposiitin muuttamisessa keksinnön mukaisesti voi olla suulakepuristuksen lisäksi, muovaus, valu, prässäys, pulverisointi tai yleisimmin mikä tahansa tarkka ja määritelty muovaus nestetilassa kompo-

siitista, ennen kuin käytetään seuraavaa geeliytymisvaihetta lämpökarkaisulla.

Keksinnön mukaisia komposiitteja voidaan siis käyttää valmistettaessa keksinnön mukaisen menetelmän avulla muun tyyppisiä tuotteita regeneroidusta selluloosasta kuin kuituja tai kalvoja, esimerkiksi pyöreitä tai melkein pyöreitä partikkeleita tai mikropartikkeleita.

Toisaalta selluloosaformiaattiin tai liuotinsysteemiin voidaan mahdollisesti lisätä eri komponentteja ennen formiaatin liukenemista, sen aikana tai sen jälkeen, ilman, että keksinnön henki muuttuisi. Tällaisia komponentteja, jos niitä on läsnä, on vähäisinä määrinä, niiden kokonaisosuus seoksessa on mieluiten alle 10 %, vielä erityisen mielellään alle 5 %.

Esimerkkinä näistä lisäkomponenteista voivat olla suolat, esimerkiksi alkaali- tai maa-alkaalimetallihalogenidit, pehmittimet, polymeerit, jotka voivat sulaa selluloosan kanssa, pinta-aktiiviset aineet, erilaiset lisä- tai täyteaineet, joiden avulla esimerkiksi parannetaan keksinnön komposiittien muuttamista ja käyttämistä, esimerkiksi niiden kehrättävyyttä, venyvyyttä tai vielä parannetaan saatujen tuotteiden, esimerkiksi kuitujen tai kalvojen ominaisuuksia, kuten mekaanisia ominaisuuksia, kestävyyttä, liimautuvuutta kumimateriaaliin.

Lisäksi termi "selluloosaformiaatti" kattaa tapaukset, joissa selluloosan alkoholiryhmät on substituoitu muilla ryhmillä kuin formiaattiryhmillä, niiden lisäksi esimerkiksi esteriryhmillä, etenkin asetaattiryhmillä, selluloosan substituutioaste näinä muina ryhminä on mieluiten alle 10 %.

Patenttivaatimukset

1. Komposiitti, joka sisältää selluloosajohdannaista, jolle ovat ominaisia seuraavat kohdat:

a) se sisältää selluloosaformiaattia ja systeemin, jota kutsutaan "liuotinsysteemiksi", joka liuottaa helposti tätä formiaattia;

b) lämpötilassa, joka on ainakin yhtä suuri kuin T_f:n arvo, seos on liuos;

lämpötilassa, joka on huomattavasti alempi kuin T_f, seos on elastinen ja termoreversiibeli geeli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että liuotinsysteemi on muodostunut ainakin yhdestä selluloosaformiaatin aproottisesta liuotinkomponentista (I) ja ainakin yhdestä selluloosaformiaatin ei-liuotinkomponentista (II), tämän ei-liuotinkomponentin määrä tai näiden ei-liuottimien seos on ainakin 10 paino-% ja korkeintaan 40 paino-% koko liuotinsysteemin painosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että:

aproottinen liuotinkomponentti on valittu ryhmästä (I), jonka muodostavat alkyylisulfoksidit, laktaamit, asykliset amidit, metyylillä typpiatomista substituoidut sykliset ureajohdannaiset, laktaamit ja asykliset amidit, jotka voivat olla substituoituja tai substituoimattomia, ja

ei-liuotinkomponentti on valittu ryhmästä (II), jonka muodostavat vesi ja alkoholit.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että aproottinen liuotinkomponentti on dimetyylisulfoksidi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että ryhmän (II) alkoholit ovat etyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja glyseroli.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosaformiaatin konsentraatio on ainakin 4 paino-%.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosan substituutioaste formiaattiryhminä on ainakin 25 %.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosan polymeroitumisaste formiaatissa on ainakin 200.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 6 - 8 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosaformiaatin konsentraatio on ainakin 8 paino-%.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosan substituutioaste formiaattiryhminä on ainakin 30 %.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 8 - 10 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että selluloosan polymeroitumisaste formiaatissa on ainakin 500.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 2 - 11 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että komponent(t)i(e)n (II) suhteellinen pitoisuus liuotinsysteemissä on ainakin 15 paino-%.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että komponent(t)i(e)n (II) suhteellinen pitoisuus liuotinsysteemissä on ainakin 20 paino-%.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 13 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että T_f on yli 50 °C.

15. Menetelmä tuotteen valmistamiseksi selluloosasta, jolle ovat tunnusomaisia seuraavat kohdat:

a) jonkin patenttivaatimuksen 1 - 14 mukainen komposiitti muutetaan nestemäiseksi tuotteeksi, jolla on halutun tuotteen muoto, lämpötilassa, jossa komposiitti on liuos;

b) suoritetaan mainitun nestemäisen tuotteen lämpökarkaisu jäähdyttämällä liuos nopeasti geeliytymisliuoksessa, jonka lämpötila on huomattavasti alempi kuin T_f, niin että saadaan elastinen ja termoreversiibeli geeli;

c) mainitun geelin muodossa oleva tuote pestään, jotta kaikki tai suurin osa liuotinsysteemistä saataisiin poistetuksi;

d) tuotteen selluloosa regeneroidaan;

e) näin regeneroitu tuote pestään ja kuivataan.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että geeliytymisliuoksen lämpötila on alle -10 °C.

17. Patenttivaatimuksen 15 tai 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen a) aikana komposiitti muutetaan nestemäiseksi tuotteeksi, joka on kuidun tai kalvon muodossa.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on kehruumenetelmä tekniikan mukaisesti, jota kutsutaan "ei-koaguloivalla nesteekeroksella" suoritettava.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että geeliytymisliuos on neste, joka ei sekoitu ollenkaan tai ei melkein ollenkaan liuotinsysteemiin.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 15 - 19 mukaisella menetelmällä regeneroidusta selluloosasta valmistettu tuote.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on kuitu tai kalvo.

22. Regeneroitu selluloosakuitu, joka sisältää ainakin yhden säikeen, t u n n e t t u siitä, että sillä on seuraavat ominaisuudet:

a) selluloosan substituutioaste, jota merkitään DS_f:llä, ja joka ilmaistaan prosentteina, formiaattiryhminä toteuttaa seuraavan yhtälön: $0 < DS_f < 5$;

b) säie a kohtisuorassa poikkileikkauksessa on morfologialtaan käytännöllisesti katsoen jatkuva ulkoreunasta ytimeen asti;

c) säie ei fibrilloidu tai ei lähes lainkaan fibrilloidu;

d) kuidun alkumoduuli on ainakin 500 cN/tex, murtovenymä on ainakin 5 % ja lujuus on ainakin 15 cN/tex.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen kuitu, t u n n e t t u siitä, että se on monofilamenttikuitu, jonka halkaisija on suurempi kuin 40 µm, ja jonka paksuus on suurempi kuin 2,0 tex.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen kuitu, t u n n e t t u siitä, että sen halkaisija on ainakin 100 mikrometriä ja sen paksuus on ainakin 11,5 texiä.

25. Jonkin patenttivaatimuksen 22 - 24 mukainen kuitu, t u n n e t t u siitä, että sen lujuus on ainakin 20 cN/tex.

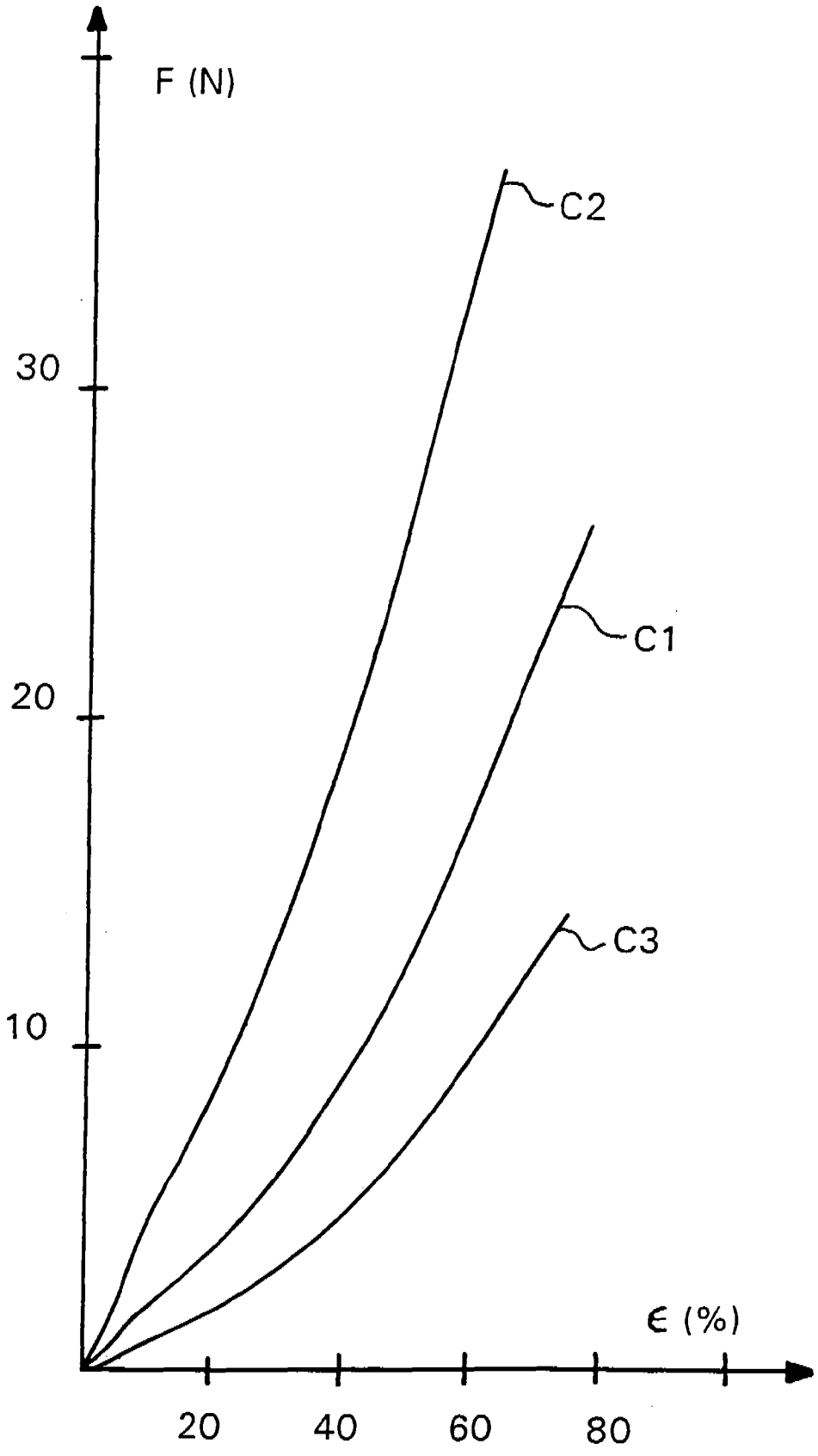
26. Jonkin patenttivaatimuksen 22 - 25 mukainen kuitu, t u n n e t t u siitä, että sen murtovenymä on ainakin 10 %.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen kuitu, t u n n e t t u siitä, että sen murtovenymä on ainakin 15 %.

28. Yhdistelmä, jossa on ainakin yhtä jonkin patenttivaatimuksen 21 - 27 mukaista kuitua ja/tai kalvoa.

29. Tuote, joka on vahvistettu ainakin yhdellä jonkin patenttivaatimuksen 21 - 27 mukaisella kuidulla ja/tai kalvolla ja/tai ainakin yhdellä patenttivaatimuksen 28 mukaisella yhdistelmällä.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen vahvistettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se on paineilmaletku.


F (N)
30
20
10
C2
C1
C3
ϵ (%)
20
40
60
80