



FI000097971B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT
C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 C3 1997

97971

(51) Kv.1k.6 - Int.c1.6

C 08L 23/04, D 04H 3/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	893134
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	27.06.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	27.10.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.06.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.12.96
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US88/03821
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
27.10.87 US 114169 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Krupp, Stephen P., 306 Daffodil, Lake Jackson, TX 77566, USA, (US)
2. Bieser, John O., 105 Anyway, #902, Lake Jackson, TX 77566, USA, (US)
3. Knickerbocker, Edward N., 53 Blackgum Court, Lake Jackson, TX 77566, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kehräyssidontaan sopivia polyeteeniseoksia
Polyetenblandningar vilka lämpar sig för spinnbinding

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4438238 (C 08F 297/08), US A 4644045 (C 08F 210/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee korkean molekyylipainon lineaarisen polyeteenin ja alhaisen molekyylipainon lineaarisen polyeteenin seoksia, joilla saadaan parempi kuidunmuodostuskyky verrattuna jomman kumman polymeerin kykyyn yksinään käytettynä. Edullisesti vähintään yksi seoksessa käytetyistä polymeereistä on lineaarinen alhaisen tiheyden polyeteeni, LLDPE, joka koostuu eteenistä kopolymeroituna sellaisen määrän kanssa korkeampaa alfa-olefiiniä, joka saa aikaan kopolymerille pienemmän tiheyden kuin sellaisella homopolymeerilla, joka on valmistettu käyttäen samaa menetelmää ja katalyyttiä. Korkeampi alfa-olefiini voi olla vähintään yksi alueelta (C₃-C₁₂), edullisesti alueelta (C₄-C₈).

Uppfinningen avser blandningar av lineärt polyetylen med hög molekylvikt och lineärt polyetylen med låg molekylvikt, med vilka erhålls förbättrad fiberbildningsförmåga i jämförelse med den som uppvisas av någondera polymeren skikt för sig. Företrädesvis består åtminstone en av de i blandningen använda polymererna av ett polyetylen med låg täthet, LLDPE, vilket omfattar etylen som sampolymeriserats med en sådan mängd av ett högre alfa-olefin som förorsakar att sampolymerens täthet blir mindre än hos en homopolymer, vilken framställts under användande av samma förfarande och samma katalysator. Det högre alfa-olefinet kan vara åtminstone ett i (C₃-C₁₂)-området, företrädesvis i (C₄-C₈)-området.

Kehräyssidontaan sopivia polyeteeniseoksia

Lineaarinen alhaisen tiheyden polyeteeni (LLDPE) on eteenipolymeeri, joka on valmistettu käyttäen koordinaatiokatalyyttiä samalla tavalla kuin lineaarisen korkean tiheyden polyeteenin (HDPE) valmistuksessa, ja se on itse asiassa eteenin ja vähintään yhden korkeamman alfa-olefiinikopolymeeri. Ilmaisui "lineaarinen polyeteeni" pitää sisälleen ne polyeteenit, joissa on 0 - 30 % vähintään yhtä korkeampaa alfa-olefiinia, jossa on 3 - 12 hiiliatomia, kopolymeroituna eteenin kanssa. Lineaarisilla polyeteeneillä, jotka sisältävät positiivisen määrän vähintään yhtä korkeampaa alfa-olefiinia, on johtuen korkeamman alfa-olefiinin läsnäolosta polymeeriketjussa, alempi tiheys kuin niillä, jotka eivät sisällä komonomeeriä.

EPO 85 101380,5:n perusteella tiedetään, että lineaarisesta alhaisen tiheyden polyeteenistä (LLDPE) voidaan tehdä kuituja sulakehäräyksellä, ja että myös erittäin hienoja kuituja voidaan valmistaa.

US-patentin 4 578 414 perusteella tiedetään, että kostutettavia polyeteenikuituja, mukaan lukien LLDPE:n, voidaan valmistaa polyeteenistä lisäämällä siihen tiettyjä kostutttavia aineita.

LLDPE:n valmistusta on kuvattu esim. US-patentissa 4 076 698, joka kertoo, että LLDPE voidaan ekstrudoida monofilamentiksi ja sitten kylmävetää. Sen on näytetty olevan eteenin ja vähintään yhden muun korkeamman alfa-olefiinin kopolymeeri. LLDPE:n tiheys on riippuvainen korkeamman alfa-olefiinin ketjun pituudesta ja määrästä kopolymerissä.

Vaikka LLDPE on tuotu markkinoille polymeerinä, joka soveltuu kuitujen valmistamiseen, niin tiedetään, että kaikki LLDPE:n versiot ja muunnelmat eivät ole ominaisuuksiltaan täysin riittäviä kehräyssidottujen kuitujen valmistukseen, ja että kehräyssidottujen kankaiden

kuitulujuus on yleensä ollut merkittävästi alempi kuin niillä kankailla, jotka on valmistettu kehräyssidotuista polypropeenikuiduista. US-patentti 4 644 045 esittää, että LLDPE:n ominaisuuksilla on erittäin kapea kriittinen alue, joka on sopiva kehräyssidottujen verkkojen valmistukseen, ja siinä kuvataan menetelmiä useiden polymeerin ominaisuuksien mittaamiseen.

LLDPE-polymeerien valmistamisen alalla on havaittu, että LLDPE:n tiheyteen vaikuttavat eteenin kanssa kopolymeroitavan olefiinin määrä ja laatu, sekä jossakin määrin, prosessin olosuhteet ja käytetty katalyytti. Annettu mooliprosentti, esim. propeenin kopolymerissa alentaa polyeteenin tiheyttä vähemmän kuin sama mooliprosentti korkeampaa olefiinikomonomeriä. Olefiinikomonomerin laatu ja määrä vaikuttavat jonkin verran myös MFR:ään (sulavirtausnopeus), ja siihen vaikuttavat jossain määrin myös käytetty koordinaatiokatalyytti, polymerointiolosuhteet ja/tai polymeroinnin aikana mahdollisesti läsnä olevat telogeenit tai ketjunsäätelijät tai muut reagenssit.

Alalla on myös havaittu, että lineaaristen polyeteenien (jotka käsittävät LLDPE-polymeerit) ja haaraketjuisten eteenipolymeerien, jotka on valmistettu käyttäen vapaaradikaalikatalyyttiä ja joista yleisesti käytetään nimitystä LDPE (low density polyethylene), ja jotka aikaisemmin tunnettiin myös ICI-tyypin polyeteeninä ja HPPE:nä (high pressure polyethylene), välillä on tärkeitä eroja. Tämä selostus käsittelee lineaarisia polyeteenejä.

Me olemme nyt keksineet, että lineaarisen polyeteenin, erityisesti LLDPE:n, seokset, joilla on tiettyjä ominaisuuksia, ovat yllättävän hyvin soveltuvia kehräyssidottujen verkkojen ja joustotuotteiden, joiden lujuudet ovat kilpailukykyisempiä niiden kanssa, jotka saadaan aikaan kehräyssidotuilla polypropeeniverkoilla, valmistukseen, ja lisäksi seokset sopivat myös erityisen hyvin muunlaisten kuitujen, kuten tapulikuitujen, sekä tällaisista muista kuiduista valmistettujen tuotteiden valmistukseen.

Eräältä näkökannalta tämä keksintö ymmärretään kei-
nona parantaa korkean molekyyllipainon lineaarisen poly-
eteenin, erityisesti LLDPE-polymeerien, kuidunmuodostus-
kykyä, sekoittamalla siihen alhaisen molekyyllipainon li-
5 neaarista polyeteeniä.

Toiselta näkökannalta tämä keksintö ymmärretään
korkean ja alhaisen molekyyllipainon lineaaristen polyete-
nien, erityisesti LLDPE:n, seoksena, mainitun seoksen sov-
eltuessa erityisen hyvin kehräyssidontaan kaupallisissa
10 operaatioissa.

Vielä eräältä näkökannalta se ymmärretään keinona
parantaa kehräyssidottujen lineaarista polyeteeniä olevien
verkkojen ja kankaiden lujuutta, käyttämällä seosta kor-
kean molekyyllipainon lineaarisesta polyeteenistä ja alhai-
15 sen molekyyllipainon lineaarisesta polyeteenistä, erityi-
sesti kun jompi kumpi tai molemmat polymeereistä ovat
LLDPE-muunnosta. Edullisimmin molemmat lineaariset poly-
meerit ovat LLDPE-muunnosta.

Seoksilla, joissa korkean molekyyllipainon lineaa-
20 rista polyeteeniä, erityisesti LLDPE:tä, ja alhaisen mole-
kyyllipainon lineaarista polyeteeniä, erityisesti LLDPE:tä,
on sekoitettu tasaisesti ja käytetty kuitujen valmistuk-
seen, ei ole havaittu ainoastaan hyvää käsituntumaa, peh-
meyttä ja poimuttuvuutta, jollaisia voitaisiin odottaa
25 lineaariselta polyeteeniltä, erityisesti LLDPE-muunnelmal-
ta, vaan niistä valmistetaan kehräyssidottua verkkoa
(kangasta) jonka lujuus on yllättävän suuri, kehräysno-
peuksilla, jotka ovat erittäin sopivia kaupallisiin ope-
raatioihin.

LLDPE-hartsia, jota käytetään tämän keksinnön mukai-
sen seoksen korkean molekyyllipainon osuutena, voi olla
mitä tahansa, joka sisältää sellaisen määrän $C_3 - C_{12}$ -ole-
fiinikomonomeriä kopolymeroituna eteenin kanssa, joka on
riittävä tiheysalueen $0,91 \text{ g/cm}^3 - 0,96 \text{ g/cm}^3$ saavuttami-
35 seen, ja jonka MFR on alle 25 g/10 min , edullisesti alle

20 g/10 min. Edullisesti komonomeeri on C_4 - C_8 -olefiini, kuten 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai vastaava, erityisesti 1-okteeni, ja se voi olla olefiinien seos, kuten buteeni/okteeni tai hekseeni/okteeni. Edellä mainitut MFR-alueet koskevat myös lineaarisia polyeteenejä, jotka eivät sisällä komonomeeriä.

LLDPE-hartsia, jota käytetään tämän keksinnön mukaisen seoksen alhaisen molekyylipainon osuutena, voi olla mikä tahansa, joka sisältää sellaisen määrän C_3 - C_{12} -olefiinikomonomereitä kopolymeroituna eteenin kanssa, joka on riittävä tiheysalueen $0,91 \text{ g/cm}^3$ - $0,96 \text{ g/cm}^3$ saavuttamiseen, ja jonka MFR on yli 25 g/10 min, edullisesti yli 40 g/10 min. Edullisesti komonomeeri on C_4 - C_8 -olefiini, kuten 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni tai vastaava, erityisesti 1-okteeni, ja se voi olla olefiinien seos, kuten buteeni/okteeni tai hekseeni/okteeni. Edellä mainitut MFR-alueet koskevat myös lineaarisia polyeteenejä, jotka eivät sisällä komonomeeria.

Polymeerien sulavirtausnopeus (MFR) on mitattu ASTM D-1238-menetelmällä käyttäen tapaa E (aka 190/2,16), ellei muuta ole ilmoitettu, ja se ilmoittaa sen määrän sulaa polymeeriä (grammoina), joka ekstrudoituu sulaindeksisylinterin aukosta 10 minuutissa. MFR-arvo, josta usein käytetään nimitystä sulaindeksi (MI), on suhteellisen molekyylimassan ilmaisin, annetun numeerisen MFR-arvon ilmaisessa suurempaa molekyylipainoa kuin suurempi numeerinen MFR-arvo.

Kartiomuottisulavirtaus (tässä käytetty nimitystä "CDMF") on mittausta, joka tehdään samalla tavalla kuin MFR, paitsi että sulaindeksilaitetta on muunnettu siten, että "sylinteri", jonka läpi polymeeri ekstrudoidaan, on 90° kulmassa oleva kartiomainen muotti, ja sen aukko on pienempi, ja paino, joka polymeeriin kohdistetaan sen ekstrudomiseksi aukon läpi on pienempi kuin ASTM D-1238:n tavan E 2,16 kilogrammaa. Kartiomuottisulavirtauksen mittauksista

on selostettu edellä mainitussa '045-patentissa; patentissa kerrotaan, että kartiomuottisulavirtausnopeus välillä noin 65 - 85 grammaa/10 minuuttia on eräs kriittisistä ominaisuuksista, joita vaaditaan LLDPE-polymeeriltä jotta
5 sitä voitaisiin kehräyssitoa.

Termisesti sidottujen verkkojen (kankaiden) vetolujuus on mitattu 1 tuuma x 4 tuumaa (2,54 cm x 10,16 cm) näytteistä normeerattuna 1 unssia/jaardi² (noin 33,9 g/m²) arvona "gramman voima katkeamispisteessä". Kuitujen sitkeys on mitattu "grammoina/denier".
10

On havaittu, että on vaikeaa valmistaa kehräyssidottuja verkkoja (kankaita) lineaarisesta polyeteenistä (mukaanlukien LLDPE:n), erityisesti korkeilla tuotantonopeuksilla, joita tavallisesti halutaan käyttää kaupallisissa operaatioissa, joilla verkoilla olisi yli noin 50 %
15 sellaista kankaiden, jotka on valmistettu kehräyssidotusta polypropeenista, vetolujuudesta (sitkeydestä). Suurempi kehräyssidotun lineaarisen polyeteenin, mukaanlukien LLDPE:n, lujuus on toivottavaa useissa tuotteissa, kuten
20 esimerkiksi vaippojen päällystysmateriaalissa, lääketieteellisissä vaatekappaleissa ja naisten hygieniatuotteissa.

Nyt esillä olevan keksinnön mukaiselle lineaaristen polyeteenien seokselle, joka soveltuu kehräyssidontaan läpäsyyntä nopeuksilla 1,0 - 1,2 grammaa/minuutti/reikä, lineaarisilla kehräysnopeuksilla, jotka ovat vähintään 3500 metriä minuutissa, kuitukokojen alle 3,0 denieriä/filamentti tuottamiseksi, on tunnusomaista se, että se sisältää
25

korkean molekyyllipainon lineaarisia polyeteenejä, joiden MFR-arvo on alueella 0,5 - 25 g/10 min, ja tiheys yli 0,91 g/cm³, ja
30

alhaisen molekyyllipainon lineaarista polyeteeniä, jonka MFR-arvo on alueella 25 - 300 g/10 min, ja tiheys yli 0,91 g/cm³.

Koska kehräyssidotuissa kankaissa on jatkuvia filamenttejä vedettyinä kantoalustalle, kuten liikkuvalle hihnalle, käyttäen sulavetosysteemiä, jossa on ilma liikuttavana voimana, ovat sellaiselle hartsille, jolle voidaan suorittaa tällainen sulaveto, asetettavat vaatimukset melko korkeat. Näitä ovat esim. a) 1,0 - 1,2 grammaa/minuutti/reikä läpitulonopeudet, b) lineaarinen kehräysnopeus vähintään 3500, edullisesti jopa 4000 tai enemmän, metriä minuutissa, c) ohuen halkaisijan kuidut, vastaten denieriä/filamentti-kokoa alle 3,0, edullisesti jopa 2,5 tai sen alle, (suurempia denier/filamentti-kokoja saavutetaan helposti useilla polymeereillä), ja d) ilman paine, joka on riittävä varmistamaan satunnaisen kuitujen jakautumisen. Tämä nopea filamenttien vetäminen halkaisijaltaan ohuiksi kuiduiksi halutuissa olosuhteissa tekee kehräyssidonnan suhteellisen korkean molekyylipainon hartsilla erittäin vaikeaksi. Vaikka on jo huomattu, että polymeerin kasvava molekyylipaino johtaa siitä hartsista muovattujen kappaleiden kasvavaan sitkeyteen, johtaa kasvava molekyylipaino myös paljon suurempiin kehräyssidonnan työstöongelmiin. Toisin sanoen, korkean molekyylipainon lineaariset polyeteenihartsit (mukaanlukien LLDPE:n) eivät sovellu hyvin kehräyssidontaan kaupallisesti kannattavilla ja taloudellisilla nopeuksilla. Se, mitä ei ole tiedetty, paitsi sitä erittäin kapeaa LLDPE:n ominaisuuksien aluetta, joka on esitetty edellä mainitussa '045-patentissa, on se, että sekoittamalla alhaisen molekyylipainon LLDPE:tä korkean molekyylipainon LLDPE:n kanssa saavutetaan odottamattomia etuja, erityisesti polymeerien kehräyssidonnassa.

Tarkoituksena kuvata tätä keksintöä, sellaisen lineaarisen polyeteenin, (mukaanlukien LLDPE:n) jonka MFR-arvo on alle 25, edullisesti alle 20, erityisesti alle 5, ja niinkin alhaista kuin 0,5, sanotaan olevan korkealla molekyylipainoalueella; mitä alempi MFR-arvo, sitä kor-

keampi molekyylipaino. Lineaarisen polyeteenin, jonka MFR-arvo on alueella 25 - 40, molekyylipainon voidaan joissakin tapauksissa sanoa olevan "välialueella", mutta tämän keksinnön käsittelyssä sen sanotaan olevan alhaisen molekyylipainoalueen "korkeassa" päässä. Lineaarisen polyeteenin, jonka MFR on alueella yli 40, erityisesti yli 45, sanotaan olevan alhaisella molekyylipainoalueella, ja sen ei sanota olevan (puhuttaessa tästä keksinnöstä) molekyylipainoltaan "välialueella". Vaikka MFR-arvoja, jotka ylittävät 300, voidaan käyttää alhaisen molekyylipainon hartseina, erityisesti mikäli korkean molekyylipainon osuudella tämän keksinnön mukaisesta seoksesta on MFR-arvo alle 1 tai 2, niin on edullista, että alhaisen molekyylipainon hartsin MFR-arvot eivät ole yli 300, edullisesti ei yli 250. MFR:n 250 - 300 yläpuolella saatetaan kohdata sellaisia ongelmia kuin alentuneet sulalujuusominaisuudet. Yleisessä mielessä voidaan sanoa, että mitä alempi korkean molekyylipainon hartsin MFR-arvo on, sitä suurempi on tarve sekoittaa siihen vastapainona toimiva määrä lineaarista polyeteeniä, jolla on korkea MFR-arvo, alhaisen molekyylipainon hartsinä.

Tämän keksinnön mukaisissa seoksissa käytettävien polymeerien MFR-arvot ja tiheydet voidaan laskea, ja saada arvoja, jotka ovat suhteellisen lähellä todellisia arvoja, jotka on saatu todellisilla mittauksilla seoksesta.

Seuraavaa kaavaa voidaan käyttää polymeeriseosten sulaindeksin laskemiseen:

$$\ln \text{ seos} = (\text{osuus A}) \ln A + (\text{osuus B}) \ln B$$

Seuraavaa kaavaa voidaan käyttää polymeeriseosten tiheyden laskemiseen:

$$\bar{U} \text{ seos} = (\text{osuus A}) \bar{U} A + (\text{osuus B}) \bar{U} B$$

Tämä keksintö (jossa käytetään, seoksessa sellaista määrää alhaisen molekyylipainon lineaarista polyeteeniä, joka auttaa voittamaan korkean molekyylipainon lineaarisen polyeteenin puutteet kehräyssidottujen verkkojen tai kan-

kaiden valmistuksessa) tekee mahdolliseksi käyttää hyväksi korkean molekyyllipainon lineaarista polyeteeniä vaativissa sulakehräyksen työstöolosuhteissa, samalla säilyttäen hyvin hartsin luontaisen lujuuden. Tämä lujuus, mitattuna kuitumuodossa ja sidotun kankaan muodossa, paranee niin-
5 kin paljon kuin 60 %. Termisesti sidottujen kankaiden, jotka on valmistettu näistä korkeamman molekyyllipainon seostetuista hartseista, lujuudet lähestyvät tyyppillisten kaupallisten polypropeenipohjaisten kankaiden lujuuksia
10 jopa 60 %:lla tai enemmän.

Tämän keksinnön mukaisia seoksia käyttäen valmistetut kehräyssidotut verkot tai kankaat voidaan tehdä kas-
tuviksi lisäämällä yhteen tai molempiin polymeereistä
15 tiettyjä lisäaineita, kuten US-patentissa 4 578 414. Lisäksi pienten määrien lisäaineita, kuten väriaineita ja pigmenttejä, lisääminen kuuluu tämän keksinnön alueeseen.

Kyseessä olevia seoksia käyttäen valmistetut verkot tai kankaat omaavat erinomaisen pehmeiden, hyvän stabiili-
suuden gammasäteilyä vastaan, korkean lujuuden, ja hyvän
20 termisen sitoutuvuuden itseensä ja muihin termoplastisiin kalvoihin tai verkkoihin, kuten muihin polyolefiineihin.

Korkean molekyyllipainon lineaarisen polyeteenin suhde alhaisen molekyyllipainon lineaariseen polyeteeniin riippuu suuresti molempien MFR:stä. Yleensä, korkean mo-
25 lekyylipainon polymeerin modifiointiin käytetyn alhaisen molekyyllipainon polymeeriin määrän halutaan olevan noin puolet siitä minimimäärästä, joka tarvitaan muuttamaan korkean molekyyllipainon polymeeri työstettäväksi halutulla kehräysnopeudella ja denierkoolla. Kääntäen, alhaisen mo-
30 lekyylipainon polymeeriin lisättävän korkean molekyyllipainon polymeerin määrän halutaan olevan määrä, joka tarvitaan muuttamaan alhaisen molekyyllipainon polymeeri työ-
stettäväksi halutulla kehräysnopeudella ja denierkoolla.

Seuraavat esimerkit kuvaavat joitakin tämän keksin-
35 nön suoritusmuotoja.

Esimerkki 1

Korkean molekyyllipainon LLDPE-kopolymeeriä (eteeni/1-okteeni), jonka tiheys on noin $0,930 \text{ g/cm}^3$ ja MFR noin 18, kuivaseostetaan jauhemaisessa muodossa alhaisen molekyyllipainon LLDPE-kopolymeerillä (myös eteeni/1-okteeni), jonka tiheys on noin $0,930$ ja MFR noin 205, jälkimmäisen muodostaessa noin 10 paino-% seoksesta. Seos syötetään ekstruuderiin sulasekoitusta varten, ja johdetaan kehräysyksikköön, jossa polymeerien sulaseos kehrätään filamentiksi ja sulavedetään korkeilla nopeuksilla, joita tyyppillisesti käytetään sulakehräyksessä. Laitteisto on erityisesti suunniteltu tällaiseen operaatioon, ja se mahdollistaa polymeerille tehtävän nopean vedon (noin 600 mikrometristä noin 20 mikrometrin filamentin halkaisijaan) ja nopean kiihdytyksen noin 4000 metriin/minuutti noin 3 metrin tilassa.

Seosta kehrätään läpäisyllä noin $1,2 \text{ g/min/reikä}$, lineaarisella kehräysnopeudella 4045 m/min , ja polymeerisulan lämpötila on noin 195°C . Näissä olosuhteissa muodostuneiden kuitujen mitattu halkaisija on noin $2,7$ denieria per kuitu. Fysikaalisia ominaisuuksia ovat joustavuus noin $1,49 \text{ g/denier}$ ja venymä murtorajalla noin 163% . Optimoiduilla sidotuilla kangassuikaleilla on vetolujuudet (joustavuus) noin 2400 grammaa murtorajalla (normeerattuna kankaan painolle yksi unssi per neliöjaardi ($33,9 \text{ g/m}^2$)). Kankaan joustavuus on noin 52% polypropeenin joustavuudesta, 4699 , joka on esitetty esimerkeissä 8 ja 11 jäljempänä. Vastakohtana tälle, edellä kuvatulla LLDPE:llä jonka MFR on 18, sen ollessa seostamattomana, on lineaarinen kehräysnopeus korkeintaan 3205 metriä/min, ennen kuin liikaa kuitujen murtumista tapahtuu, ja kuidun denier on yli 3.

Edellisellä polymeeriseoksella suoritetaan seuraava koe: Kuidut kerätään jatkuvasti keloille käyttäen riittävää läpäisynopeutta saman denier per filamentti-arvon sa-

vuttamiseksi. Polymeerin lämpötila pysyy samana kuin edellä. Ilmatykkiä ei käytetä tässä kokeessa filamenttiviis-
teen satunnaisuuden ja yksittäisten filamenttien erotta-
misen vaikeuden vuoksi. Kun on kerätty riittävä näyte,
5 kuidut leikataan irti keräyspuolasta ja leikataan 1,5 tuu-
man (3,81 cm:n) tapulikuiduiksi. Näistä tapulikuiduista
punnitaan yhden ja yhden neljännesgramman näytteitä, ja
niistä muovataan säleitä käyttäen Roto Ring-laitetta (val-
mistaja Spinlab, Inc.); säle on järjestetty kokoelma kui-
10 tuja, jossa kuitujen päät ovat satunnaisesti kun taas itse
kuidut ovat yhdensuuntaisesti. Rakenne on leveydeltään
noin 10 cm ja pituudeltaan noin 25,4 cm sälerohdinten varo-
vaisen aukaisun jälkeen. Tämä avattu sälerohdin syötetään
sitten Beloit Wheeler-kalanterisidontalaitteeseen, missä
15 paine ja lämpötila on säädetty optimisidontaolosuhteita ja
kankaan lujuutta vastaaviksi, filamenttien termiseksi si-
tomiseksi.

Edellä kuvatusta seoksesta valmistetuille kuiduille
havaittiin olevan optimaaliset sidontaolosuhteet ylätelan
20 (tai pakotetun telan, jonka pinta-alasta noin 20 % on kä-
sitelty) lämpötilassa noin 114 °C ja alatelan (sileän te-
lan) lämpötilassa noin 117 °C. Sidontapaineen on havaittu
olevan optimissaan noin 700 psig (4927,9 kPa) tai noin 199
pli (naulaa per lineaarituuma) (90,3 kg/lineaarinen 2,54
25 cm tai 35,6 kg/lineaaricm). Sen jälkeen, kun on tehty
riittävä määrä termisesti sidottuja kankaita samoissa si-
dontaolosuhteissa, leikataan jokaisesta sidotusta suika-
leesta yksittäinen näyte, joka on mitoiltaan 2,54 x 10,16
cm. Nämä näytteet punnitaan kukin erikseen ja sitten niitä
30 venytetään käyttäen Instron-koestuslaitetta, johon on li-
sätty tietojärjestelmäadapteri kuormituksen ja siirtymän
mittaamista ja tallettamista varten. Sen voiman keskiarvo,
joka vaaditaan tämän kangassuikaleen katkaisemiseen, nor-
meerattuna yhden unssin per neliöjaardi painoon, on noin
35 2397 grammaa (sidotun kankaan joustavuus), standardipoik-

keamalla noin 8,7 %. Näiden kankaiden huippuvenymä (piden-
tymä) on keskimäärin 41 %, standardipoikkeamalla 4 %.

Seuraavat esimerkit 2 - 11 on tehty täsmälleen sa-
malla tavalla kuin esimerkki 1.

5 Esimerkki 2

(Vertailtavaksi tämän keksinnön kanssa)

10 Kaupallisesti saatavilla oleva LLDPE (et/okteeni),
jonka MFR-arvo on noin 30 ja tiheys noin 0,940 g/cm³, voi-
daan kehräyssitoa käyttäen läpäisyjä noin 1,2 g/min/reikä
kehruulaitteessa, lineaarinopeudella noin 4481 metriä/min,
ja korkeaa ilmanpainetta, noin 2,4 denierin filamenttien
valmistamiseksi. Saadusta kuidusta tehdyllä kankaalla on
1" (2,54 cm:n) suikaleen vetolujuus 1531 grammaa murtora-
jalla, mikä on alle 35 % kaupallisesti saatavilla olevasta
15 kuitulaadun polypropeenista valmistetun kankaan joustavuus-
desta (noin 4700).

Esimerkki 3

20 Seoksella, joka sisältää 50 paino-% HDPE:tä (52
MFR, 0,953 tiheys) ja 50 paino-% LLDPE:tä (et/okteeni, 12
MFR, 0,936 tiheys), havaittiin olevan sidotun verkon sui-
kaleen huippuvetolujuus noin 2400 g.

Esimerkki 4

(vertailun vuoksi; ei kuulu tähän keksintöön)

25 LLDPE:llä, (eteeni/okteeni), jonka MFR on 105 ja
tiheys 0,953, havaittiin olevan sidotun verkon suikaleen
maksimivetolujuus 1450 g. Sidottu verkko muodostettiin
käyttäen pakotettua telaa 236°F:ssa (noin 113 °C) ja si-
leää telaa 240°F:ssa (noin 116 °C) sidontapaineella 75 PLI
(naulaa per lineaarituuma) (13,4 kg/lineaaricm).

30 Esimerkki 5

(vertailun vuoksi; ei kuulu tähän keksintöön)

35 LLDPE:llä (eteeni/okteeni), jonka MFR on 105 ja
tiheys 0,93, havaittiin olevan sidotun verkon suikaleen
maksimivetolujuus 1066 g. Sidottu verkko muodostettiin
käyttäen pakotettua telaa 224°F:ssa (noin 107 °C) ja si-

leää telaa 228°F:ssa (noin 109 °C) sidontapaineella 75 PLI (13,4 kg/lineaaricm).

Esimerkki 6

5 Seoksella, joka sisälsi 90 paino-% LLDPE:tä (eteeni/okteeni, 18 MFR, 0,93 tiheys) ja 10 paino-% LLDPE:tä (eteeni/okteeni, 105 MFR, 0,93 tiheys) havaittiin olevan sidotun kankaan huippujoustavuuden 2061 g. Laskennallisesti seoksella oli MFR 22 ja tiheys 0,93.

Esimerkki 7

10 Seosta, joka sisälsi 90 paino-% LLDPE:tä (eteeni/okteeni, 18 MFR, 0,93 tiheys) ja 10 paino-% LLDPE:tä (eteeni/okteeni, 205 MFR, 0,93 tiheys) käytettiin sidotun verkon (kankaan) valmistukseen 236°F (113 °C) (pakotettu tela) ja 240°F (116 °C) (sileä tela) 200 PLI (35,7 kg/lineaaricm) sidontapaineella, jolla havaittiin olevan veto-
15 lujuus murtorajalla 2073 g. Samaa seosta käytettiin sidotun verkon (kankaan) valmistukseen 238°F:ssa (114 °C) (pakotettu tela) ja 242°F:ssa (117 °C) (sileä tela) 200 PLI:ssä (35,7 kg/lineaaricm) ja sillä havaittiin olevan
20 vetolujuus murtorajalla 2398 g.

Esimerkki 8

(vertailun vuoksi; ei kuulu tähän keksintöön)

Kaupallisesti saatavilla olevaa kuitulaadun polypropeenä (PP) kehrättiin kuiduiksi ja valmistettiin lämpösidotuksi kankaaksi. PP:llä oli MFR 15,6 (190 °C) ja
25 tiheys 0,91. Seuraavat arvot ilmoittavat 5 kokeessa saadut joustavuudet ja kokeiden lämpötilat:

	1	2	3	4	5
30 Sidontalämpötila °C (pakotettu/sileä)	138 140	138 140	140 142	288 144	144 147*
PLI (kg/lineaaricm)	75 (13,4)	224 (40)	200 (35,7)	200 (35,7)	200 (35,7)
35 Vetolujuus murtorajalla (g) (normeerattu)	2980	3485	4699	4307	3881

*tarttumispiste

Esimerkki 9

Seos, joka sisältää 50 paino-% LLDPE:tä (12 MFR, 0,935 tiheys) ja 50 paino-% LLDPE:tä (105 MFR, 0,953 tiheys), kehrättiin kuiduiksi ja saatiin sidottu verkko (kangas). Seoksen laskettu MFR oli 35,5 ja tiheys 0,944. Sidontalämpötilat ja joustavuudet eri sidontapaineissa on esitetty alla.

	1	2
Sidontalämpötila °C (pakotettu/sileä)	$\frac{118}{120}$	$\frac{118}{120}$
PLI (kg/lineaaricm)	$\frac{75}{(13,4)}$	$\frac{200}{(35,7)}$
Vetolujuus murtorajalla (g) (normeerattu)	2355	2297

Esimerkki 10

Seos, joka sisälsi 70 paino-% LLDPE:tä (18 MFR, 0,93 tiheys) ja 30 paino-% LLDPE:tä (105 MFR, 0,953 tiheys) ja jonka laskettu MFR oli 30,5 ja tiheys 0,937, kehrättiin kuiduiksi ja sidottiin kankaaksi 3 kokeessa; tulokset on esitetty alla:

	1	2	3
Sidontalämpötila °C (pakotettu/sileä)	$\frac{114}{117}$	$\frac{116}{118}$	$\frac{117}{119}$
PLI (kg/lineaaricm)	$\frac{200}{(35,7)}$	$\frac{200}{(35,7)}$	$\frac{200}{(35,7)}$
Vetolujuus murtorajalla (g) (normeerattu)	2190	2243	2586

Esimerkki 11

Seuraavat LLDPE-seokset valmistettiin käytettäväiksi tämän keksinnön mukaisesti:

Hartsit	Seoskomponentit	Laskettu seokselle		
		MFR	Tiheys	
5	A	90% (18 MFR, 0,93 tiheys) 10% (205 MFR, 0,93 tiheys)	23	0,93
	B	95% (18 MFR, 0,93 tiheys) 4,75% (205 MFR, 0,93 tiheys) 0,25% (kasteluaine)*	20	0,93
10	C	90% (18 MFR, 0,93 tiheys) 9,5% (205 MFR, 0,93 tiheys) 0,5% (kasteluaine)*	22,4	0,93
	D	90% (18 MFR, 0,93 tiheys) 10% (105 MFR, 0,953 tiheys)	21,5	0,932

*Kasteluaine on US-patentissa 4 578 114 kuvattua tyyppiä

Ylläolevia seoksia verrattiin kaupallisesti saatavilla olevaan kuitulaadun polypropeenin (PP) ja 3 erilaiseen seostamattomaan LLDPE:iin, joita seuraavassa taulukossa on merkitty PE-1:llä, PE-2:llä ja PE-3:llä. PE-1 on LLDPE (30 MFR, 0,94 tiheys). PE-2 on LLDPE (26 MFR, 0,94 tiheys). PE-3 on LLDPE (18 MFR, 0,93 tiheys). "Tavoite" ilmaisee alueen tai lukeman, joka yritetään saavuttaa tai ylittää, kaupallisesti hyväksyttävällä hartsilla, jotta kilpailtaisiin hyvin kuitulaadun polypropeenilla saavutettavan kuitulujuuden kanssa, tai vetonopeuden tai kuidun denierin kanssa.

	Hartsit	Läpitulo g/min/reikä	Max. nopeus (m/min)	Min. Denier	Sidotun kankaan joustavuus
5	Tavoite	1-1,2	≥3500	3,0 ± 0,2	>2000
	PE-1	1,2	4481	2,41	1531
	PE-2	1,2	4900	2,2	1855
	PE-3	1,2	3200-3600	3-3,4	2327
	PP	1,2	4150	2,6	4699*
10	A	1,2	4045	2,7	2400
	B	1,2	3576	3,0	E.M.**
	C	1,2	4090	2,64	E.M.
	D	1,2	3900	2,75	~2400

15 *Optimoitu sidontalämpötila (ks. esimerkki 8, missä alue on 2980 - 4699)

**E.M. tarkoittaa: ei mitattu

Huomaa edellisessä taulukossa, että PE-1 ja PE-2 saavuttivat "tavoitteen" muuten paitsi joustavuuden osalta. PE-3 saavutti joustavuustavoitteen, mutta ei denier-tavoitetta, ja oli raja-alueella nopeustavoitteen suhteen. Hartsit A ja B (tämän keksinnön mukaiset seokset) saavuttivat kaikki tavoitteet, ja olivat lähempänä PP:n joustavuustavoitetta kuin mitkään muista. Hartsit A, B, C ja D saavuttivat tai ylittivät tavoitteiden kuidunmuodostusvaatimukset.

Edeltävissä esimerkeissä kaikki käsitellyt seokset olivat kuivasekoitettuja ja sen jälkeen ne syötettiin suoraan kuidunkehräysekstruuderiin. Allaolevan esimerkin 13 seos kuitenkin sulasekoitettiin ennen syöttämistä kuidunkehräysekstruuderiin. Tämä kuvaa tässä keksinnössä käytettävien polymeerien monipuolisuutta.

Esimerkki 12

(vertailua varten; ei ole esimerkki tästä keksinnöstä)

LLDPE:tä (eteeni/okteeni-kopolymeeri), jonka MFR oli noin 30 g/10 min ja tiheys noin 0,94 g/cm³, kehräys-

sidottiin suuressa (teollista kokoa olevassa) laitteistossa nopeudella 1,2 g/min/reikä, ja 3900 m/min, jolloin saatiin 2,75 denierin kuituja, ja optimoituja kuituja, joiden joustavuus (MD) oli noin 1370 grammaa.

5 Esimerkki 13

Valmistettiin seos, joka sisälsi 90 % LLDPE:tä (18 MFR, 0,930 tiheys) ja 10 % LLDPE:tä (105 MFR, 0,953 tiheys), ja jolla oli MFR noin 21,5 ja tiheys noin 0,932. Se kehräyssidottiin suuressa (teollisen kokoluokan) laitteistossa läpäisyllä 1,2 g/min/reikä, ja nopeudella 3900 m/min, jolloin saatiin noin 2,75 denierin kuituja, ja optimoimaton kuidun joustavuus oli noin 1600, mikä on noin 15 %:n parannus edellisen esimerkin 12 saostamattomaan 30 MFR:n, 0,940 tiheyden LLDPE:n, joka myös kehrättiin teollisen koon laitteistossa, optimoituun kuidunjoustavuuteen nähden. Koe, joka tehtiin uudelleen sidotusta seoksesta optimoidun sidonnan simuloimiseksi, johti kuidun joustavuuteen noin 2081 g.

Patenttivaatimukset:

1. Lineaaristen polyeteenien seos, joka soveltuu
kehräyssidontaan läpäisynopeuksilla 1,0 - 1,2 grammaa/mino
5 nuutti/reikä, lineaarisilla kehräysnopeuksilla, jotka ovat
vähintään 3500 metriä minuutissa, kuitukokojen alle 3,0
denieriä/filamentti tuottamiseksi, t u n n e t t u
siitä, että se sisältää
korkean molekyyllipainon lineaarisia polyeteenejä,
10 joiden MFR-arvo on alueella 0,5 - 25 g/10 min, ja tiheys
yli 0,91 g/cm³, ja
alhaisen molekyyllipainon lineaarista polyeteeniä,
jonka MFR-arvo on alueella 25 - 300 g/10 min, ja tiheys
yli 0,91 g/cm³.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n
n e t t u siitä, että korkean molekyyllipainon lineaarisen
polyeteenin suhde alhaisen molekyyllipainon lineaariseen
polyeteeniin on riittävä tuottamaan seoksen, jonka
MFR-arvo on alueella 25 - 100 g/10 min, ja tiheys 0,91 -
20 0,96 g/cm³.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen seos, t u n
n e t t u siitä, että korkean molekyyllipainon lineaarisen
polyeteeni on LLDPE, jonka MFR-arvo on alueella 0,5-
25 g/10 min, ja tiheys alueella 0,91 - 0,96 g/cm³,
25 alhaisen molekyyllipainon lineaarinen polyeteeni on
LLDPE, jonka MFR-arvo on alueella 25 - 300 g/10 min, ja
tiheys alueella 0,91 - 0,96 g/cm³.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen
seos, t u n n e t t u siitä, että kaikki lineaariset
30 polyeteenit koostuvat eteenin kopolymeeristä
vähintään yhden C₃-C₁₂-olefiinin kanssa.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n
n e t t u siitä, että kaikki lineaariset polyeteenit
koostuvat eteenin kopolymeeristä vähintään yhden C₄-C₈-
35 olefiinin kanssa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n-
n e t t u siitä, että vähintään toinen lineaarisista
polyeteeneistä on eteenin ja okteenin kopolymeeri.

5 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n-
n e t t u siitä, että vähintään toinen lineaarisista
polyeteeneistä on eteenin, buteenin ja okteenin kopo-
lymeeri.

10 8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n-
n e t t u siitä, että vähintään toinen lineaarisista
polyeteeneistä on eteenin, hekseenin ja okteenin kopoly-
meeri.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n-
n e t t u siitä, että vähintään toinen lineaarisista
polyeteeneistä on eteenin ja buteenin kopolymeeri.

15 10. Menetelmä, jossa sulaa LLDPE-polymeeriä keh-
râyssidotaan verkon tai kankaan valmistamiseksi, t u n-
n e t t u siitä, että LLDPE koostuu minkä tahansa pa-
tenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisesta seoksesta.

Patentkrav:

1. Blandning av lineära polyetylen, vilka lämpar sig för spinnbindning vid genomkörningshastigheter av 1,0 - 1,2 gram/minut/hål, och vid lineära spinningshastigheter av åtminstone 3500 meter per minut, för producerande av fiberstorlekar mindre än 3,0 denier/filament, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar

lineära polyetylen med hög molekylvikt och med ett MFR-värde i området 0,5 - 25 g/10 min samt en täthet över 0,91 g/cm³, och

lineär polyetylen med låg molekylvikt och ett MFR-värde i området 25 - 300 g/10 min samt en täthet över 0,91 g/cm³.

2. Blandning enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att förhållandet lineärt polyetylen med hög molekylvikt till lineärt polyetylen med låg molekylvikt är tillräckligt för att bilda en blandning med ett MFR-värde i området 25 - 100 g/10 min och en täthet av 0,91 - 0,96 g/cm³.

3. Blandning enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att det lineära polyetylenet med hög molekylvikt är LLDPE med ett MFR-värde i området 0,5 - 25 g/20 min och med en täthet av 0,91-0,96 g/cm³, och att det lineära polyetylenet med låg molekylvikt är LLDPE med ett MFR-värde i området 25 - 300 g/10 min och med en täthet i området 0,91 - 0,96 g/cm³.

4. Blandning enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att vart och ett lineärt polyetylen omfattar en sampolymer av etylen och åtminstone ett C₃-C₁₂-olefin.

5. Blandning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att vart och ett lineärt polyetylen omfattar en sampolymer av etylen och åtminstone ett C₄-C₈-olefin.

6. Blandning enligt patentkravet 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone ett lineärt
polyetylen är en sampolymer av etylen och okten.

5 7. Blandning enligt patentkravet 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone ett lineärt
polyetylen är en sampolymer av etylen, buten och okten.

8. Blandning enligt patentkravet 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone ett lineärt
polyetylen är en sampolymer av etylen, hexen och okten.

10 9. Blandning enligt patentkravet 5,
k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone ett
lineärt polyetylen är en sampolymer av etylen och buten.

10. Förfarande, varvid en smält LLDPE-polymer
spinnbinds för framställning av en bana eller ett tyg,
15 k ä n n e t e c k n a t därav, att LLDPE:et omfattar
blandningen enligt något av patentkraven 1 - 9.