



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 504** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **D 21H 13/26 A, D 21H 17/24 B,**
D 06M 15/03 B, F 16D 69/02 B

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99063104, 05.01.1998
(24) Дата начала действия патента: 15.07.2002
(30) Приоритет: 10.01.1997 US 08/781,331
(46) Дата публикации: 15.07.2002
(86) Заявка РСТ:
РСТ/US98/00244, 19980105

(72) Изобретатель:
Рамачандран Сешадри, US
(73) Патентовладелец:
Е.И.ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ, US

(54) АРАМИДНЫЕ ВОЛОКНА, ФРИКЦИОННАЯ БУМАГА НА ИХ ОСНОВЕ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРАМИДНОЙ ПУЛЬПЫ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФРИКЦИОННОЙ БУМАГИ

(57) Реферат:

В изобретении описывается покрытое тонким слоем хитозана арамидное волокно, использующееся в производстве усовершенствованной фрикционной бумаги. Кроме того, описывается усовершенствованная фрикционная бумага, в которой все её компоненты покрыты хитозаном.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 504** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **D 21H 13/26 A, D 21H 17/24**
B, D 06M 15/03 B, F 16D 69/02 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99063104, 05.01.1998

(24) Effective date for property rights: 15.07.2002

(30) Priority: 10.01.1997 US 08/781,331

(46) Publication date: 15.07.2002

(86) PCT application:
PCT/US98/00244, 19980105

(72) Inventor:

Ramachandran Seshadri, US

(73) Proprietor:

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., US

(54) **AN ARAMID FIBRE, A FRICTIONAL PAPER ON ITS BASE, A METHOD TO OBTAIN AN ARAMID PULP AND A METHOD TO OBTAIN THE FRICTION PAPER**

(57) Abstract:

A coated aramid fiber is disclosed wherein the coating is a small amount of chitosan and the coated fiber is useful in manufacture of an improved friction paper. An improved friction paper is, also, disclosed wherein chitosan is present throughout the paper as a coating on all

components.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 7, 15.07.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **47 504** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **D 21H 13/26 A, D 21H 17/24 B,**
D 06M 15/03 B, F 16D 69/02 B

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99063104, 05.01.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 10.01.1997 US 08/781,331

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.07.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/US98/00244, 19980105

(72) Винахідник(и):
Рамачандран Сешадрі , US

(73) Власник(и):
Е.І.ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЕНД КОМПАНІ, US

(54) АРАМІДНІ ВОЛОКНА, ФРИКЦІЙНИЙ ПАПІР НА ЇХ ОСНОВІ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АРАМІДНОЇ ПУЛЬПИ
ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ФРИКЦІЙНОГО ПАПЕРУ

(57) Реферат:

У винаході описується покрите тонким шаром
хітозану арамідне волокно, яке використовується у
виробництві удосконаленого фрикційного паперу.

Крім того, описується удосконалений фрикційний
папір, в якому всі його компоненти покриті
хітозаном.

Опис винаходу

Винахід належить до матеріалів покриття, зокрема до маси або паперу з поліамідів, і може використовуватися для одержання фрикційного паперу на основі арамідної пульпи, який застосовується, наприклад, у фрикційних накладках систем електромереж та полосах пропускання фільтрів.

Відомо арамідні волокна, які використовуються для виготовлення фрикційного паперу. [патент EP 0 123 312, F16D69/06, 1984].

Такі волокна не мають необхідної міцності та вологостійкості.

Відомо спосіб одержання арамідної пульпи шляхом подрібнення флоку або безпосередньо з інгредієнтів [патент США №5,202,184].

Проте, цей спосіб не дозволяє одержати таку арамідну пульпу, з якої б можна було отримати достатньо міцний фрикційний папір.

Відомо фрикційний папір, який містить арамідні волокна, наповнювачі та інші матеріали, насичені термореактивною смолою з можливістю отвердіння. Вміст смоли у папері складає від 15 до 60 вагових процентів. Відомо і спосіб виробництва цього фрикційного паперу, який включає приготування водного розчину, що містить арамідні волокна, рублені скляні волокна та наповнювачі, приготування з цього розчину на апараті паперової маси, просочуючи її смолою, яка затвердіває, та затвердіння просоченого смолою паперового продукту. [патент EP 0 123 312, F16D69/06, 31.10.1984].

Зазначений фрикційний папір не має достатньо високого коефіцієнту фрикційності та достатньої міцності, а вказаний спосіб не може забезпечити папір цими якостями.

Відомо застосування волокон, які вкриті хітозаном, для покриття ран [заявка Японії 95051139, A61L15/03, 1995], для створення різного міцного покриття [Elsevier Applied Science, London, 1989, p. 765 - 776], для основи паперу [заявка Японії 94081299, D21H5/00, 1994], як полотно для сільського господарства у плантаціях [заявка Японії 01 002 303, D21H5/00, 1990].

Використання хітозану як покриття волокон підвищує міцність та вологостійкість волокон, проте хітозан досі не застосовували для покриття арамідних волокон.

В основу винаходу поставлено задачу підвищити міцність та вологостійкість арамідних волокон шляхом покриття їх хітозаном.

Друга задача винаходу полягає у створенні способу одержання арамідної пульпи, що включає покриття хітозаном.

Інші задачі винаходу полягають у створенні простого способу одержання фрикційного паперу та створенні за цим способом цього фрикційного паперу з високим коефіцієнтом фрикційності та з достатньою міцністю шляхом використання арамідних волокон, покритих хітозаном.

Поставлена задача вирішується тим, що в арамідних волокнах, що мають покриття, згідно з винаходом як покриття використано хітозан у кількості від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідних волокон, довжина арамідних волокон становить від 0,15 до 10 міліметрів, площа поверхні - від 0,5 до 20 квадратних метрів на грам.

За даним винаходом як арамідні волокна може бути використано арамідний флок або арамідну пульпу.

Друга поставлена задача вирішується тим, що у фрикційному папері, що містить арамідні волокна, в'яжучі компоненти та наповнювачі, згідно з винаходом папір містить від 5 до 95 вагових процентів арамідного волокна та від 10 до 80 вагових процентів неорганічного наповнювача і в якому арамідне волокно має покриття хітозану у кількості від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідного волокна.

За даним винаходом середнє значення коефіцієнту фрикційності паперу становить від 0,164 до 0,178.

Ще одна поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання арамідної пульпи, що включає диспергування, згідно з винаходом спочатку диспергують арамідні волокна у водному розчині хітозану з pH від 2,5 до 4,5 при концентрації від 1 до 10 в залежності від ваги арамідних волокон, змінюють pH дисперсії в межах від 6,5 до 11 для можливості осідання і покриття хітозаном диспергованих арамідних волокон та вилучають воду з покритих хітозаном волокон.

За даним винаходом у способі як арамідні волокна можуть використовувати арамідну пульпу.

Згідно з винаходом спочатку можуть розчинювати хітозан для отримання водного розчину хітозану, а потім диспергувати в ньому арамідні волокна або спочатку можуть диспергувати арамідні волокна для отримання дисперсії арамідних волокон, а потім розчинювати в ній хітозан.

За винаходом в'язкість 1%-ного розчину хітозану у 1%-ній оцтовій кислоті становить 10 - 22.000мПа/сек.

Згідно з винаходом у способі як арамідні волокна використовують арамідний флок, який після диспергування арамідних волокон та перед змінюванням pH дисперсії подрібнюють для отримання пульпи.

Ще одна поставлена задача вирішується тим, що у спосіб одержання фрикційного паперу, який включає отримання паперової маси, що містить арамідні волокна, заливання отриманої маси на паперо-утворювальну сітку для вилучення води та осушування її, згідно з винаходом отримують водну паперову масу, яка містить від 5 до 95% арамідних волокон в залежності від загальної ваги фрикційного паперу, причому волокна мають довжину від 0,15мм до 10мм та покриття хітозану у кількості від 1 до 10 вагових процентів в залежності від ваги волокон.

За винаходом паперову масу отримують шляхом диспергування арамідних волокон у водному розчині хітозану pH від 2,5 до 4,5 при концентрації від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідних волокон, та змінювання pH води до значень в межах від 6,5 до 11.

Згідно з винаходом рН паперової маси можуть змінювати до значень в межах від 6,5 до 11 після отримання паперової маси та перед її заливанням на паперово-утворювальну сітку.

Покриті арамідні волокна можна отримати шляхом диспергування непокритих волокон у водному розчині хітозану та регулювання показника рН розчину для осідання хітозану на волокна. Покрита пульпа може також бути отримана шляхом подрібнення непокритого флоку у розчині хітозану для вироблення в ньому дисперсії пульпи і наступного регулювання показника рН для осідання хітозану. Покритий флок можна отримати шляхом такого осідання хітозану на диспергований флок.

Папір можна отримати шляхом комбінації арамідної пульпи, покритої хітозаном, з іншими звичайними компонентами арамідного паперу в установках для виготовлення паперу. Крім того, його можна одержати шляхом комбінації всіх компонентів арамідного паперу та додавання хітозану, наприклад, у вигляді водного розчину, в установку для вироблення паперу.

Взагалі при виготовленні паперу спостерігається, що при збільшенні вмісту арамідних волокон, коефіцієнт фрикційності знижується, а дисперсія волокон у папері стає неоднорідною. Використання коротших арамідних волокон покращує рівномірність дисперсії волокон, але знижує міцність паперу, що призводить до технологічних проблем при виробництві паперу. Бажано використовувати коротші арамідні волокна у більш міцному папері при більшому коефіцієнті фрикційності.

Арамідні волокна, згідно з цим винаходом, отримують із ароматичного поліамідного волокна, в яких принаймні 85% амідних (-СОМН-) зв'язків безпосередньо приєднуються до двох ароматичних кілець. При цьому використовують добавки з арамідів, і було виявлено, що з арамидами можна змішати до 10 вагових процентів інших полімерних матеріалів або можна використовувати сополімери, які мають до 10% іншого діаміну, заміщеного діаміном арамідів, або до 10 % іншого хлориду двохоксотної кислоти, заміщеного двокислотним хлоридом арамідів. Пара-араміди - це первинні полімери у волокнах, згідно з цим винаходом, а кращим пара-арамідом є полі(п-фенилен терефталамід) (РРВ-Т). Мета-араміди також можна використовувати у волокнах, згідно з цим винаходом, при цьому полі(т-фенилен ізофталамід) (МРО-І) - це переважно мета-арамід.

Арамідним волокном, згідно з цим винаходом, може бути флок або пульпа. Арамідний флок отримують обрізанням довгих арамідних волокон способами, описаними у патентах США №3,063,966, 3,133,138, 3,767,756 та 3,869,430.

Під терміном "пульпа" розуміють частки арамідного матеріалу, що мають стовбур і фібрили, які виступають з нього, причому стовбур має, в основному, форму колони з діаметром приблизно від 10 до 50 мікрон, а фібрили - це волосяні частки, які мають діаметр розміром з частку мікрона або декілька мікрон, які приліплені до стовбура і мають довжину приблизно від 10 до 100 мікрон. При виробництві паперу фібрили на пульпі мають важливе значення у функції "гачків" або закріплювачів для утримання суміжних часток у папері і для забезпечення суцільності паперової структури.

Папір також можна отримувати шляхом комбінації арамідного флоку та арамідних фібридів, де фібрили забезпечують утримання флоку та інших компонентів паперу разом.

Зокрема і для досягнення мети цього винаходу як в'язучий матеріал використовують арамідні фібрили. Фібрили - це не волокна. Термін "арамідні фібрили" належить до негранульованих плівкових часток - ароматичного поліаміду, який має точку плавлення або декомпозиції вище за 320°C. Фібрили мають довжину від 0,2 до 1мм при співвідношенні довжини і ширини від 5 : 1 до 10 : 1. Товщина має розмір порядку долі мікрона. Такі арамідні фібрили перед висушуванням можна використовувати вологими і наносити як в'язучу речовину, фізично обгортаючи її навколо арамідного ворсистого компоненту паперу. Для паперу, згідно з цим винаходом, фібрили можна одержати, використовуючи апарат для отримання фібрилів, описаний в патенті США №3,018,091, де розчин полімеру наноситься та знімається на одному етапі.

Притому, що довжина часток пульпи безпосередньо визначається довжиною вихідного флоку, пульпа і флок, в основному, мають довжину приблизно від 0,15 до 10мм. В цьому винаході площа поверхні є важливою характеристикою пульпи для використання, тому що цей параметр є мірою рівня волокнистості і впливає на пористість паперу та робочу поверхню, яка існує для внутрішнього склеювання волокон. Площа поверхні пульпи, яка була використана в цьому винаході, має розмір від 0,5 до 20 метрів квадратних на грам, а площа поверхні флоку - від 0,8 до 0,6 метрів квадратних на грам. У зв'язку з тим, що флок не має такої волокнистості як пульпа, папір, виготовлений з флоку, часто у своєму складі серед інших компонентів має в'язучий компонент, наприклад, фібрили.

За Стандартом Канади ступень помелу пульпи коливається в межах від 100мл до 800мл, згідно з вимірами в кожному ТАРРІ-тесті Т 227 ом-92, який є мірою її дренажних характеристик. Крім того, процент залишків на 14 трафаретній сітці Класифікатора Кларка за вимірами в кожному ТАРРІ тесті Т 233 см-82 використовується як міра довжини волокна. Для пульпи, згідно з цим винаходом, цей процент коливається від 0 до 15%.

Хітозан - це амінополісахарид, який звичайно отримується шляхом деацетилювання хітин(полі-бета(1,4)-Н-ацетил-О-глюкозаміну), одержаного з морських організмів (дрібних креветок, крабів, лангустів, кальмарів і т.ін.). Про ступінь деацетилювання звичайно свідчить процент аміногруп, що деацетилізуються, і він, як правило, більший 50%. Молекулярна вага хітозану залежить від його джерела та способу переробки. Значення молекулярної ваги отримують шляхом вимірювання характеристичної в'язкості в 0,3 моля оцтової кислоти з 0,2 молями ацетату натрію або шляхом вимірювання в'язкості однопроцентного розчину хітозану в однопроцентній оцтовій кислоті при 25°C. Значення в'язкості хітозану, використані в цьому винаході, коливаються від 10мПа/сек до 22.000мПа/сек, а характеристичної в'язкості - від 4 до 20децилітрів/грам. Хітозан може використовуватись у вигляді розчину в таких кислотах, як оцтова, молочна, лимонна, або у формі солей цих кислот, наприклад, ацетату, лактату та цитрату.

Спосіб, згідно з цим винаходом, включає покриття арамідних волокон хітозаном як окремий процес або як етап процесу одержання паперу. В окремому процесі отримують водний розчин хітозану у формі ацетату, лактату, гідрохлориду тощо, при рН з боку кислоти переважно 2,5 - 4,5 або трохи вище при концентрації приблизно від 1 до 10 вагових процентів в залежності від ваги арамідних волокон, які потім диспергують в ньому. Потім рН дисперсії збільшують до від 6,5 до 11 при додаванні основи. Кращою основою є гідроксид натрію, хоча можна використовувати будь-яку відповідну основу. Збільшення рН викликає осідання хітозану на арамідні волокна, який при цьому покриває їх. При необхідності в різних випадках можна отримувати водний розчин хітозану, який має дисперговані в ньому арамідні волокна. Порядок додавання не має жодного значення при отриманні виробу з покритих арамідних волокон.

Як було встановлено вище, арамідна пульпа - це арамідний флок, подрібнений для одержання фибрилів. Спосіб одержання арамідної пульпи, згідно з цим винаходом, можна також здійснювати шляхом отримання дисперсії арамідного флоку у розчині хітозану та подрібнення флоку до утворення пульпи в цьому розчині перед збільшенням рН, усунення води та одержання продукту з арамідної пульпи, покритої хітозаном.

У випадку, коли покриття арамідної пульпи хітозаном є складовою частиною процесу одержання паперу, дисперсію або паперову масу, яка містить арамідні волокна, покриті хітозаном при його концентрації від 1 до 10 процентів від ваги сухих арамідних волокон, заливають на сітку для вироблення паперу, з волокон вилучають воду, яка міститься в масі, волокна осушують для вироблення паперу. Папір взагалі містить від 5 до 95 процентів арамідних волокон в залежності від ваги паперу, а арамідні волокна - це, як правило, арамідна пульпа, вже покрита хітозаном. Існує, хоча і не є кращим, варіант виконання цього винаходу, при якому хітозан спочатку додають в паперову масу, що містить арамідні волокна, потім покривають ним арамідні волокна, збільшуючи рН паперової маси до значення в межах від 6,5 до 11 для осідання хітозану. В цьому варіанті хітозан додають у кількості, достатній для покриття арамідних волокон при його осіданні на них, від 1 до 10 процентів в залежності від ваги волокон.

Вважається доброю практикою збільшення рН маси до 6,5 - 11 або під час покриття арамідних волокон хітозаном у масі або перед додаванням його в масу.

Покриті арамідні волокна, згідно з цим винаходом, зокрема застосовуються у фрикційному папері. Фрикційний папір - це папір, який застосовується у фрикційних накладках систем електромереж та полосах пропускання фільтрів для забезпечення більш м'яких контактів, включень, більш ефективного охолодження та загального удосконалення при виконанні електропередачі. Взагалі фрикційний папір, згідно з цим винаходом, містить зміцнені волокна у формі пульпи або ворсу, в'язучі компоненти та наповнювачі. Для виготовлення накладок фрикційний папір, як правило, пропитують смолами, наприклад, фенольними або силіконовими або їх сумішшю. В основному, фрикційний папір має приблизно від 5 до 95 вагових процентів флоку або пульпи, 15 - 85 вагових процентів наповнювача і від 0 до 10 процентів в'язучих компонентів, та від 0 до 30 процентів інших компонентів. Пульпа або флок - це покриті арамідне волокно, згідно з цим винаходом. Наповнювачами можуть бути неорганічні матеріали, наприклад, діатоміт, тальк, вуглець тощо. До інших компонентів можна віднести інші волокна, наприклад, скловолокно або керамічні волокна тощо.

Папір, згідно з цим винаходом, містить від 1 до 10 вагових процентів хітозану. Хітозан значною мірою збільшує коефіцієнт фрикційності паперу, одержаного згідно з цим винаходом, порівняно з подібним фрикційним папером без хітозану. Крім того, хітозан значно збільшує міцність паперу. Саме наявність хітозану у волокнах і в папері є патентоспроможною ознакою цього винаходу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ СПОСОБИ

Методика тестування фракційності.

Була виконана перевірка коефіцієнту фрикційності листів за допомогою тестера фрикційності Кейнесса, виготовленого Кейнес інк., Морганзтаун ПА 19543. Звичайне експериментальне зусилля збільшувалось від 200г до 1456г шляхом прикладання додаткової ваги для збільшення чутливості вимірювання. При цьому приділялася увага тому, щоб при виконанні кожного виміру нержавіючий сталевий стіл був чистий, а поверхня візця та настил сталевих столу були не забруднені.

Взірці для тестування вирізались за шаблоном розміром 6,3см на 11,4см "V"-подібними мітками, як рекомендовано в методиці тестування фрикційності Кейнесса. Кожний візрєць обгортати навколо нижньої частини прямокутної тестувальної гирі і надійно перев'язували стрічкою. Для кожного тесту гирю ставили в одному і тому ж місці на нержавіючому столі.

Датчик зусилля встановлювали на нуль для проведення кожного тесту, а лінійну швидкість установки регулювали до 15,2 +/- 0,2см за хвилину. При кожному тесті проводили ковзання гирі в межах приблизно 14см до виключення станка, і по датчику зусилля нотували фрикційне зусилля. Для кожного листа проводили тестування чотирьох візрєць, якщо іншого не відзначено в таблицях. Для кожного візрєця знімалися п'ять показань датчика. Коефіцієнт фрикційності - це співвідношення фрикційного і стандартного зусиль. Стандартне зусилля дорівнює вазі. Коефіцієнт фрикційності ковзання розраховували діленням фрикційного зусилля на 1456. Обчислювали середнє значення отриманих таким чином двадцяти коефіцієнтів, потім стандартне відхилення і заносили в таблиці. Температура в лабораторії протягом цих експериментів була приблизно 23°C.

Методика для визначення хітозапу в папері.

Кількість залишеного на паперових візрєцях хітозапу визначали за наступною методикою. Один грам сухого паперового візрєця зважували з точністю до 0,0001г. Потім різали візрєць на дрібні шматочки і занурювали в хімічний стакан 500мл з 250мл однопроцентної оцтової кислоти. Вміст стакану нагрівали до 55 - 60°C, перемішуючи протягом 60 хвилин. Потім хімічний стакан та його вміст охолоджували у холодильній камері до менш, ніж 30°C. Потім вміст стакану відфільтровували і фільтрат випаровували шляхом осушки в тарированій

посудині у вакуумній печі при температурі 130°C, а осад далі осушували в сушильці з примусовою вентиляцією при температурі 130°C протягом 30 хвилин. Посуд з осадом ставили у сушильну шафу для охолодження і потім зважували. Сліпий дослід проводили з 250мл оцтової кислоти без паперу згідно з вищевикладеною методикою.

Вага осаду обчислювалась наступним чином:

Вага осаду = вага (посудини + осад) - вага посудини - вага пробірки з 1% - ною оцтовою кислотою.

Процентний вміст хітозану визначали наступним шляхом:

%хітозану = (вага осаду / 1,37) / вага взірця. Коефіцієнт 1,37 використовується для обчислення різниці між хітозаном і ацетатом хітозану і означає співвідношення молекулярних ваг ацетату хітозану і хітозану.

ПРИКЛАД 1.

Для тестування фрикційності папір одержували за наступною методикою, використовуючи ручну дослідну листовідливну форму 20см x 20см. Кожна відливка була виготовлена з 85 вагових процентів пара-арамідного флокку з лінійною густиною 2,0дцтекс і довжиною приблизно 6,4мм та 15 вагових процентів мета-арамідного фібридного в'язучого компоненту. Пара-арамідний флок - це продукт із полі(р-фенилентерефталамід)ного волокна, який продається компанією E.I. дю Немурз енд Компані під торговою маркою KEVLAR® 49. Мета-арамідні фібриди були отримані із полі(мета-фениленізофталамід)у, як описано в патенті США №3,756,908, і за стандартом Кайаані FS100 Ньюмерикал Евередж має довжину 0,49мм та ступінь помелу 341мл. Крім того, до бумажної маси додавали різні кількості хітозану для виробництва паперу, вказанного в таблицях I та II. Напір, вказаний в таблиці I, виробляли, використовуючи хітозан з високого молекулярного вагою, а в таблиці II - з низькою. Компанія ДДВ Хітін Технолоджиз Л.П. поставляла високомолекулярний хітозан під торговою маркою VNS-618 у вигляді водного розчину хітозану у оцтовій кислоті у співвідношенні 1 : 1 вагових процентів, при в'язкості однопроцентного розчину - 11400мПа/сек при 25°C, характеристичній в'язкості приблизно 12,5дл/г та ступені деацетилювання - 85,7%. Компанія ДЦВ Хітін Технолоджиз Л.П. поставляла низькомолекулярний хітозан під торговою маркою VNS-589 у вигляді водного розчину хітозану у оцтовій кислоті у співвідношенні 3 : 3 вагових процентів, при однопроцентній в'язкості - 14мПа/сек при 25°C та ступені деацетилювання - 78,9%.

Для одержання одного листа у Англійський Аппарат для Одержання Пульпи (ААОП) заливали 1000мл води і додавали 0,4389 грам вищезгаданих поліметафениленізофталамідних фібридів (MPDI) на сухій основі для отримання 0,3% водної суспензії. До цієї суспензії додавали 2,4871г поліпарафенилентерефталамідного флокку на сухій основі довжиною 6мм та діаметром 12 мікрон, змішуючи з відповідною кількістю хітозану. Потім в ААОП ще раз доливали 1000мл води. Дисперговану масу старанно перемішували протягом 5 хвилин. Листовідливну форму наповнювали водою у обсязі 8000мл, а потім дисперговою масою. Листовідливну форму піддавали вакууму для вилучення води та утворення листа. Кожний лист виймали з форми, промокали та висувували при температурі 190°C. Потім листи пресували в плоскому пресі при температурі 446°C та тиску 285кН протягом однієї хвилини. Потім виконували вимірювання ваги та товщини основи кожного листа і використовували листи для подальшого тестування фрикційності, як показано нижче.

Таблиця I						
% хітозану добавленого	% хітозану в папері	Вага основи (г/м ²)*	Густина (г/см ³)	Коефіцієнт фрикційності		
				середнє значення	стандартне відхилення	
0	0	67,5	0,305	0,164		0,002
1	0,71	69,2	0,306	0,165		0,002
2	1,38	68,2	0,286	0,167		0,002
4	2,00	69,2	0,301	0,172		0,002
6	3,01	72,9	0,315	0,178		0,002

Таблиця II						
% хітозану добавленого	% хітозану в папері	Вага основи (г/м ²)*	Густина (г/см ³)	Коефіцієнт фрикційності		
				середнє значення	стандартне відхилення	
0*	0	65,1	0,262	0,165		0,002
1	1,21	66,1	0,260	0,174		0,002
2	1,73	66,8	0,254	0,172		0,002
4	1,73	66,1	0,266	0,173		0,004
6**	2,52	66,8	0,263	0,173		0,003
* для цього паперу було знято тільки десять показань фрикційності						
** для цього паперу було знято тільки п'ятнадцять показань фрикційності						

Приклади 2, 3 та 4, наведені нижче, показують вплив на міцність паперу пульпи, покритої різним шаром хітозану у фрикційному папері з різною кількістю пульпи.

Для отримання одного листа паперу пульпу із PPD-T і 0,393г бавовняної целюлози (закуплено від Альфа Целюлоз Корпорейшн) на сухій основі додавали у приблизно 1500мл води і змішували у Англійському Апараті для Отримання Пульпи (ААОП) протягом 5 хвилин. PPD-T пульпа мала середньо зважену довжину приблизно 0,61мм по стандарту довжин Кайаані FS-200, та середньоарифметичну довжину приблизно 0,18мм та середньозважену довжину по вазі приблизно 1,48мм. З метою визначення переважної середньої довжини за способом згідно з цим винаходом використовували середньозважене значення довжини. Покриту хітозаном

пульпу отримували шляхом додавання необхідної кількості однопроцентного водного розчину хітозану у однопроцентній оцтовій кислоті у пульпу, дисперговану у воді в апараті ААОП і потім нейтралізовану до рН вище 8,0. Використаний тут хітозан - це той же самий хітозан з високою молекулярною вагою (VNS618), що і в першому прикладі. Кількість хітозану розраховували, виходячи із вагового проценту пульпи на сухій основі. Додавали відповідну кількість активованого вуглецю та діатомиту в залежності від вагового проценту сухої основи паперу і перемішували протягом 5 хвилин. На цьому етапі рН суміші для всіх видів паперу було 9 - 10. При перемішуванні у суміш додавали 0,098г нітрилу латексу та для осідання латексу на інгредієнти паперової маси додавали 11г 6%-ного водного розчину квасців. В усіх випадках рН паперової маси був між 5 і 6. Потім додавали добавку для утримання катіонів Bubond 65 (закуплену від Бакман Лабораториз) у вигляді 0,44%-ного розчину. Паперову масу заливали у ручну листовідливну форму розміром приблизно 20 x 20см², заповнену водою у кількості 8000мл. Потім форму піддавали вакууму для вилучення води і утворення листа паперу. Кожний лист виймали із форми, промокали та пресували валковим пресом і осушували при температурі приблизно 120°C. Проводили вимірювання ваги та товщини основи кожного листа паперу, а міцність на розтягування виміряли тестером розтягування Інстрона при каліброваній довжині приблизно 5см та ширині стрічки приблизно 2,5см.

ПРИКЛАД 2.

Папір із 45%-ним вмістом пульпи

Інгредієнт	Вміст сухої основи	
	%	г
Пульпа	45	4,16
Активоване вугілля	35	3,435
Діатомит	15	1,472
Бавовняна целюлоза	4	0,393
Нітрил латекс	1	0,098

% хітозану в пульпі	Вага основи(г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
0	219	0,778	0,282	6,75	23,96
2	235	0,882	0,266	8,72	32,72
4	218	0,778	0,280	11,74	41,94
6	230	0,896	0,257	9,98	38,92

ПРИКЛАД 3.

Папір із 33%-ним вмістом пульпи

Інгредієнт	Вміст сухої основи	
	%	г
Пульпа	33	3,238
Активоване вугілля	47	4,612
Діатомит	14	1,472
Бавовняна целюлоза	4	0,392
Нітрил латекс	1	0,098

% хітозану в пульпі	Вага основи(г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
0	218	0,746	0,292	4,50	15,39
2	209	0,746	0,279	6,75	24,21
4	219	0,755	0,290	6,82	23,50
6	222	0,819	0,272	6,96	25,60

ПРИКЛАД 4.

Папір із 20%-ним вмістом пульпи

Інгредієнт	Вміст сухої основи	
	%	г
Пульпа	20	1,963
Активоване вугілля	60	5,888
Діатомит	15	1,472
Бавовняна целюлоза	4	0,393
Нітрил латекс	1	0,098

% хітозану в пульпі	Вага основи(г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
0	210	0,636	0,330	3,52	10,64
2	205	0,645	0,318	3,80	11,93

4	188	0,596	0,316	4,92	15,60
6	202	0,641	0,316	5,41	17,15

ПРИКЛАД 5.

Для отримання кожного листа пульпа PPD-T, яку використовували у попередніх прикладах, та 0,88г бавовняної целюлози додавали приблизно у 1500мл води, перемішували протягом 5 хвилин у мішалці Варинг Блендор і потім переливали у ААВП. Покриті хітозаном пульпи отримували шляхом додавання у посудину необхідної кількості хітозану у вигляді однопроцентного розчину у однопроцентній оцтовій кислоті у воду для дисперсії пульпи та її наступної нейтралізації дисперсії до рН приблизно 10 або вище. Використаний у цьому прикладі хітозан був той же хітозан з високою молекулярною вагою (VNS618), що і в попередньому прикладі 1. Кількість хітозану розраховували, виходячи із ваги пульпи на сухій основі. Додавали кількість активованого вугілля та діатомиту, відповідну до ваги сухого паперу, та перемішували протягом 5 хвилин. При перемішуванні у суміш додавали 0,44г нітрилу латексу та для осідання латексу на інгредієнти маси у воду додавали 25г 5%-ного водного розчину квасців. Потім додавали приблизно 25г добавки для утримання катіонів Bubond 65 у вигляді 25%-ного розчину. Отриману масу заливали у ручну листовідливну форму розміром приблизно 30 x 30см², в яку заливали приблизно 34 літри води, а потім паперову масу. Форму піддавали вакууму для вилучення води та утворення листа. Кожний лист виймали з форми, промокали та пресували валковим пресом та осушували при температурі приблизно 120°C. Проводили вимірювання товщини кожного листа паперу, а міцність на розтягання виміряли тестером розтягання Інстрона при каліброваній довжині приблизно 12,7см при ширині стрічки приблизно 2,5см. Проводили контрольну перевірку за тою ж методикою тільки без хітозану.

Інгредієнт	Вміст сухої основи	
	%	г
Пульпа	33	7,28
Активоване вугілля	46	10,14
Діатомит	15	3,31
Бавовняна целюлоза	4	0,88
Нітрин латекс	2	0,44

% хітозану в пульпі	Товщина (мм)	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. на розтяг. /міц. на розтяг. при 0%
0%	0,761	3,02	1
0,1	0,696	4,08	1,35
0,5	0,759	7,31	2,42
1,0	0,716	7,45	2,47
5,0	0,756	7,52	2,49

ПРИКЛАД 6.

Вид паперу в цьому прикладі отримували аналогічно прикладу 5, тільки застосована тут пульпа довша і має ступінь помелу згідно зі стандартом Канади 629мл і площу поверхні 4,36м²/г із 10%-ним залишком (осадам) на 14 сітці Кларка. Пульпа має середньо зважену довжину приблизно 1,03мм за стандартом довжин Кайаані FS-200, середньо арифметичне довжини приблизно 0,20мм та середньо зважену довжину по вазі приблизно 2,63мм.

Папір із 33%-ним вмістом пульпи

% хітозану в пульпі	Вага основи (г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
0	201	0,691	0,291	3,52	12,10
0,1	207	0,728	0,285	5,89	20,68
0,5	174	0,627	0,277	6,27	22,60
1,0	193	0,717	0,268	5,23	19,47

ПРИКЛАД 7.

Види паперу, отриманого в цьому прикладі, мають ту ж саму композицію, як і в прикладі 5 з тої ж пульпи, але з добавкою до паперу 0,45% латексу; крім того, у двох випадках хітозан додавали безпосередньо у паперову масу, без попереднього покриття ним пульпи перш, ніж додати її у паперову масу. Результати показали, що в цих випадках папір, отриманий з пульпи, покритої хітозаном до початку процесу одержання паперу, має більшу міцність.

% хітозану в пульпі	Вага основи (г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
0	206	0,648	0,318	5,76	18,14
2% пульпи, добавленої до папер, маси	229	0,841	0,272	4,88	17,93
3% пульпи, добавленої до папер, маси	226	0,742	0,304	8,43	27,69
1,5% у вологій пульпі	225	0,845	0,265	6,76	25,45

ПРИКЛАД 8.

Папір у цьому прикладі отримували подібно до прикладу 5, додатково включаючи композицію, вказану нижче. Крім того, молекулярні ваги хітозану за показниками в'язкості однопроцентного розчину в однопроцентній оцтовій кислоті були різні. 5700 одиниць хітозану було закуплено від Компанії ДСВ Хітин Технолоджіз Л.П. у вигляді розчину лактату з позначенням RNS-049 з характеристичною в'язкістю 9,5дл/г.

Інгредієнт	Вміст сухої основи	
	%	г
Пульпа	33	3,238
Активоване вугілля	47	4,612
Діатомит	15	1,472
Бавовняна целюлоза	4	0,392
Нітрил латекс	1	0,098

% хітозану в пульпі	Вага основи (г/м ²)	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт./густина
Відсутній	222	0,752	0,297	4,29	14,44
11,400	244	0,838	0,296	6,89	23,28
сантіпуаз (85,7% DEA) VNS-618					
5700	240	0,863	0,277	6,05	21,83
сантіпуаз (83,2% DEA) RNS-049					
5700	244	0,813	0,303	6,47	21,35
сантіпуаз (83,2% DEA) RNS-049					

ПРИКЛАД 9.

Цей приклад показує переваги використання волокон, вкритих хітозаном, згідно з цим винаходом, порівняно з волокнами, просто змішаними з хітозаном. В цьому прикладі 7,28г пульпи диспергували у 1500мл води, куди потім додавали необхідну кількість хітозану у вигляді 1%-ного водного розчину в однопроцентній оцтовій кислоті. В одному вказаному нижче випадку дисперсію пульпи нейтралізували до рН приблизно 8 для осідання хітозану, воду випаровували з неї для відбору сухої вкритої хітозаном пульпи.

В інших випадках, наведених нижче, воду випаровували з дисперсії пульпи та ненеутралізований хітозан для отримання сухої суміші пульпи і хітозану.

Папір виробляли за методикою, описаною в прикладі 5, з використанням цих компонентів пульпи і хітозану, і результати занесли в таблицю нижче:

% хітозану в пульпі	Товщина (мм)	Густина	Міцність на розтяг. (кг/см ²)	Міц. розт. /густина
2%нейтралі-зовано до рН 8 потім осушено	0,927	0,351	7,49	21,35
1% осушено	0,953	0,335	5,80	17,31
2% осушено	0,940	0,356	5,38	15,11
3% осушено	0,978	0,347	5,86	16,90

Формула винаходу

- Арамідні волокна, що мають покриття, які відрізняються тим, що як покриття використано хітозан у кількості від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідних волокон, довжина арамідних волокон становить від 0,15 до 10 міліметрів, площа поверхні - від 0,5 до 20 квадратних метрів на грам.
- Арамідні волокна за п. 1, які відрізняються тим, що як арамідні волокна використано арамідний флок.
- Арамідні волокна за п. 1, які відрізняються тим, що як арамідні волокна використано арамідну пульпу.
- Фрикційний папір, що містить арамідні волокна, в'язучі компоненти та наповнювачі, який відрізняється тим, що папір містить від 5 до 95 вагових процентів арамідного волокна та від 10 до 80 вагових процентів неорганічного наповнювача і в якому арамідне волокно має покриття хітозану у кількості від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідного волокна.
- Фрикційний папір за п. 4, який відрізняється тим, що середнє значення коефіцієнта фрикційності паперу становить від 0,164 до 0,178.
- Спосіб одержання арамідної пульпи, що включає диспергування, який відрізняється тим, що спочатку диспергують арамідні волокна у водному розчині хітозану з рН від 2,5 до 4,5 при концентрації від 1 до 10 в залежності від ваги арамідних волокон, змінюють рН дисперсії в межах від 6,5 до 11 для можливості осідання і покриття хітозаном диспергованих арамідних волокон та вилучають воду з покритих хітозаном волокон.
- Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що як арамідні волокна використовують арамідну пульпу.
- Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що спочатку розчинюють хітозан для отримання водного розчину хітозану, а потім диспергують в ньому арамідні волокна.
- Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що спочатку арамідні волокна диспергують для отримання дисперсії арамідних волокон, а потім розчинюють в ній хітозан.
- Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що в'язкість 1 %-ного розчину хітозану у 1 %-ній оцтовій

кислоті становить 10-22,000 мПа/сек.

11. Спосіб за п.6, який відрізняється тим, що як арамідні волокна використовують арамідний флок, який після диспергування арамідних волокон та перед змінюванням рН дисперсії подрібнюють для отримання пульпи.

12. Спосіб одержання фрикційного паперу, який включає отримання паперової маси, що містить арамідні волокна, заливання отриманої маси на папероутворювальну сітку для вилучення води та осушування її, який відрізняється тим, що отримують водну паперову масу, яка містить від 5 до 95 % арамідних волокон в залежності від загальної ваги фрикційного паперу, причому волокна мають довжину від 0,15 мм до 10 мм та покриття хітозану у кількості від 1 до 10 вагових процентів в залежності від ваги волокон.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що паперову масу отримують шляхом диспергування арамідних волокон у водному розчині хітозану рН від 2,5 до 4,5 при концентрації від 1 до 10 процентів в залежності від ваги арамідних волокон, та змінювання рН води до значень в межах від 6,5 до 11.

14. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що рН паперової маси змінюють до значень в межах від 6,5 до 11 після отримання паперової маси та перед її заливанням на папероутворювальну сітку.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 7, 15.07.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.