



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64657

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus 10.10.1983
Patent- och registerstyrelsen

(51) Kv.kl. 3 Int.Cl. 3 D 01 F 2/02 // C 08 L 1/02

(21) Patentihakemus — Patentsökning	782170
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.07.78
(23) Alkupaivä — Giltighetsdag	05.07.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.01.79
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.07.77
USA(US) 819082	

- (71) Akzona Incorporated, P.O. Box 2930, Asheville, North Carolina 28802, USA(US)
- (72) Clarence Curtis McCorsley, III, Asheville, North Carolina, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä muovattujen tuotteiden valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av formade produkter

Keksinnön kohteena on menetelmä muovattujen tuotteiden, varsinkin filamenttien ja filmien, valmistamiseksi selluloosasta, jolloin selluloosa saatetaan liuokseen kuumentamalla tertiäärissä amiinioksidissa ja saatu liuos suulakepuristetaan.

Keksinnölle on tunnusomaista, että selluloosa saatetaan liuokseen suoraan suulakepuristimessa ja muodostunut liuos sen jälkeen suulakepuristetaan siitä.

Menetelmä selluloosan liuottamiseksi tertiääriseen amiinioksidisiin on tunnettu US-patentista n:o 2 179 181. Tunnetun menetelmän mukaan liuotettiin 7 - 10 paino-% selluloosaa 93 - 90-paino-%:iseen tertiääriseen amiinioksidisiin viskoosiksi nesteeksi, josta selluloosa voidaan saostaa kaatamalla tai kehräämällä nesteeseen, alkoholiin tai laimeaan happoon. Tunnetussa menetelmässä sopivat tertiääriset amiinioksidit sisältävät 14 tai vähemmän hiiliatomeja ja tällaisina voi olla trialkyyliamiini tai alkyylisykloalifaattinen, tertiäärinen amiini. Muodostuneen liuoksen

haittana on pieni kiintoainepitoisuus ja suuri viskositeetti.

Toinen menetelmä selluloosan liuottamiseksi tertiääriseen amiinoksidiin on esitetty US-patentissa n:o 3 447 939. Liuottimena käytetään syklistä mono(N-metyyliamiini-N-oksidia), kuten N-metyylimorfoliini-N-oksidia. Muodostunutta liuosta voidaan käyttää liuottamaan aineksen pintaa liimapäällysteen muodostamiseksi tai se voidaan valaa kalvoksi. Liuoksilla on lähes samat haitat kuin US-patentista n:o 2 179 818 tunnetun menetelmän mukaan valmistetuilla liuoksilla, sillä niidenkin kiintoainepitoisuus on pieni ja viskositeetti suuri.

US-patentissa n:o 3 508 941 esitetyn menetelmän mukaan liuotetaan kaksi tai useampi erilainen polymeeri syklisteen mono(N-metyyliamiini-N-oksidi)-yhdisteeseen ja saostetaan yhdessä saattunnaiskapolymeeriksi. Liuokseen voidaan lisätä laimenninta, kuten dimetyylisulfoksidia, N-metyylipyrrolidonia tai sulfolaania vähentämään sen viskositeettia. Liuokset voidaan valaa kalvoiksi tai muotoilla filamenteiksi. Kuten patentin esimerkeistä käy ilmi, voidaan valmistaa vain vähän kiintoaineita sisältäviä liuoksia selluloosan ollessa yhtenä liuoksen valmistuksessa käytetyistä yhdisteistä.

Keksintö ilmenee seuraavasta kuvauksesta, jossa viitataan oheen liitettyihin kuviin, joista kuva 1 kuvaa kaavamaisesti laitteen erästä toteuttamismuotoa, jota voidaan käyttää keksinnön toteuttamisessa.

Kuva 2 esittää menetelmässä käytetyn suulakepuristimen muunnosta, jolloin syöte voi olla lietteen muodossa ja haihtuvat ei-liuokset voidaan poistaa selluloosa-amidiinioksidi-vesiseoksesta ennen kehruta tai suulakepuristusta.

Yleisesti ottaen yllä olevat ja muut keksinnön mukaiset kohteet toteutetaan menetelmän avulla, jossa selluloosan amiinioksidissa olevan liuoksen hienoksi jauhettu kiinteä esiaste panostetaan suulakepuristuslaitteeseen, kuumennetaan lämpötilaan, jossa amiinioksidi liuottaa selluloosan suulakepuristettavaksi liuokseksi, ja muodostunut liuos suulakepuristetaan suulakkeen läpi lähes tasalaatuisen koostumuksen omaavaksi suulakepuristeeksi. Absorboitunutta amiinioksidiliuotinta sisältävä selluloosa voidaan jauhaa hienoksi, mikäli se ei ole jo hiukkasmuodossa ja panostaa suulake-

puristimen sylinteriin, jossa se kuumennetaan selluloosan liuotuslämpötilaan. Sitten muodostunut tahna suulakepuristetaan.

Keksinnön toteuttamisessa käytettävä raaka-aine voidaan valmistaa menetelmän avulla, jossa saadaan kiinteä, selluloosan liuottamiseen riittävän määrän amiinioksidia sisältävä selluloosa-tuote yksinkertaisesti kuumentamalla tuotetta. Selluloosakuituja voidaan turvottaa lisäämällä amiinioksidiin selluloosan ei-liuottin, jolloin voidaan valmistaa suuremman kiintoainepitoisuuden omaavia liuoksia kuin käsitellyissä alan aikaisemmissä menetelmissä. Ei-liuottimenä voi olla vesi tai veden ja selluloosan orgaanisen, veteen sekoittuvan ei-liuottimen seos.

Sopiva menetelmä amiinioksidia ja vettä sisältävän selluloosan valmistamiseksi, joka voidaan muuttaa tämän keksinnön mukaisten kalvojen ja filamenttien valmistukseen sopivaksi tahnaksi, on julkistettu patenttihakemuksessa sarjanumero 819 080, julkistaneet McCorsley ja Vargas samalla päivämäärällä kuin tämä patenttihakemus (valtuutetun asiamiehen merkinnällä EC14015). Tämä patenttijulkaisu on liitetty tähän viitteenä. Tässä patenttihakemuksessa julkistetun menetelmän mukaan sekoitetaan selluloosaa ja nestemäisen amiinioksidin ja veden seosta sekä selluloosan nestemäistä, sekoitettavaa orgaanista ei-liuotinta sellaisissa suhteissa ja sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, että selluloosa tuskin lainkaan liukenee amiinioksidiin. Muodostunutta suspensiota kyllästetään tässä lämpötilassa, kunnes selluloosa absorboi sellaisen määrän amiinioksidia, että se myöhemmin kuumennettaessa liuottaa selluloosan. Ei-liuotin tai ei-liuottimen ja amiinioksidin seos turvottaa selluloosakuituja edistään siten amiinioksidin absorptiota ja tehden mahdolliseksi tuotteen valmistamisen, joka lämmön avulla voidaan muuttaa liuokseksi, joka sisältää enemmän kiintoainetta kuin alan aikaisemman menetelmän avulla valmistettu liuos. Käytetty orgaaninen ei-liuotin on poistettava täysin ja veden määrä on vähennettävä n. yhteen mooliin tai vähempään amiinioksidimoolia kohti. Mainitun patenttihakemuksen mukaan tämä tapahtuu päättämällä sekoitus vakuuissa ja kuivaamalla.

Parhaat tulokset saavutetaan, kun kuivatettu tuote sisältää n. 10 - n. 40 paino-% selluloosaa, 0 - 20 paino-% vettä ja n. 90 - 50 paino-% amiinioksidia. Muodostunut kiintoaine voidaan hienon-

taa esim. jauhamalla tai silppuamalla pieniksi kappaleiksi tai hakkeeksi, jotka säilötään välitöntä tai myöhempää käsiteltävänä olevan keksinnön mukaista muuttamista varten liuokseksi.

Nyt kiintotuote voidaan syöttää suulakepuristimeen ja kuumentaa selluloosan liuottamiseksi amiinioksidi-vesiseokseen. Sitteen muodostunut liuos suulakepuristetaan. Suulakepuristimen sylinterin suositeltava lämpötila selluloosan liuottamiseksi on n. 90 - n. 140°C. Käytetään suulakepuristimen sopivaa kierukanopeutta. Muodostunut tahna suulakepuristetaan tai kehrätään kalvoksi tai langaksi saostamalla liuottimesta. Saostaminen voi tapahtua esim. deaktivoimalla amiinioksidiliuotin saattamalla suulakepuristettu saka kosketukseen ei-liuottimen, esim. veden kanssa.

Sen sijaan, että syötetään selluloosa-amiinioksidi-vesiliuoksen kiinteää esiastetta suulakepuristimeen, kuten yllä mainitussa oheispatenttihakemuksessa, voidaan amiinioksidiliuotin ja sekoittuva ei-liuotin lisätä suoraan suulakepuristimeen, jossa sekoitus tapahtuu paineessa ja lämmössä. Sekoittuvana ei-liuottimena voi olla vesi tai veden ja selluloosan orgaanisen, amiinioksidisiin ja veteen sekoittuvan ei-liuottimen seos. Amiinioksidi - ei-liuottin-systeemin turvotettua selluloosan, orgaaninen ei-liuotin ja osa vedestä poistetaan vakuuissa suulakepuristimen tuuletusaukon kautta, kunnen jäljelle jää vain vesimäärä, joka on välttämätön selluloosan liukenemiseksi kuumennettaessa seosta kohotetussa lämpötilassa ja paineessa.

Suulakepuristinta ei tarvitse tuulettaa, jos selluloosan ja amiinioksidi-veden tarkat määrät syötetään suoraan suulakepuristimeen.

Voidaan käyttää jokaista sopivaa tertiääristä amiinioksidia, joka sopii yhteen veden ja selluloosaa liuottamattoman orgaanisen nesteen kanssa, esim. yllä mainituissa patenteissa julkistettuja. Suositeltavat tertiääriset amiinioksidit ovat kuitenkin sykliset mono(N-metyyliamiini-N-oksidi)-yhdisteet, kuten N-metyylimorfoliini-N-oksidi, N-metyylipiperidiini-N-oksidi, N-metyylipyrrolidoni-oksidi, dimetyylisykloheksyyliamiinioksidi jne.

Voidaan käyttää selluloosan jokaista sopivaa aproottista, orgaanista nestemäistä ei-liuotinta, joka sekoittuu veteen ja joka

ei reagoi amiinioksidin kanssa, esim. alkoholia, kuten metyylialkoholia, n-propyylialkoholia, isopropyylialkoholia ja butanolia, toluenia, ksyleeniä, dimetyylisulfoksidia, dimetyyliformamidia jne.

Kehrättyä filamenttia voidaan jäähdyttää ilmalla, filamentin pintaa kostutetaan vedellä viereisiin filamentteihin tarttumisen vähentämiseksi ja syötetään syöttötelan kautta vetokelalle. Tuotetta voidaan pestä kelalla ja kuivata vyyhtinä tai se voidaan katkoa tapulipätkiksi ja puhdistaa amiinioksidin poistamiseksi täysin.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat ja prosenttiarvot ovat painon mukaan, jollei muuta ilmoiteta.

Esimerkki 1

Sekoitettiin n. 1 070 g N-metyylimorfoliinioksidia, joka sisälsi n. 25,27 % vettä, ja n. 200 ml isopropyylialkoholia ja kuumennettiin 80°C:seen. Muodostuneeseen seokseen lisättiin n. 200 g hienonnettua puumassaa ja muodostunutta suspensiota kyllästettiin kunnes puumassa turposi. Lisättiin n. 400 ml isopropyylialkoholia ja 10 minuutin kuluttua isopropyylialkoholi ja osa vedestä poistettiin vakuuissa 60°C:ssa ja paineessa 686 mm Hg. Selluloosa-amiinioksidituotteen vesipitoisuus oli 6 %.

Viitaten kuvaan 1 muodostunut amiinioksidia ja vettä sisältävä selluloosahaketuote asetettiin suulakepuristimen 11 syöttösuppiloon 10. Suulakepuristimen ainoan kierukan kierrosluku oli 20 kierr./min ja suulakepuristinsylinterin paine n. 140 - 210 kp/cm². Lämpötila suulakepuristimen syöttösuppilon päässä oli n. 80°C ja kohosi vyöhykkeiden 90°C ja 100°C kautta lämpötilaan 120°C annoste-
luosassa 12 lähellä sylinterin poistopäätä. Tarvittava lämpö voidaan lisätä tavanomaisin keinoin esim. suulakepuristinsylinteriä ympäröivillä sähkövastuslangoilla tai sopivalla kuumen veden kierätysvaipalla. Selluloosa liukeni amiinioksidiin ja veteen ja muodostui liuos, joka puristettiin suulakkeen 13 tai kehruurauhasten läpi.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaan valmistettua selluloosahaketta asetettiin suulakepuristimen 11 syöttösuppiloon 10 ja suulakepuristettiin kierukan kierrosluvulla n. 20 kierr./min. Syöttösuppilon 10 suula-

kepuristinsylinterin lämpötila oli noin 100°C ja kohotettiin 110°C :seen ja sylinterin loppuosa pidettiin tässä lämpötilassa. Selluloosa liukeni suulakepuristimessa amiinioksidisi-vesiseokseen ja muodostunut tahna puristettiin suulakkeen läpi.

Keksinnön toteutuksessa käytettävä amiinioksidi voidaan valmistaa hapettamalla amiinia US-patentissa n:o 3 333 000 tai US-patentissa n:o 3 447 939 kuvatulla tavalla tai muun sopivan menetelmän avulla. Mukavuussyistä amiinioksidia on tässä kutsuttu yksinkertaisesti "amiinioksidiksi", mutta on selvää, että amiinioksidi on aina tertiäärinen amiinioksidi.

Esimerkki 3

Hakelisäyksen asemesta suulakepuristimeen, kuten esimerkissä 1 lietettä, jossa oli samat määrät kuin esimerkissä 1 samaa amiinioksidia, vettä, isopropyylialkoholia ja ei-liuotinta, lisättiin kuvan 1 tapaiseen suulakepuristimeen, jossa oli lisäksi sopivat syöttöputken sekoitusiipi ja poistotuuletusaukko. Viitaten kuvaan 2 kuvan 1 suulakepuristinta muutettiin siten, että syöttösuppilo 10 varustettiin tuloputkella eli johdolla 14 syöttämään nestettä tai lietettä syöttösuppiloon 10. Mukana on myös sekoitusiipi sekoittamaan lisättyjä aineksia tai ylläpitämään lietetilaa. Suulakepuristinsylinteri 12 kuumennettiin n. 100°C ja sekoitusta jatkettiin suulakepuristimessa, kunnes amiinioksidi-vesi-isopropyylialkoholisysteemi oli turvottanut selluloosan. Kun isopropyylialkoholi ja veden ylimäärä oli poistettu, selluloosa oli täysin liuennut amiinioksidiin ja veteen lämmön, paineen ja suulakepuristimessa tapahtuvan leikkuun yhteisvaikutuksesta. Isopropanolin ja veden ylimäärän poistamiseksi muodostuneesta liuoksesta tuuletusaukon 15 kautta imettiin vakuumi. Muodostunut tahna suulakepuristettiin sitten kehrurauhasen tai suulakkeen 13 läpi.

Joskin keksintöä on selvyiden vuoksi kuvattu yksityiskohdaisesti, on selvää, että tämä tapahtuu pelkästään tässä tarkoituksessa ja että asiantuntijat voivat muunnella sitä poikkeamatta keksinnön hengestä ja patenttisuojapiiristä lukuun ottamatta patenttivaatimusten asettamia rajoituksia.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä muovattujen tuotteiden, varsinkin filamenttien ja kalvojen, valmistamiseksi selluloosasta, jolloin selluloosa saatetaan liuokseen kuumentamalla tertiäärissä amiinioksidissa ja saatu liuos suulakepuristetaan, t u n n e t t u siitä, että selluloosa saatetaan liuokseen suoraan suulakepuristimessa ja muodostunut liuos sen jälkeen suulakepuristetaan siitä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tertiäärinen amiinioksidi, jossa selluloosa saatetaan liuokseen, lisäksi sisältää amiinioksidin kanssa sekoitettavaa laimenninta, joka on ei-liuottavaa selluloosaan nähden.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosaan nähden ei-liuottava laimennin on vesi tai veden sekä orgaanisen, veden ja amiinioksidin kanssa sekoituvan, selluloosaan nähden ei-liuottavan laimentimen seos.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosa, ennen kuin se saatetaan liuokseen suulakepuristimessa, impregnoidaan tertiäärillä amiinioksidilla ja vedellä.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosa, joka saatetaan liuokseen suulakepuristimessa, on kiinteä liuos selluloosasta liuotínseoksessa, joka koostuu tertiäärisestä amiinioksidista ja selluloosaan nähden ei-liuottavasta laimentimesta.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosa ja tertiäärinen amiinioksidi lisätään suoraan suulakepuristimeen.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosan saattaminen liuokseen suulakepuristimessa suoritetaan antamalla lisäksi paino- ja leikkausvoimien vaikuttaa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av formade produkter, i synnerhet filament och filmer, av cellulosa, varvid cellulosan bringas i lösning genom upphettning i en tertiär aminoxid och den erhållna lösningen strängsprutas, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosan bringas i lösning direkt i strängsprutmaskinen och den bildade lösningen strängsprutas därefter från denna.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den tertiära aminoxid vari cellulosan bringas i lösning, ytterligare innehåller ett utspädningsmedel, vilket är blandbart med aminoxiden och icke-upplösande med hänseende till cellulosa.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det med hänseende till cellulosa icke-upplösande utspädningsmedlet utgörs av vatten eller en blandning av vatten samt ett organiskt, med vatten och aminoxiden blandbart, med hänseende till cellulosa icke-upplösande utspädningsmedel.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosa, innan den bringas i lösning i strängsprutmaskinen impregneras med en tertiär aminoxid och vatten.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosa, vilken bringas i lösning i strängsprutmaskinen, utgörs av en fast lösning av cellulosa och en lösningsmedelblandning bestående av en tertiär aminoxid och ett med hänseende till cellulosa icke-upplösande utspädningsmedel.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosa och den tertiära aminoxiden sätts direkt till strängsprutmaskinen.
7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att bringande av cellulosa i lösning i strängsprutmaskinen utförs genom att ytterligare låta tyngd- och skjuvkrafter inverka.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 179 181 (106-40), 3 447 956 (D 06 m 13/38), 3 447 939 (C 09 d 3/04), 3 508 941 (C 08 b 23/00), 3 647 493 (C 08 b 27/48).

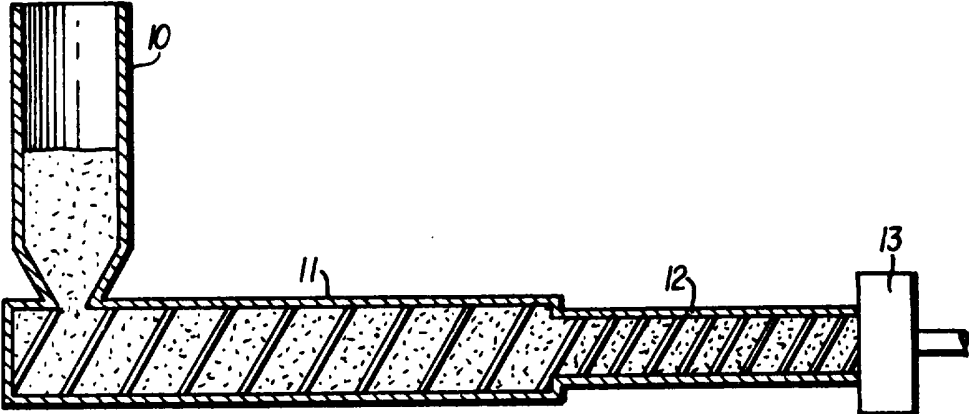


FIG. 1

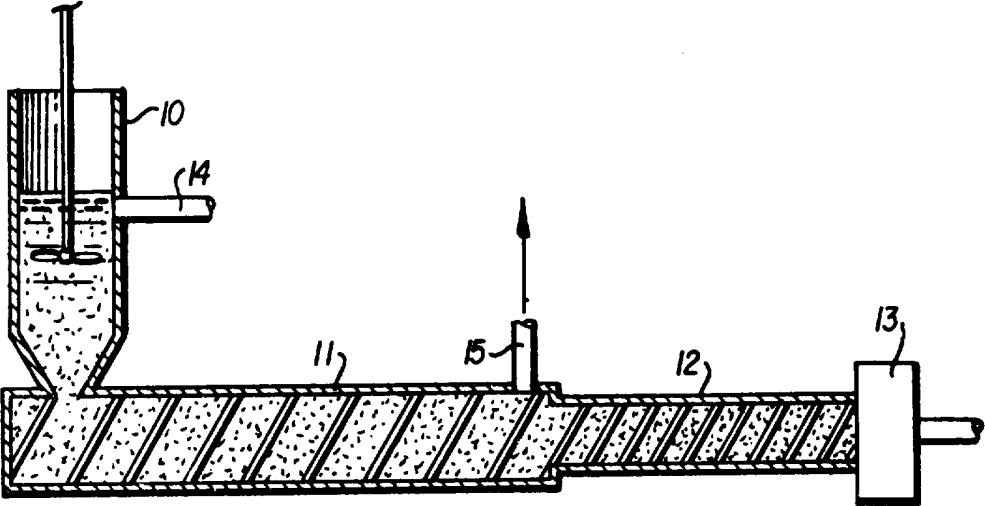


FIG. 2