

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763064 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763064

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.10.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.10.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 04.05.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

03.11.1975 LU 73706

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay & Cie, 33, Rue du Prince Albert, 1050 Bruxelles, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Voituren, Georges, Belgium, BELGIA, (BE)

2 • Pleska, J-P., Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä fibrilloituneiden rakenteiden muodostamiseksi synteettisestä hartsista

Förfarande för framställning av fibrillerade strukturer av syntetisk harts

Solvay & Cie, 33 rue du Prince Albert, B-1050 Brysseli, Belgia

fibrill. → kuitu
ympäry → oksastus
jue

nimitys!

Kuitumaisien

Menetelmä ~~fibrilloituneiden~~ rakenteiden muodostamiseksi synteettisistä hartsista
Förfarande för framställning av fibrillerade strukturer av syntetisk harts

Keksinnön kohteena on menetelmä, jonka avulla synteettisistä hartseista voidaan suoraan valmistaa fibrilloituneita rakenteita, jotka kykenevät sitoutumaan selluloosakuituihin, ja joista tämän ansiosta voidaan näiden rakenteiden ja selluloosamassojen seoksia käyttäen valmistaa sekapapereita, joilla on entistä paremmat ominaisuudet.

Tunnetaan nykyään eri menetelmiä fibrilloituneiden rakenteiden valmistamiseksi kehrättävistä synteettisistä kestonuoveista.

Eräs erikoisen edullinen menetelmä perustuu siihen, että sopivan aukon läpi äkkiä alennetaan liuottimen ja sulan polymeraatin muodostaman seoksen painetta, jolloin seos on sellaisissa lämpötila- ja paineolosuhteissa, että paineen aleneminen saattaa liuottimen välittömästi höyrystymään ja polymeraatin jähmettymään fibrilloituneena rakenteena, joka mahdollisesti esiintyy katkottuna. Tämä menetelmä on yksityiskohtaisesti selitetty erikoisesti 2.12.1969 päivätyssä suomalaisessa patentissa ~~no~~ ^{FI} 50148 ja suomalaisissa patenttihakemuksissa n:o 2.132/72 ja 2.133/72, päivätyt 31.7.1972, 739/74, päivätty 12.3.1974 ja 750029, päivätty 7.1.1975, kaikki hakijan nimissä. Eräänä vaihtoehtona voidaan sulan polymeraatin ja liuottimen seos korvata liuotinta sisältävän sulan polymeraatin vesiemulsiolla.

pat. julkaisu FI 57622

Näiden menetelmien mukaan valmistetut tuotteet esiintyvät joko jatkuvina fibrilloituneina rakenteina tai lyhyinä katkottuina rakenteina, ja niiden ominaisuudet on yksityiskohtaisesti esitetty edellä mainituissa asiakirjoissa.

Näiden menetelmien mukaan valmistettuja fibrilloituneita rakenteita käytetään mahdollisen katkomisen ja raffinoinnin jälkeen nykyään synteettisten paperien valmistukseen, vaikkakin niillä yleensä on kaksi päähaittaa.

Niinpä näiden rakenteiden suspendoiminen veteen paperin valmistamiseksi tavanomaista paperinvalmistustekniikkaa soveltaen on vaikeaa komponenttina olevan polymeraatin yleensä vettä hylkivän luonteen takia. Tämä puute voidaan osittain poistaa turvautumalla pinta-aktiivisten aineiden käyttöön, mutta nämä vahingoittavat usein valmistettujen papereiden laatua.

Valmistettaessa synteettisiä papereita näistä fibrilloituneista rakenteista, jotka on sekoitettu selluloosamassoihin havaitaan lisäksi että nämä rakenteet kemiallisen inerttisuutensa takia käyttäytyvät inerttisenä täyteaineenä eivätkä sitoudu selluloosakuituihin.

Näiden molempien komponenttien puuttuva affiniteetti johtaa sellaisten sekapapereiden valmistukseen, joiden ominaisuudet ja erikoisesti katkeamispi-tuus ovat huonommat kuin sellaisten papereiden, jotka on valmistettu yksinomaan selluloosamassoista.

Tämän haitan välttämiseksi on jo ehdotettu Toray Ind. Inc. nimissä 12.8.1971 jätetyssä japanilaisessa patenttihakemuksessa ^{JP} 48/27007, tällaisten fibrillien valmistusta saostamalla polypropyleenin seostyreenin ^{oksa-} ~~polypropyleenin~~ ^{polypropyleenin} liuosta. Tämän menetelmän avulla voidaan valmistaa fibrillejä, joilla voi olla tietty reaktiokyky selluloosakuituihin nähden. Tämän menetelmän toteut-taminen on kuitenkin vaikeaa ja monimutkaista, eikä sillä itse asiassa saavute-ta mitään merkityksellistä hyötyä.

Hakija on nyt keksinyt menetelmän, joka suoraan johtaa sellaisten fibrilloituneiden rakenteiden muodostumiseen, jotka ovat sangen reaktiokykyisiä selluloosakuituihin nähden ja jotka voidaan entistä helpommin suspendoida ve-teen.

Keksinnön kohteena on menetelmä fibrilloituneiden rakenteiden valmistami- seksi suoraan synteettisestä hartsista siten, että nämä rakenteet kykenevät sitoutumaan selluloosamassoihin, äkkialentamalla sopivan suuttimen läpi sulan polymeraatin ja liuottimen seoksen painetta, jonka seoksen paine- ja lämpötila-olosuhteet ovat sellaiset, että paineen äkkialentaminen johtaa liuottimen het-kelliseen höyrystymiseen ja polymeraatin jähmettymiseen fibrilloituneena ra-kenteena, jonka menetelmän mukaan seokseen, jonka painetta äkkiä alennetaan, lisätään vähintään yhtä polaarista monomeeria, joka kykenee ympäytyämään käytettyyn polymeraattiin ja aikaansaadaan ympäytyminen polymeraattiin ennen paineen äkkiä tapahtuvaa alentamista.

Hakija on todennut, että sulan polymeraatin ja liuottimen seos on paineen alentamishetkenä sellaisissa paine- ja lämpötilaolosuhteissa, jotka edistävät lisätyn yhden tai useamman monomeerin ympäpääntymistä.

Käytetyt polymeraatit voivat olla mielivaltaisia ja esimerkkinä, joka ei mitenkään ole täydellinen, mainittakoon polyolefiinit, polyamidit, polyesterit, polyuretaanit, polykarbonaatit, vinyylipolymeraatit ja akryylipolymeraatit sekä näiden polymeraattien seokset. Hakija käyttää kuitenkin edullisesti polyolefiineja, kuten suuren tai pienen tiheyden omaavaa polyetyleenä, polypropyleeniä, polystyreeniä, poly-4-metyylipenteeni-1:ä, syndiotaktista polybutadieeniä, polybutadieeni-1,4:ä, jne. Hakija käyttää sopivasti sellaisia polyolefiineja, jotka on valmistettu molekyylissään 2-6 hiiliatomia sisältävistä olefiineista. Erinomaisia tuloksia on saavutettu etyleenistä ja/tai propyleenistä johdetuilla polyolefiineilla.

Ympäpääntymismonomeerit ovat sopivasti sellaisia monomeereja, joissa on yksi kaksoissidos ja ryhmiä, jotka kykenevät reagoimaan selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa ja jotka ovat vaikeasti homopolymeeroitavissa.

Tätä varten hakija erikoisesti käyttää akryyli- ja metakryylimonomeereja, kuten alkyyli- tai glysidyyliakrylaatteja ja -metakrylaatteja, α -klooriakryylihappoa, jne. samoin kuin allyylimonomeereja ja tyydyttämättömiä polykarboksyylihappoja, kuten maleiini-, fumaari-, itakoni- ja itakoni- happeja, jne. samoin kuin niiden johdannaisia, esim. vastaavia happoanhydridejä.

Parhaat tulokset on saavutettu maleiinihappoanhydridillä.

Niiden polaaristen ympäpääntymisten monomeerien painomäärä, joita on läsnä seoksessa, johon äkkiä tapahtuva paineen aleneminen kohdistetaan, voi vaihdella rajoissa 0,1 - 50, ~~sooivasti~~ ^{sopivasti} 0,2 - 10 paino-% seoksessa olevien polymeraattien painosta.

Näiden monomeerien ympäpääntymisen ennen äkkiä tapahtuvaa paineen alenemista voidaan aikaansaada vapaiden radikaalien avulla, joita kehitetään esim. suuritehoisen säteilyn avulla.

Hakija aikaansaa kuitenkin tämän ympäpääntymisen edullisesti lisäämällä sulan polymeraatin ja liuottimen seokseen yhdistettä, joka kehittää vapaita radikaaleja.

Keksinnön puitteissa voidaan käyttää lukuisia erityyppisiä yhdisteitä, jotka kehittävät vapaita radikaaleja. Esimerkkeinä mainittakoon orgaaniset peroksidit, kuten ditert.butyyli-peroksidi, lauryyli-, bentsyyli-, asetyylisukloheksaanisulfonyli-peroksidi, peroksidikarbonaatit, kuten dietyyli- ja disetyyli-peroksidi-dikarbonaatit, peresterit, kuten tert.butyyli-perpivalaatti ja atso-bis-nitriilit, kuten atso-bis-2,4-dimetyylivaleronitiili, atso-bis-isobutyronitiili, jne. Sopivasti käytetään kuitenkin sellaisia yhdisteitä vapaiden radikaalien muodostamiseksi, joiden puoliintumisaika on noin 10 minuuttia 160°C:ssa.

Käytettävä katalysaattorimäärä voi vaihdella rajoissa 0,01 - 5, ^{edullisesti} ~~sopivasti~~ 0,05 - 1 paino-% seoksessa olevan yhden tai useamman polymeraatin painosta.

Ympäytymisaika, toisin sanoen se aikaväli, jonka kestäessä ympäysmono-meeri on läsnä sulan polymeraatin ja liuottimen seoksessa korotetun lämpötilan ja paineen vallitessa ennen paineen äkkialentamista, voi vaihdella rajoissa 10 sekuntia - 120 minuuttia, ^{edullisesti} ~~sopivasti~~ 30 sek - 12 min. 120 min. pitemmät ajat voivat myös tulla kysymykseen.

Mitä liuottimen valintaan ja paineenalennusolosuhteisiin tulee, viitataan edellä mainittuihin patentteihin ja patenttihakemuksiin. Sama koskee paineenalennusaukkojen ominaisuuksia ja niitä keinoja, joita voidaan käyttää fibrilloituneiden rakenteiden saamiseksi lyhyinä erillisinä fibrilleinä. On lisäksi muistettava, että keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan liuotin korvata kokonaan tai osittain vedellä. Käsitellä "liuotin" on täten ymmärrettävä laajassa merkityksessään siten, että siihen sisältyy myös vesi.

Riippuen valitusta liuottimesta voidaan ympäytyminen toteuttaa joko kokonaan liuoksessa kun seoksen kaikki komponentit ovat siinä liuenneina paineenalennusolosuhteissa, tai kaksifaasisessa järjestelmässä siinä tapauksessa, että yksi tai useampi ympäysmonomeeri ei liukene tähän liuottimeen vaan on dispergoitu siihen emulsiona. Hakija käyttää edullisesti kaksifaasisista järjestelmää, koska tämän ansiosta voidaan vähentää yhden tai useamman ympäysmonomeerin homopolymeroitumisvaaraa edellyttäen, että kehitetyt vapaat radikaalit ainoastaan vaikuttavat monomeerin ja polymeraattiliuoksen välipinnassa.

Erään toisen suoritusmuodon mukaan voi seos, jonka painetta äkkiä alennetaan, lisäksi ~~sopivasti~~ ^{edullisesti} sisältää polymeraatin painosta lasketuna 1-90, ~~sopivasti~~ ^{edullisesti} 5-40 paino-% tärkkelystä, selluloosaa tai selluloosajohdannaisia, kuten etyyli-selluloosaa, karboksimeytylliselluloosaa, selluloosa-asetaattia jne. Hakija on todennut, että näiden yhdisteiden reaktiivisten ryhmien esteröiminen yhden tai useamman ympättävissä olevan ryhmän välityksellä voidaan suorittaa suoraan niissä olosuhteissa, jotka vallitsevat seoksessa ennen paineen äkkialentamista. Tämän esteröitymisen edistämiseksi voidaan seokseen lisäksi lisätä jotain konsentroitua orgaanista happoa, kuten etikkahappoa. Täten menetellen saadaan suoraan fibrilloituneita rakenteita, joihin on liittynyt luonteeltaan selluloosahiukkasia, joiden ansiosta nämä rakenteet helposti kostuvat, ja jotka edistävät niiden liittymistä selluloosakuituihin.

Polymeraatin ja liuottimen seoksessa voi lisäksi olla muita tavanomaisia lisäaineita, kuten lämmön tai valon vaikutukselta stabiloivia aineita, lujitusaineita, täytemateriaaleja, pigmenttejä, väriaineita, antistaattisia aineita, ytimiä muodostavia aineita jne.

Selitetty menetelmä ei aiheuta mitään erikoisia ongelmia siinä tapauksessa, että sitä sovelletaan fibrilloituneiden rakenteiden epäjatkuvaan valmistusmenetelmään. Lisäksi keksinnön mukaista menetelmää voidaan sangen helposti soveltaa integroidun jatkuvan menetelmän puitteissa, kuten on selitetty esim. edellä mainitussa ^{ranskalaisessa} ~~suomalaisessa~~ patentissa ^{FR} 1 596 107, joka suojaa paineen äkkialentamiseen perustuvan, fibrilloituneiden rakenteiden valmistusmenetelmän liittämistä olefiinien polymerointilaitteistoon. Tässä tapauksessa voidaan yksinkertaisesti sopivat määrät ympäytyvää polaarista monomeeria ja mahdollisia muita komponentteja lisätä liuennusastiassa olevaan polymeraattiliuokseen, toisin sanoen ennen kuin tämä liuos suhditetaan äkkiä tapahtuvaa paineenalentamista varten sopivaksi. Tämä yhteenliittäminen voidaan lisäksi suorittaa vaikuttamatta haitallisesti laitteiston tuottavuuteen.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla saadut fibrilloituneet rakenteet voidaan sangen helposti suspendoida veteen, koska ympäytynyt monomeeri antaa niille voimakkaasti hydrofiilisen luonteen. Nämä rakenteet voidaan myös helposti suspendoida toisiin väliaineisiin, kuten esim. kloorattuihin hiilivetyihin.

Näiden fibrilloituneiden rakenteiden ja ennestään tunnettujen selluloosamassojen seos antaa papereille sellaisia ominaisuuksia ja erikoisesti katkeamispituuden, jotka ovat paremmat kuin sellailten papereiden, joita on valmistettu yksinomaan näistä selluloosamassoista, mikä todistaa, että näiden rakenteiden kemiallinen reaktiviteetti selluloosakuituihin nähden on huomattavasti parantunut. Jotta näiden molempien toisiinsa sekoitettujen erityyppisten tuotteiden kemiallinen yhteenliittyminen toteutuisi, on muotoutuneisiin papereihin yleensä kohdistettava sopivasti lämpölujitus suhteellisen korkeassa lämpötilassa, joka kykenee ainakin osittain sulattamaan fibrilloituneita rakenteita.

Tämä lämpökäsittely voidaan kuitenkin välttää ja silti saada tehokas yhteenliittyminen tapahtumaan saattamalla ympäytyneet fibrilloituneet rakenteet reagoimaan selluloosakuitujen kanssa suspensiona vedettömässä orgaanisessa liuottimessa, joka sisältää hapanta esteröimiskatalysaattoria.

Lämpölujituskäsittely voidaan myös välttää siinä tapauksessa, että reaktiivisten ympäytyneiden fibrillien ja selluloosakuitujen seokseen suspensiona nesteessä lisätään suuren liikkuvuuden omaavaa hydroksiloitunutta kytkentäainetta.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä sopivasti käytettyjen kytkentäaineiden esimerkkeinä mainittakoon erikoisesti tärkkelys ja sen johdannaiset, selluloosajohdannaiset, suuren hydrolysoitumisasteen ja pienen molekyylipainon omaavat polyvinyylialkoholit, polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli tai otsojohdannaiset, kuten kaseiini.

Suspensioväliaineena voi olla vesi tai sellainen orgaaninen liuotin, johon kytkentäaine liukenee.

Käyttämällä käytetty määrä voi vaihdella rajoissa 1-5 kuivapaino-% käytettyjen fibrillien painosta.

Tällä tavoin menetellen havaitaan, että valmistetuilla papereilla on hyvät mekaaniset ominaisuudet että tullaan toimeen ilman lämpölujittamista. Osoittautuu kuitenkin, että käytettäessä tästä huolimatta lämpölujitusta saavutetaan huomattavan suuria katkeamispituuksia.

Keksinnön mukaisia fibrilloituneita rakenteita dispergoitaessa tai niitä sekoitettaessa selluloosamassoihin voidaan dispersioväliaineeseen lisäksi sisällyttää yhdisteitä, jotka kykenevät samalla kertaa reagoimaan sekä selluloosan hydroksyyli-ryhmien kanssa että yhden tai useamman ympätyn monomeerin reaktiivisten ryhmien kanssa. Tässä suhteessa on esim. osoittautunut sängen edulliseksi lisätä jotain modifioitua polyamidia, esim. epikloorihydriiniä tai karbamidi-formaldehydihartsia.

Keksinnön mukaista menetelmää havainnollistavat lisäksi seuraavat käytännölliset suoritusesimerkit, jotka eivät kuitenkaan rajoita keksinnön ~~piiriä~~.

Esimerkki 1 Ymppäysomogeenisena liuoksena

Valmistetaan polypropyleenin metyleenikloridiliuos, jossa on 5 paino-% maleiinihappoanhydridiä polymeraatista laskettuna, jolloin polymeraatin painomäärä on 10 %. Tämä seos lämmitetään 190°C:seen ja kohdistetaan siihen 80 kp/cm² suuruinen paine, minkä jälkeen lisätään 0,5 paino-% ditert.-butyyli-peroksidia polymeraatista laskettuna. Liuoksen paine saatetaan täten alenemaan adibaattisesti ilmastolliseen paineeseen aukon läpi, jonka halkaisija ja korkeus ovat 1 mm. Kokeen pituus on 60 minuuttia ja saatu tuote esiintyy lyhyinä fibrilleinä.

Käyttämällä lähtöaineena voimaselluloosamassaa, joka on raffinoitu Schopper-asteeseen, valmistetaan kolme paperinäytettä, joista yksi puhtaasta selluloosamassasta, toinen seoksesta, jossa on 70 paino-osaa selluloosamassaa ja 30 paino-osaa ennestään tunnettuja polypropyleenifibrillejä, ja kolmas näyte, jossa on 70 paino-osaa selluloosamassaa ja 30 paino-osaa fibrillejä, joita on valmistettu tämän esimerkin 1 mukaisella tavalla, jolloin paino-osat tarkoittavat kuivapainoa. Mitataan näytteiden katkeamispituuudet 170°C:ssa suoritettun lämpölujituksen jälkeen, jolloin saadaan vastaavasti arvot 4320 m, 3370 m ja 4660 m.

Esimerkki 2 - Ymppäysdispersiofaasissa

Valmistetaan polypropyleenin pentaaniliuos, jossa on 0,5 paino-% maleiinihappoanhydridiä (dispergoitunut faasi) polymeraatin painosta, jolloin polymeraatin painomäärä on 15 %. Seos lämmitetään 180°C:seen ja kohdistetaan siihen 65 kp/cm² suuruinen paine, minkä jälkeen siihen lisätään 0,05 paino-% ditert. butyyli-peroksidia, polymeraatista laskettuna. Tämän jälkeen liuoksen paine alen-

netaan kuten esimerkissä 1. Kokeen pituus on 60 minuuttia, ja tuote saadaan lyhyinä fibrilleinä.

Esimerkin 1 mukaisesta selluloosamassasta valmistetaan paperinäyte, joka sisältää 30 paino-% (kuivapaino) tämän esimerkin 2 mukaan valmistettuja fibrillejä. Näytteen katkeamispituus on 170°C:ssa suoritettun lämpölujituksen jälkeen 5370 m.

Esimerkki 3

Valmistetaan suuren tiheyden omaavan polyetyleenin ja propyleenin liuos teknisessä heksaanissa painosuhteessa 95:5, jossa heksaanissa on 1 paino-% akryylihappoa polymeraatin painosta laskettuna ja polymeraatin painomäärä on 15 %. Tämä seos lämmitetään 195°C:seen ja kohdistetaan siihen 70 kp/cm² suuruisen paine, minkä jälkeen siihen lisätään 1 paino-% ditert.butyyliperoksidia polymeraateista laskettuna. Tämän jälkeen liuoksen paine alennetaan pyörteisyyttä aiheuttaen suuttimen läpi, joka on selitetty hakijan nimissä olevassa 13.1.1975 jätetyssä ^{pat. tulokseen} ranskalaisessa patenttihakemuksessa 75 00904. Kokeen pituus on 130 minuuttia ja saatu tuote esiintyy lyhyinä fibrilleinä.

Voimapaperimassasta valmistetaan kaksi paperinäytettä, jossa toiseen käytetään seosta, jossa on 70 kuivapaino-osaa selluloosamassaa ja 30 kuivapaino-osaa ennestään tunnettuja fibrillejä, joita on valmistettu käyttämällä seosta, jossa on 95 % polypropyleeniä ja 5 % polyetyleenä. Toinen näyte valmistetaan seoksesta, jossa on 70 kuivapaino-osaa selluloosamassaa ja 30 kuivapaino-osaa tämän esimerkin mukaan valmistettuja fibrillejä. 170°C:ssa suoritettun lämpölujituksen jälkeen mitataan molempien paperinäytteiden katkeamispituuksiksi vastaavasti 4430 m ja 4820 m.

Esimerkki 4

Menetellään kuten esimerkissä 3, paitsi että suuren tiheyden omaavan polyetyleenin ja polypropyleenin seos korvataan seoksella, jossa on samat suhteelliset määrät suuren tiheyden omaavaa polyetyleenä sekä syndiotaktista polybutadieeniä ja että akryylihappo korvataan maleiinihappoanhydridillä, jota käytetään 1 paino-% polymeraattien painosta laskettuna. Molempien näytteiden mitatut katkeamispituudet ovat vastaavasti 4430 m ja 5620 m.

Esimerkki 5

Menetellään kuten esimerkissä 3, mutta suoritetaan seuraavat muunnokset:

- korvataan akryylihappo maleiinihappoanhydridillä, jota käytetään 1 paino-% polymeraattien painosta,
- lisätään seokseen 10 paino-% jauhemaista selluloosaa polymeraattien painosta laskettuna.

Mitataan molempien näytteiden katkeamispituudet, jotka ovat 4430 m (polyetyleenin ja propyleenin ennestään tunnettuja fibrillejä) ja 5400 m (esimerkin mukaisia fibrillejä).

Esimerkki 6

Menetellään kuten esimerkissä 5, mutta korvataan selluloosa yhtä suurella painomäärällä tärkkelystä, joka sisältää 50 % amyloosia. Mitatut katkeamispituu-
det ovat vastaavasti 4430 m ja 5825 m.

Esimerkki 7

Valmistetaan polypropyleenin pentaaniliuos, jossa on 5 paino-% maleiini-
happoanhydridiä (dispergoitunut faasi) polymeraatin painosta laskettuna.
Polymeraatin painomäärä on 15 %. Seos lämmitetään 180°C:seen ja kohdistetaan
siihen 65 kp/cm² suuruinen paine, minkä jälkeen lisätään 0,5 paino-% ditert.
butyyliperoksidia polymeraatista laskettuna. Liuoksen paine alennetaan tämän
jälkeen kuten esimerkissä 1 on selitetty. Kokeen pituus on 60 minuuttia,
ja tuote esiintyy lyhyinä fibrilleinä.

Voimapaperimassasta "Laponia", joka on raffinoitu 19⁸ Schopper-asteeseen,
ja tämän esimerkin mukaisissa fibrilleistä valmistetaan käyttäen näitä aineita
painosuhteessa 70:30 vesisuspensio, jossa on 11,6 paino-% kationista tärkke-
lystä, fibrillien painosta laskettuna. Tästä seoksesta valmistetaan paperinäyt-
teitä.

Seuraavassa taulukossa I on esitetty täten saatujen arkkien katkeamispituuk-
sien arvot kun lämpölujitus on suoritettu tai jätetty suorittamatta. Taulukossa
on myös vertailuarvoina esitetty puhtaasta selluloosasta valmistetun arkin ja
ilman kationista tärkkelystä valmistetun arkin vastaavat arvot.

Taulukko I

Näyte	ei lujitettu		Lujitettu 125°C:ssa			
	Lujitettu 170°C:ssa					
	Katkeamis- pituus m	Vertai- lu %	Katkeamis- pituus m	Vertai- lu %	Katkeamis- pituus m	Vertai- lu %
Puhdasta selluloosa- massaa (vertailu)	3880	100	-	-	-	-
Selluloosamassaa + ympättyjä fibrillejä 70:30	2600	67	-	-	5500	142
Selluloosamassaa: ympättyjä fibrillejä 70:30 + kationista tärkkelystä	3320	86	3400	88	6380	164

Esimerkki 8

Tämä esimerkki koskee jatkuvaa valmistusmenetelmää.

Valmistetaan jatkuvasti sekoittimen avulla seosta, jossa on

- 100 paino-osaa tuotetta "Eltex A 1050" (hakijan valmistamaa ja myymää
polyetyyleeniä, jonka tiheys on 0,965)

- 5 paino-osaa teknistä laatua olevaa maleiinihappoanhydridiä
- 0,5 paino-osaa ditert.butyyliperoksidia.

Seos syötetään paineilman avulla astiaan, jossa on sekoitin ja suspendoidaan 40°C:ssa tekniseen heksaaniin. Suihkutusmäärät ovat 20 kg/h seosta ja 270 l/h liuotinta. Säätimen avulla pidetään korkeustaso vakiona astiassa ja komponenttimäärien suhde myös vakiona.

Tätä suspensiota otetaan jatkuvasti astiasta ja kohdistetaan siihen 80 kp/cm² suuruinen paine, minkä jälkeen lämmitetään 200°C:seen saattamalla seos menemään putkilämmönvaihtimen läpi. Täten saatu liuos suodatetaan, minkä jälkeen sen paine alennetaan saattamalla se menemään katkomissuuttimen läpi, jonka paineenalennusaukon halkaisija on 1 mm ja joka on hakijan nimissä 17.11.-75 jätetyssä belgialaisessa patentissa 824 844 selitettyä tyyppiä.

Liuoksen lämpötila on 60 sekunnin aikana 200°C.

Saadaan epäjatkuvia fibrillejä, jotka otetaan talteen joko kuivana kerroksena laitteessa, joka on selitetty hakijan 23.8.1972 jättämässä belgialaisessa patentissa 787 890, tai vesisuspensionä käyttämällä laitetta, joka on selitetty hakijan 1.3.1974 jättämässä belgialaisessa patentissa 811 778. Viimeksi mainitussa tapauksessa suspensiota käytetään tavanomaisessa paperikoneessa ja tuote kelataan kartongiksi. Valmistetaan sekapapereita, jotka sisältävät 70 kuivapaino-osaa voimaselluloosamassaa ("Laponia", raffinoitu 20% Schopper-asteeseen) ja 30 kuivapaino-osaa fibrillejä, joita on valmistettu soveltamalla edellä selitettyä menetelmää tai fibrillejä, joita on valmistettu samalla tavalla mutta ilman maleiinihappoanhydridiä ja ditert.butyyliperoksidia. Seuraavassa taulukossa II on esitetty täten saatujen arkkien katkeamispituudet.

Taulukko II

Näyte	katkeamispituus : m		
	Lujittamaton	lämpölujitettu 126° C:ssa	lämpölujitettu 135° C:ssa
selluloosamassaa + ympäremättömiä fibrillejä	2380	2460	2890
selluloosamassaa + ympäremettyjä fibril- lejä (esim.8)	3010	3795	6465

DOI D 5/26, 7/30

DOI F 6/24

---> DOI H 1/56

Patenttivaatimukset:

DOI H 3/02, 5/2, 12

1. Menetelmä sellaisten synteettistä hartsia olevien, kuitumaisten tuotteiden suoraksi valmistamiseksi, jotka kykenevät sitoutumaan selluloosamassoihin, alentamalla äkkiä sulan polymeerin ja liuottimen seoksen painetta sopivan suulakkeen lävitse, joka seos on sellaisissa korotetun paineen ja korotetun lämpötilan olosuhteissa, että paineenalentaminen saa aikaan liuottimen välittömän höyrystymisen ja polymeerin jähmettymisen kuitumaiseksi tuotteeksi, t u n n e t t u siitä, että seokseen, jonka paine alennetaan, sisällytetään vähintään yhtä monomeeria, jolla polyolefiinista koostuva polymeeri voidaan oksastaa ja joka on akryyli-, metakryyli- tai allyylimonomeeri tai tyydyttämätön karboksyylihappo tai sen johdannainen.

OK 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on polyeteeni ja/tai polypropeeni.

OK 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusmonomeeri on maleiinihappoanhydridi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusmonomeeria sisällytetään seokseen, jonka paine äkkiä alennetaan, määrässä 0,1-50 paino-% laskettuna seoksessa olevan polymeerin määrästä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastus suoritetaan suurenergiasäteiden kehittämien vapaiden radikaalien avulla.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastus suoritetaan lisäämällä seokseen vapaita radikaaleja kehittävää yhdistettä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaita radikaaleja kehittävä yhdiste on orgaaninen peroksidi, peroksikarbonaatti, peresteri tai atso-bis-nitriili.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaita radikaaleja kehittävää yhdistettä lisätään määrässä 0,01-5 paino-% laskettuna seoksessa olevan polymeerin määrästä.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusmonomeeri on 10 s - 120 min ajan sulan polymeerin ja liuottimen seoksessa korotetussa paineessa ja korotetussa lämpötilassa ennen äkkinäistä paineen alenemista.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin on ainakin osittain korvattu vedellä.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksastusmonomeeri on liukenematon sulan polymeerin ja liuottimen seokseen sisältyvään liuottimeen.

vaat. 1

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulan polymeerin ja liuottimen seos sisältää lisäksi 1-90 paino-%, laskettuna polymeerien määrästä, yhdistettä, joka on tärkkelys, selluloosa tai selluloosajohdannainen.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulan polymeerin ja liuottimen seos sisältää lisäksi väkevää orgaanista happoa.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

474 / 58 (CO8F 255/02) , 1280/66 (CO8F 255/06)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland 33678 (CO8F 255/00)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Dejo Kurbi

Allekirjoitus