

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760495 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760495

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.02.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.02.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.08.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

27.02.1975 DE 2508455

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst AG, Frankfurt/Main, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Gordon, Wolfgang, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Emäksisiä pigmenttejä sisältäviä polyolefiinikuituja sekä menetelmä niiden valmistamiseksi

Basiska pigment innehållande polyolefinfibrer och förfarande för deras framställning

L3

Emäksisiä pigmenttejä sisältäviä polyolefiinikuituja sekä menetelmä niiden valmistamiseksi - Basiska pigment innehållande polyolefinfibrer och förfarande för deras framställning

On jo kauan ollut tunnettua valmistaa pigmenttejä sisältäviä polyolefiinikuituja lisäämällä pigmenttejä ja muita liukenemattomia yhdisteitä "pienissä määrissä" ylikuumennettuun paineen alaiseen polymeeriliuokseen ja näistä kuituja paisuntahaihdutuksella. Jos käytetään tätä menetelmää polyolefiineihin, saadaan hydrofobisia kuituja, jotka eivät kostu vedestä ja sen vuoksi eivät ole kaikkiin teknisiin sekoitusmahdollisuuksiin soveltuvia. Myöskään ei ole saatavissa tietoa siitä, onko ja miten mahdollista saada kuituihin suurempia pigmenttimääriä. On kuitenkin otettava huomioon, että "vähäiset määrät" joka tapauksessa ovat vähemmän kuin 20 paino-% laskettuna kuitujen kokonaispainosta, (vert. Deutsche Auslegeschrift 1 292 301).

On esitetty myös vastaavanlainen menetelmä, jonka mukaan voidaan 50 paino-%:iin asti, laskettuna kuitupainosta, lisätä liukenemattomia täyteaineita. Tämänkin menetelmän mukaan syntyy hydrofobisia kuituja. Erityisvaikeuksiin, jotka syntyvät valmistettaessa hydrofiilisiä polyolefiinikuituja, joilla vielä on korkea täyteainepitoisuus, ei kuitenkaan tässä patenttihakemuksessa ole viitattu (vrt. Deutsche Offenlegungsschrift 2 252 759).

Tunnetaan myös menetelmä polymeerikuitujen valmistamiseksi painehaihduttamalla emulsio, jossa on polymeeriliuos ja jonkun kostutusaineen vesiliuos, jolloin myös voidaan lisätä pigmenttejä. Tämän toimituksen yhteyteen liittyvistä erityisvaikeuksista ja niiden hallitsemisesta ei ole sanottu mitään. (Vrt. Deutsche Auslegeschrift 2 121 512).

Tähän mennessä ei kuitenkaan ole tunnettua miten voidaan saada hydrofiilisiä ja emäksisistä pigmenttiä sisältäviä polyolefiinikuituja. Ei mainita hydrofiilisiä polyolefiinikuituja, jotka sisältäisivät yli 20 paino-% emäksistä pigmenttiä eikä liioin polyolefiinikuituja, jotka tätä sisältäisivät yli 50 paino-%. Lopulta on ehdotettu menetelmää pigmenttiä sisältävien hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi siten, että pigmentti etukäteen tehdään vettähylykiväksi. Hydrofobisoiminen on kuitenkin melkoisia kustannuksia vaativa menetelmävaihe. (Vrt. Deutsche Offenlegungsschrift 2 424 291).

Nyt on keksitty menetelmä emäksistä pigmenttiä sisältävien polyolefiinikuitujen valmistamiseksi. Menetelmä perustuu ylikuumennetun tai ainakin omapaineessaan olevan suspension paisuntahaihduttamiseen ja tämä suspensio sisältää:

- a) emäksisen pigmentin,
 - b) emulsion, joka koostuu polyolefiinista, näitä polymeerejä varten helposti kiehuvaan liuottimessa ja jonkun hydrofiiliseksi tekevän aineen vesiliuoksesta,
 - c) orgaanisen hapon,
- suuttimen läpi alipaineiseen tilaan.

Niinpä keksinnön kohteena on menetelmä emäksistä pigmenttiä sisältävien hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi paisuntahaihduttamalla ylikuumennettu tai ainakin omapaineessaan oleva suspensio, joka sisältää:

- a) emäksisen pigmentin ja
- b) emulsion, joka koostuu polyolefiinista, näitä polymeerejä varten helposti kiehuvaan liuottimessa ja jonkun hydrofiiliseksi tekevän aineen vesiliuoksesta,

suuttimen läpi vyöhykkeeseen, jossa vallitsee alhainen paine, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että suspensio lisäksi sisältää orgaanisen hapon sekä tämän menetelmän mukaisesti valmistetut hydrofiiliset polyolefiinikuidut.

Polyolefiiniksi sopii polyeteeni, jonka redusoitu ominaisviskositeetti on väliltä 0,3 - 20 dl/g, edullisesti 0,7 - 10 dl/g (määritettynä H.Wesslau'n mukaisesti, Kunststoffe 49 (1959) 230), ja tiheys väliltä 0,93 - 0,97 g/cm³.

Tämä polyeteeni voi sisältää vähäisiä määriä sekamonomeerejä, jotka sisältävät 3-6 hiiliatomia, jolloin kuitenkin sekapolymeraatin tiheyden tulee olla väliltä 0,93 - 0,97 g/cm³, edullisesti väliltä 0,94 - 0,965. Lisäksi sopivat propyleenin polyolefiini homo- ja sekapolymeerit, joissa ataktinen osuus on 0-25 paino-%, ja parhaisiin tuloksiin päästään ataktisen osuuden ollessa 0-6 paino-%. Propyleenin edullisina sekapolymeereinä pidetään staattisia sekapolymeerejä, joissa on 0,1 - 3 paino-% etyleeniä tai 0,1 - 2 paino-% butyleeniä. Tarkoitukseen sopivat kuitenkin etyleeniä sisältävät möhkälepolymeerit sekä staattiset sekapolymeerit, joiden sekamonomeeripitoisuus on sopiva.

Hydrofiiliseksi tekeviksi aineiksi sopivat periaatteessa kaikki tunnetut emulgaattorilajit, edullisina pidetään kuitenkin polymeersiä hydrofiiliseksi tekeviä aineita, joissa on amiiniryhmiä, amidiryhmiä, karboksyyli-ryhmiä ja/tai hydroksyyli-ryhmiä. Erittäin hyviin tuloksiin on päästy varsinkin polyvinyylialkoholilla, jonka liuosviskositeetti (mitattuna 4-%:sessa liuoksessa 20°C:ssa vedessä) on 4-70 cp ja saippuoitumisaste 80-99,5 %. Hydrofiiliseksi tekevien aineiden tehtävänä on saada emäksisillä pigmenteillä täytettyjen polyolefiinikuitujen hyvä dispergoituvuus veteen, niin että ne eivät pelkästään tule hyvin kostuviksi, vaan että ne vedessä helposti tasaisesti myös levittäytyvät.

Polyolefiinin liuottimella täytyy olla riittävän alhainen sulamispiste, niin että riittävä ylikuumentuminen ja paisuntahaihdutus on mahdollista, min-
kä lisäksi sillä kuitenkin täytyy olla riittävän korkea kriittinen lämpötila. Sentähden sopivat keksinnön mukaista menetelmää varten hiilivedyt, joissa on 5-7 hiiliatomia, edullisesti sykliset tai asykliset tyydyttyt hiilivedyt, joissa on 5-6 hiiliatomia. Erittäin sopivia ovat lisäksi myös klooratut hiilivedyt, joissa on 1 tai 2 hiiliatomia, edullisesti metyleenikloridi.

Suspension lämpötila voi vaihdella laajalla alueella välillä 110 - 200°C, edullista on kuitenkin toimia lämpötila-alueella 120 - 160°C. Suspensio on tällöin vesi-liuotin-seoksen omapaineen alaisena jota voidaan inerttikaasulla ja/tai pumpulla nostaa.

Suspension, jossa on emäksinen pigmentti ja polyolefiini-liuosemulsio sekä hydrofiiliseksi tekevän aineen liuos, täytyy olla mahdollisimman tasainen. Tämä on mahdollista sekä epäjatkuvilla että myös jatkuvilla työmenetelmillä, kun tämä suspensio valmistetaan kaupallisesti saatavissa suspendoimis- ja emulgoimislaitteissa, joissa ainekierto on hyvä ja leikkausvaikutus riittävä. Keksinnön mukaisen menetelmän edut käyvät ilmi sekä vesi-öljyssä-emulsioissa että myös öljy-vedessä-emulsioissa.

Paisuntahaihdutusta varten kulkee suspensio suulakkeen läpi, jonka tärkeimpänä tehtävänä on paine-eron ylläpitäminen suspension ja paisuntahaihdutustilan välillä. Paine paisuntahaihdutustilassa valitaan niin, että polymeerin liuotin haihtuu yli 90-%:sesti. Tällöin haihtuu luonnollisesti myös osa vedestä. Paineen tulee yleensä kuitenkin olla 10-1500 torr:n väliltä, edullisesti väliltä 50 - 800 torr. Pigmenttipitoiset kuidut saadaan pääasiassa vesikosteassa muodossa ja ne voidaan kaupallisissa laitteissa hienontaa ja poistaa niistä vesi.

Sopivia emäksisiä pigmenttejä ovat epäorgaaniset yhdisteet, joiden vesi-suspension pH-arvo on väliltä 8-12, kuten alkuaineiden jaksottaisen järjestelmän 2. ja 3. ryhmän metallien oksidit, hydroksidit, karbonaatit ja emäksiset sulfaatit, alkuaineiden jaksottaisen järjestelmän 1., 2. tai 3. ryhmän metallien kaksoissuolat tai mahdollisesti jonkun muun metallin suolat. Esimerkkejä sopivista pigmenteistä ovat magnesiumoksidi, kalsiumhydroksidi, aluminiumhydroksidi, hydratisoitu tai hydratisoimaton aluminiumoksidi, bariumhydroksidi, kalsiumkarbonaatti, bariumkarbonaatti, emäksinen aluminiumsulfaatti ja dolomiitti. Käytetyn pigmentin kiderakenne tai hydratoitumisaste ovat tässä tapauksessa vailla merkitystä.

Lisättävien emäksisten pigmenttien hiukkaskoko voi laajasti vaihdella. Useimmiten pigmentit lisätään jauhetussa muodossa, niin että niiden hiukkaskoko 90-%:sesti on pienempi kuin 50 μm , edullisesti 90-%:sesti pienempi kuin 10 μm . Ilman muuta on selvää, että voidaan käyttää myös kahden tai useamman emäksisen pigmentin seosta. Lisättävien emäksisten pigmenttien määrä voi laajasti vaihdella. Tämän menetelmän edut käyvät erityisen selvästi ilmi käytettäessä yli 30 paino-%:tiin pigmenttilisäystä. Edullisesti voidaan kuitenkin käyttää 50-90 paino-% emäksistä pigmenttiä. Tavallisesti yli 90-%:n pigmenttiosuutta ei ylitetä, koska kuidut silloin tulevat hyvin lyhyiksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävän orgaanisen hapon kemiallinen rakenne voi suuresti vaihdella. Sopivia ovat sekä karbonihapot että myös sulfonihapot. Näiden happojen orgaanisina tähteinä tulevat kysymykseen alifaattiset, aromaattiset tai alkyyliaromaattiset tähteet, jotka voivat olla ei-syklisiä, monosyklisiä tai bisyklisiä. Näiden happoryhmien lukumäärällä tai asemalla toistensa suhteen on vain vähäinen merkitys keksinnön menetelmälle. Edullisesti käytetään haihtuvia monokarbonihappoja ja monosulfonihappoja, joiden orgaaninen tähte sisältää 6-30 C-atomia, edullisesti 8-20 C-atomia. Samalla tavalla voidaan käyttää dikarbonihappoja, joissa on 6-20 C-atomia ja polymeerisiä karboksyyli-ryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden happoluku on 50-500 mg KOH/g. Karboksyyli-ryhmien tai sulfonihapporyhmien ohella voivat käytetyt orgaaniset hapot myös sisältää muita toiminnallisia ryhmiä.

ja heteroatomeja, mutta keksinnön mukaisen menetelmän edut vähenevät kuitenkin näiden toiminnallisten ryhmien ja heteroatomien lisääntyvän polaarisuuden mukana. Voidaan käyttää myös eri happojen seoksia, esim. rasvahappojen, joiden ketjupituus ja kaksoissidosten lukumäärä vaihtelee, seoksia, jollaisia teknisissä prosesseissa syntyy.

Esimerkkejä edullisesti käytettävistä orgaanisista hapoista ovat bentsoehappo, bentsoesulfonihappo, naftaliinikarbonihappo - (1), naftaliinidikarbonihappo - (1,2), naftaliinisulfonihappo - (1), naftaliinisulfonihappo - (2), adipiinihappo, lauriinihappo, palmitiinihappo, öljyhappo, vahaoksidatit, joiden happoluku on 50 - 500 mg KOH/g, sekä happovaha, jonka happoluku on 50 - 500 mg KOH/g.

Käytettävän orgaanisen hapon määrä riippuu jonkin verran sen kemiallisesta rakenteesta. Yleensä käytetään 0,1 - 10 paino-%, emäksisestä pigmentistä laskettuna. Erityisen edullinen alue on väliltä 0,5 - 5 paino-%.

Orgaanisen hapon väkevyys suspensiossa vaihtelee välillä 0,02 - 20 g/l riippuen halutusta emäksisen pigmentin pitoisuudesta kuiduissa sekä hydrofiiliksi tekevän aineen laadusta ja määrästä. Orgaanisen hapon viipymisaika emulsiossa on useimmiten 10 sekuntia tai sen yli, edullisesti yli 2 minuuttia. Hyvin pitkät viipymisajat eivät vahingoita hapon vaikutusta.

Happopitoinen pigmenttisuspensio, jossa on emäksinen pigmentti sekä emulsio, jonka muodostaa polyolefiinin liuos ja hydrofiiliseksi tekevän aineen vesiliuos, voidaan valmistaa sinänsä tunnetuin menetelmin. Orgaaninen happo voidaan lisätä suspensioon jatkuvassa tai epäjatkuvassa käyttötavassa esimerkiksi juoksevassa puhtaassa muodossa tai polymeerin liuottimeen liuotettuna. Happopitoisten suspensioiden valmistus voidaan suorittaa myös toisessa järjestyksessä. Niinpä voidaan esimerkiksi polyolefiiniliuokseen lisätä orgaaninen happo, suspendoida pigmentti tähän sekaliuokseen ja emulgoida tämä suspensio hydrofiiliseksi tekevän aineen vesiliuoksen kanssa tai voidaan esim. emulgoivasti sekoittaa polyolefiinin ja orgaanisen hapon liuos vesipitoisen suspension kanssa, jossa on emäksistä pigmenttiä sekä hydrofiiliksi tekevän aineen vesiliuosta.

Epäjatkuvassa työskentelytavassa lisätään edullisesti polyolefiini, emäksinen pigmentti ja orgaaninen happo puhtaassa muodossa ja hydrofiiliseksi tekevä aine puhtaassa tai liuotetussa muodossa, sekä myös vesi ja liuotin polymeeriä varten vapaavalintaisessa järjestyksessä kylmään paineastiaan ja valmistetaan suspensio kuumentamalla yhteisesti kaikkia aineosia hyvän sekoituksen alaisina.

Jatkuvassa työtavassa valmistetaan edullisesti suspensio, joka sisältää pigmentin pääosan orgaanisen hapon liuoksessa polymeerin liuottimessa, laimennetaan tällä suspensiolla väkevöity polyolefiiniliuos- tai väkevöity polyolefiinisuspensio, sekä kuumentetaan tämän jälkeen polyolefiinin liuottamiseksi. Tämä saatu suspensio, jossa on emäksistä pigmenttiä polyolefiinin ja orgaanisen hapon liuoksessa, sekoitetaan sitten hydrofiiliksi tekevän aineen vesiliuoksen ja suspension kanssa, jossa on suhteellisen vähäinen määrä pigmenttiä vedessä, emulsioksi, joka kuidun hajoittamisen ja osittaisen mekaanisen vedenpoiston jälkeen palautetaan kiertoön.

Kaikissa suoritusmuodoissa luovutaan hydrofobisoituneen emäksisen pigmentin eristämisestä, mikä vaatisi kalliin kuivausvaiheen. Tehtyjen kokeiden yllättävän tuloksen ja tämän menetelmän erityisenä etuna on että tämä eristäminen ei ole tarpeellinen.

Ilman orgaanisten happojen lisäämistä johtaa hydrofiilisten emäksisten pigmenttien käyttö huomattaviin teknisiin vaikeuksiin. Kokeet ovat osoittaneet, että ainoastaan osa hydrofiilistä emäksisestä pigmentistä todella tarttuu kuituihin, ts. tulevat täysin polyolefiinikalvon ympäröimiksi. Noin 40-70 % hydrofiilistä pigmentistä on alkuperäisessä jauhemaisessa muodossaan ja huuhtoutuvat kuiduista veden mukana pois mekaanisessa osittaisessa vedenpoistossa. Tappioiden välttämiseksi ovat sentähden melko kalliit erotus- ja palautuslaitteet huomattavia pigmenttimääriä varten välttämättömiä. Toinen osa pigmentistä tarttuu vain löysästi kuituihin.

Hiennonnettaessa kuituja, jotka sopivat kaupallisesti saataviin kuidun hienonnuslaitteisiin, huuhtoutuvat kuituihin tarttuneet pigmentit pois ja menevät hukkaan tai ne täytyy suuremmassa laajuudessa palauttaa takaisin. Lisäksi on emäksisen pigmentin jakautuminen kuituihin melko epätasainen, niin että on olemassa suhteellisen paljon lyhyitä erityisen pigmentti-rikkaita kuituja, jotka esimerkiksi paperirainaa valmistettaessa menevät viiran läpi, mistä paperinvalmistuksessaikin aiheutuu jäteveden saastumisongelmia tai tämän osan lisäpalauttaminen.

Yllättäen on todettava, että käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää edellä kuvattuja ongelmia ei käytännöllisesti katsoen esiinny. Hydrofiilinen emäksinen pigmentti yhdistyy tasaisesti ja miltei täydellisesti polyolefiinikuituihin. Tämän johdosta ovat häviöt paisuntahaihdutuksessa, kuitujen hienonnuksessa tai paperin valmistuksessa vähäisiä. Nämä edut ilmenevät lisääntyvässä määrin emäksisen pigmentin nousevan pitoisuuden mukana kuiduissa. Kun kuituun halutaan sitoa yli 35 paino-% hydrofiilistä emäksistä pigmenttiä, ovat erot jo niin suuret, että orgaanisen hapon poisjättäminen johtaa kestämättömiin kustannuksiin. Hydrofiilistä emäksistä pigmenttiä sisältäviä hydrofiilejä polyolefiinikuituja, joissa on enemmän kuin 50 paino-% pigmenttiä,

laskettuna kuitupainosta, voidaan nyt ensimmäistä kertaa valmistaa keksinnön mukaisella menetelmällä.

Eräs keksinnön mukaisen menetelmän lisäetu on, että 50 paino-%:n ja sitä suuremmilla pigmenttipitoisuuksilla (laskettuna pigmentin ja polyolefiinin yhteispainosta) saadaan kuituja paisuntahaihdutuksessa hyvin tasaisessa ja lyhyessä muodossa, niin että useimmissa tapauksissa kuitujen edelleen hienontaminen tai kuitupituuden homogenointi ei ole tarpeen. Tähän vaikutukseen ei ilman pigmenttiä päästä tunnetuin menetelmin erittäin alhaisissakaan polymeeripitoisuuksissa.

Hydrofiilisiä polyolefiinikuituja, joissa emäksisen pigmentin pitoisuus on väliltä 50 - 90 paino-%, voidaan kuitumaisina täyteaineina käyttää kaikissa kuitumatoissa. Verrattuina ei-kuitumaisiin täyteaineisiin on näillä se etu, että niiden retentio tällaista huopautettua tuotetta valmistettaessa on parempi. Verrattuna hydrofiilisiin polyolefiinikuituihin, joissa ei ole emäksistä pigmenttiä, on näillä etunaan suurempi peittävyys kuitumatossa, esim. kalantetoitu paperi, joka sisältää keksinnön mukaisia kuituja, on vähemmän läpikuultavaa kuin kalanteroitu paperi, joka sisältää tunnettuja polyolefiinikuituja. Pigmenttipitoisten kuitujen hydrofiilinen luonne on välttämätön esim. vesipitoisesta suspensiosta saatavien kuitujen käyttämiseksi esim. paperin valmistukseen.

Keksinnön mukaisen menetelmän etujen ja keksinnön mukaisten kuitujen etujen osoittamiseksi esitetään seuraavat esimerkit:

Esimerkki 1

Painesäiliössä A (ks. kuvaa), jonka tilavuus on 70 l ja joka on varustettu viisisiivekkeisellä monivaihe-impulssi-vastavirtasekoittimella B, liuotetaan, emulgoidaan ja suspendoidaan keskenään 0,6 kg polyeteeniä ($0,960 \text{ g/cm}^3$, redusoitu ominaisviskositeetti $1,4 \text{ dl/g}$, molekyylipainojakautuma M_w/M_n^6), 20 l heksoonia, 15 l vettä, liuosta, jossa on 40 g polyvinyylialkoholia (liuotusviskositeetti 4 cp (4-%:sen vedessä 20°C :teisenä), saippuotumisaste 98 %) 400 ml:ssa vettä, 2,4 kg kalsiumkarbonaattia, jonka hiukkaskoko on 90-%:sesti alle $8 \mu\text{m}$:n, sekä 72 g teknistä steariinihappoa, 140°C :ssa kierrosluvulla 600 r/min . sekoittaen. Säiliöön asetetaan typen avulla 16 kp/cm^2 :n paine. Pohjaventtiilin C avaamisen jälkeen virtaa emulsio putkimaisen suuttimen D läpi, jonka sisäläpimitta on 4 mm ja pituus 1,20 m, astiaan E, jossa tyhjöpumpun F avulla ylläpidetään n. 100 torr:n paine ja jossa syntyneet kuidut kerätään. Kuituihin jääneet heksoanijäännökset poistetaan tyhjästä höyryjohtimesta H saatavalla ylipyyhkäisevällä höyryllä. Vesipitoiset kuidut poistetaan säädettävän aukon G kautta säiliöstä E.

Saadut kuidut sisältävät osittaisen vedenpoiston jälkeen mekaanisella puristuksella n. 30 %:n kuitupitoisuutta kohti 76,7 % lisätystä kalsiumkarbonaatista, ts. retentio paisuntahaihdutusvaiheessa on 96,0 %. Saadut kuidut ovat hydrofiilejä ja niitä voidaan vaikeuksitta dispergoida veteen. Jos 1 litran mittasylinteriin pannaan 2 g näitä kuituja 800 ml:aan vettä useampikertaisesti ravistellen dispergoiden ja annetaan tämän kuitususpension olla tasan 2 minuuttia levossa, laskeutuvat kuidut vähemmässä määrin niin että vielä 2 minuutin kuluttua laskeuman yläpuolella olevan kuiduttomman veden tilavuus on 30 ml.

Jos näin saatuja kuituja luokitellaan Brecht-Holl'in membraanilajittimella 10 min. ajan sihtiä kohti 0,5 aty:n vesipaineella ja maksimaalisella iskulla, niin jää 2 g:lla punnitustulokseksi 32 % seulalla, jonka silmä on 0,40 mm; 59 % seulalla, jonka silmä on 0,12 mm, kun taas 9 % läpäisevät viimeisen sihdin. Tämä tarkoittaa, että kuidut ovat tasamittaisia ja lyhyitä, niin että niitä ilman lisähienonnusta voidaan käyttää esimerkiksi paperin valmistukseen.

Jos esimerkistä 1 saaduilla kuiduilla tehdään Rapid-Köthen-koearkin valmistuslaitteella arkki, jonka neliömetripaino on 160 g/m^2 , niin on pigmenttipitoisuus arkissa 73 %, ts. pigmenttiretentio kuidun käsittelyvaiheessa on 95 %. Jos sensijaan yritetään valmistaa pigmenttipitoinen arkki 75 %:sta hydrofiilipigmenttiä ja 25 %:sta vertailukelpoista polyeteenikuituja, jotka eivät sisällä ollenkaan pigmenttiä, havaitaan ainoastaan 21 %:nen pigmenttiretentio. Yhteensä kaikista vaiheista, kuidun muodostuksesta ja kuidun työstöstä on pigmentin retentio 91,4 %.

Vertailuesimerkki A

Menetellään kuten esimerkin 1 menetelmässä, käyttämättä kuitenkaan steariinihappoa.

Saadut kuidut sisältävät osittaisen vedenpuristuksen jälkeen mekaanisesti puristamalla n. 30 %:n kuitupitoisuuteen 43 % kalsiumkarbonaattia.

Jos nämä kuidut lajitellaan esimerkin 1 mukaisesti, jää 89 % sihdille, jonka silmä on 0,40 mm, 9 % sihdille, jonka silmä on 0,12 mm ja 2 % kuiduista läpäisevät tämän sihdin. Vaikkakin nämä kuidut ovat hyvin hydrofiilejä, eivät ne laimennetussa suspensiossa ole vapaasti dispergoitavissa, vaan riipuvat vielä kiinni toisissaan.

Vasta kaksikertaisen hienontamisen jälkeen 12":n Sprout-Waldron'in kiekkomylllyssä tunnetulla tavalla saavat kuidut esimerkin 1 vertailukelpoiset pituudet. Lajittelu antaa silloin 25 % 0,40 mm:n sihdille, 62 % 0,12 mm:n sihdille ja 13 % läpäisevät 0,12 mm:n sihdin. Osittaisen mekaanisen vedenpoiston jälkeen kuten edellä on kalsiumkarbonaattipitoisuus 36 %, mikä kuidun



Missing

page/

pages

tippumispiste 81°C), joka happovaha on saatu kromihappohapetuksella montaani-
vahasta, emulgoidaan ja suspendoidaan. Sen jälkeisen esimerkin 1 mukaisen
paisuntahaihduksen jälkeen - ainakin 25 kp/cm^2 suspensio-paineen alaisena
ja 250 torrin paineeseen purkaustilassa - valmistetaan polypropyleenikuituja
ja hienonnetaan yhdellä kertaa yksivaiheisesti kiekkomylllyssä. Vertailuko-
keessa ilman happovahaa hienonnetaan haihdutuspaisutuksesta saadut kuidut kah-
dessa vaiheessa. Pigmenttipitoisuudet sekä lajitteluanalyysitulokset käyvät
ilmi seuraavasta taulukosta 2.

Pigmentti	Ilman happo- vahaa	Happovahan kanssa
käytetty pigmenttimäärä %	50	50
pigmentti-% paisuntahaihduksen jälkeen	21	43
pigmentti-% hienontamisen jälkeen	17	40,5
pigmentti-% arkin muodostuksen jälkeen	15	38
pigmentti-% 0,40 mm:n viiralla	17	19
pigmenttipitoisuus 0,12 mm:n viiralla	64	55
0,12 mm:n viiran läpäissyt %:määrä	19	26

Taulukko 2 (pigmentti-% on laskettu pigmentin ja polypropyleenin
yhteispainosta).

Patenttivaatimukset:

L4

1. Menetelmä emäksistä pigmenttiä sisältävien hydrofiilisten polyolefiinikuitujen valmistamiseksi paisuntahaihduttamalla ylikuumennettu tai ainakin omapaineessaan oleva suspensio, jossa on

a) emäksinen pigmentti ja

b) emulsio, jossa on polyolefiinin liuos tälle polymeerille helposti kiehu-
vassa liuottimessa sekä jonkun hydrofiiliksi tekevän aineen vesiliuos,
vyöhykkeeseen, jossa vallitsee alhainen paine, t u n n e t t u siitä, että
suspensio lisäksi sisältää jonkun orgaanisen hapon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että polyolefiininä käytetään polyeteeniä, jonka tiheys on väliltä 0,93 -
0,97 g/cm³.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että polyolefiininä käytetään polypropyleeniä, jonka ataktinen osuus on
0-25 %.

4. Patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että polyvinyylialkoholia käytetään hydrofiiliksi tekevänä aineena.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että polyolefiinille käytetään liuottimena jotain tyydytettyä C₅- tai C₆-
hiilivetyä tai metyleenikloridia.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että suspension lämpötila ennen paisuntahaihdutusta on väliltä 110-200°C.

7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että paisuntahaihdutusvyöhykkeen paine on 10-1500 torria.

8. Patenttivaatimuksien 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että 90 paino-% emäksisen pigmentin osasista ovat pienempiä kuin 50 µm.

9. Patenttivaatimuksien 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että emäksisenä pigmenttinä käytetään magnesiumoksidia, kalsiumhydrok-
sidia, aluminiumhydroksidia, aluminiumoksidia, bariumvetyjodidia, kalsiumkar-
bonaattia, bariumkarbonaattia, emäksistä aluminiumsulfaattia tai dolomiittia.

10. Patenttivaatimuksien 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että orgaanisina happoina voidaan käyttää alifaattisia, aromaattisia tai
alkyyliaromaattisia karboni- tai sulfonihappoja, joissa on 8-20 C-atomia tai
polymeerisiä karboksyyliiryhmiä sisältäviä yhdisteitä, joiden happoluku on
väliltä 50 - 500 mh KOH/g.

11. Patenttivaatimuksien 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että emäksisen pigmentin yhteydessä käytetään 0,1 - 10 paino-%, edul-
lisesti 0,5 - 5 paino-% orgaanista happoa.

12. Emäksistä pigmenttiä sisältäviä hydrofiilejä polyolefinikuituja, tunnettu siitä, että ne emäksisenä pigmenttinä sisältävät epäorgaanista yhdistettä, jonka vesisuspension pH-arvo on väliltä 8-12, määrissä 50 - 90 paino-%, ja jotka on valmistettu patenttivaatimuksien 1-11 menetelmien mukaisesti.

Patentkrav:

L5

1. Förfarande för framställning av basiskt pigment innehållande hydrofila polyolefinfibrer genom expansionsförångning av en överhettad och minst under egetryck stående suspension av

a) basiskt pigment och

b) en emulsion av en lösning av en polyolefin i ett lättkokande lösningsmedel för denna polymer och en vattenlösning av ett hydrofileringsmedel;

genom ett munstycke in i en zon med lågt tryck, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen dessutom innehåller en organisk syra.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som polyolefin använder polyeten med en densitet av 0,93-0,97 g/cm³.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man som polyolefin använder polypropen med en ataktisk andel av 0-25 %.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyvinylalkohol används som hydrofileringsmedel.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett mättat C₅- eller C₆-kolväte eller metylenklorid används som lösningsmedel för polyolefinen.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen före expansionsförångningen har en temperatur av 110-200°C.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att expansionszonen uppvisar ett tryck av 10-1500 torr.

8. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att 90 viktprocent av det basiska pigmentets partiklar är mindre än 50 µm.

9. Förfarande enligt patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesiumoxid, kalciumhydroxid, aluminiumhydroxid, aluminiumoxid, bariumhydroxid, kalciumkarbonat, bariumkarbonat, basiskt aluminiumsulfat eller dolomit används som basiskt pigment.

10. Förfarande enligt patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att alifatiska, aromatiska eller alkylaromatiska karbon- eller sulfonsyror med 8-20 kolatomer eller polymera karboxylgruppaltiga föreningar med ett syratal av 50-500 mg KOH/g används som organisk syra.

11. Förfarande enligt patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder 0,1-10 viktprocent, företrädesvis 0,5-5 viktprocent organisk syra per viktdel basiskt pigment.

12. Basiskt pigment innehållande hydrofila polyolefinfibrer, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att de som basiskt pigment innehåller en oorganisk
förening, vars vattensuspension har ett pH-värde mellan 8 och 12, i mängder
av 50-90 viktprocent och framställts genom förfarandet enligt patentkraven
1-11.

