(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 952500 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 952500

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D01F 6/30

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.11.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.05.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.07.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **10.11.1993 PCT/US1993/010913**

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

24.11.1992 US 981029

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Exxon Chemical Patents Inc.,** 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Davey, Christopher Ross,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Erderly, Thomas Craig,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Mehta, Aspy Keki,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Speed, Charles Stanley,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Fiber av polyolefinpolymerer

Polyolefiinipolymeerien kuituja - Fibrer av polyolefinpolymerer

Tämä keksintö kohdistuu etyleenikopolymeerien kuituihin ja niistä tehtyihin kankaisiin. Tähän saakka polyetyleenin käyttöä kuitusäikeiden ja käyttökelpoisten tekstiilien muodostamisessa ovat rajoittaneet saatavissa olevien polyetyleenihartsien valmistusmenetelmät. Nyt on valmistettu kuituja ja kankaita, joilla on erityisen haluttuja ominaisuuksia. Tämä aikaansaatiin manipuloimalla polymeerin muodostusprosessia pikemminkin kuin joillakin aikaisemmin kokeilluilla hankalammilla menetelmillä.

Historiallisesti vapaiden radikaalien herättämä katalyysi ja Ziegler-Natta katalyysi ovat olleet käytettävissä olevat menetelmät olefiinin polymeroimiseksi ja suurmolekyylipai-noisten olefiinipolymeerien ja kopolymeerien valmistamiseksi. 1940-luvulla kehitettiin prosessi, jossa käytetään herätystä vapailla radikaaleilla. Tässä menettelytavassa käytetään korkeita paineita, korkeita lämpötiloja ja vapaaradikaali-initiaattoria kuten peroksideja. Kun etyleeniä polymerisoidaan vapaan radikaalin herättämässä prosessissa, tällaisessa prosessoinnissa muodostunut polyetyleeni omaa yleensä tiheyden, joka on alueella noin 0,91 - 0,935 g/cm^3 ja sitä nimitetään suurtiheyspolyetyleeniksi (LDPE). Vapaaradikaalimenetelmällä muodostetussa polyetyleenissä on yleensä paljon satunnaisia haaroja, joiden pituus vaihtelee.

1950-luvun lopussa ja 1960-luvun alussa "Ziegler-Natta" (Z-N) -katalyyttien käyttö yleistyi. Näitä katalyyttejä käytetään lukuisissa prosesseissa mukaan luettuna matala -, keski- ja korkeapaineprosessit. Kun etyleeniä polymeroidaan käyttäen Z-N-katalyyttiä, on tuloksena yleensä "lineaarinen" lopputuote, jonka polymeerimolekyylit ovat olennaisesti haarautumattomia. Tällaisilla lineäärisilla polyolefiineilla on yleensä suhteellisen korkeat tiheydet, alueella noin 0,941 - 0,965 g/ml, mikä johtuu polymeerimolekyylien tiiviimmästä pakkautumisesta ja mahdollisimman pienestä ketjujen nivoutumisesta verrattuna haarautuneempiin ja vähemmän tiheisiin aineisiin. Z-N-katalyyttejä käyttäen tuotettujen polymeerilajien eräs ominaisuus on niiden tila- ja molekyylipainojakauma. Sama ilmiö havaitaan LPDE:llä.

Sawyer et al selostaa julkaisuissa US-4 830 987; 4 880 691; 4 909 975 etyleeni/-okteeni (E-O)-kopolymeerin käyttöä, jonka tiheys on 0,919, joissakin rajoitetuissa kuitusovelluksissa. Sawyer et al:in etuoikeuspäivämääränä saatavana olevilla tavanomaisten Ziegler-Natta-katalyyteillä oli valitettavasti vaikeaa valmistaa

erityisesti matalatiheyksisiä polyetyleenikuituja johtuen siitä laajasta molekyylipainojakautumasta, joka muodostuu näissä polymeereissä. Kubo et al, US- 5 068 141 raportoi, että on ollut vaikeuksia näyttää toteen Sawyer et al:in menetelmiä.

Eräs vaikeus polymeereissä, joilla on laaja MWD, on todennäköinen laaja vaihtelu prosessoitaessa panosten välillä. Ziegler-Natta-tyyppinen laajan molekyylipainojakauman (MWD) omaava materiaali sisältää merkittäviä molekyylifraktioita, jotka ovat sekä pidempiä että lyhyempiä kuin nimellispaino. Näiden laatujen läsnäolo vaikuttaa hartsien ominaisuuksiin.

Polymeeri, joka sisältää suuren osuuden lyhyitä perusketjuja, juoksee hyvin helposti suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, mutta tämä sama osuus aiheuttaa sen, että polymeeri tai sen tuotteet tuntuvat tahmeilta tai tarttuvilta, että niillä on epämiellyttävä haju tai maku, että ne savuavat prosessoitaessa ja että niillä on erityisen alhainen vetolujuus. Kuituja voi olla hyvin vaikea prosessoida johtuen jatkuvasta "esikehruuntumisesta" tai murtumisesta yritettäessä muodostaa kuitua. Osa esikehruuntumisesta näyttäisi johtuvan molekyylipainoltaan alhaisten polymeeripallosten muodostumisesta muotin tai kuidun pinnalle, kun se muodostuu muotin läpi. Nämä palloset voivat murtautua ulos kuitua muodostavan elimen pinnasta tai törmätä kuidun pintaan aiheuttaen murtuman tai muuta epäsäännöllisyyttä.

Muita vaikeuksia esiintyy suurmolekyylipainolaaduissa. Polyolefiinihartsi, jossa on suuri osuus hyvin pitkäketjuisia polymeerilaatuja, joiden nimellismolekyylipaino on määrätty, muodostaa hyvin kuituja, mutta ne ovat hauraita tai tuntuvat erityisen karkeilta johtuen itse polymeerin sisällä olevasta korkeasta kiteytymisasteesta. Keksinnön mukaisia kuituja valmistetaan siten että nämä vaikeudet minimoituvat.

Kubo et al selostaa julkaisussa U.S. 5,068,141 kuitukankaiden valmistusta, jotka sisältävät etyleenin ja okteenin lineaarisesta matalatiheyksisestä polymeeristä muodostettuja filamentteja. He toteavat, että kankaan muodostuksessa käytetyssä polymeerissä olevien komonomeerien lukumäärä on rajoittunut johtuen jäykkyydestä, kun niitä on lisätty prosentuaalisesti vähän, ja vaikeudesta muodostaa hienoa filamenttia, kun komonomerejä on lisätty prosentuaalisesti paljon. He toteavat myös, että tähän sovellutukseen sopivien polymeerien käyttökelpoinen tiheysalue on rajoittunut johtuen saatujen filamenttien huonosta sitkeydestä tiheyksissä, joissa esillä oleva keksintö sallii hienojen kuitujen valmistuksen, joilla on hyvä sitkeys ja jotka ovat pehmeitä ja miellyttäviä kosketukselle.

Fowells käyttää julkaisussa US-4 644 045 polymeerisulaa alhaisessa lämpötilassa kuidun kehräämiseksi tai vetämiseksi välttääkseen prosessointiongelmia esikehruuntumisen ja murtumisen suhteen säätämällä kehruun tai kankaan muodostumisen prosessointiolosuhteita. Kubo et al ilmoittaa, että tämä tekniikka johtaa huonoon venymiseen, mikä vuorostaan johtaa toistuviin filamenttimurtumiin, joita tässä matalalämpötilatoiminnassa välttämättömät korkeat jännitykset aiheuttavat.

Krupp et al selostaa julkaisussa US-4 842 922 kehruusidottua kangasta, joka on valmistettu lineaaristen polyetyleenien seoksesta korkeilla tuotantonopeuksilla. Krupp havaitsee ne vaikeudet, joita esiintyy muodostettaessa kuituja ja sen jälkeen kuitukankaita suurmolekyylipainoisesta polyetyleenistä. Kruppin et al ehdottama ratkaisu on sekoittaa suurmolekyylipainoista polyetyleeniä, erityisesti lineaaristä matalatiheyksistä polyetyleeniä, molekyylipainoltaan alhaiseen polyetyleeniin. Tämä on taas hankala monivaiheinen prosessi, jonka on tarkoituksena välttää prosessointirajoituksia.

Coleman, US-4 612 300 selostaa polymerointikatalyyttiä, joka siihen aikaan tunnetuilla olefiinikatalyyseillä tuottaa polymeerin, jolla on hieman kapeampi molekyylipainojakauma. Tämän tuloksena oleva polymeeri on kuitenkin suhteellisen tiheä. Tällainen materiaali olisi käyttökelpoinen kuidun muodostuksessa johtuen korkeasta kiteisyydestä ja suuresta sulan lujuudesta, mutta tällaiset kuidut olisivat kankeita tai jäykkiä ja antaisivat "pahvimaisen" kankaan, koska kiderakenteen on tosiasiassa muutettava muotoaan antaakseen kankaalle tai asusteelle "sitä jotakin".

Kobayoshi et al, US-5 078 935, selostaa polypropeenikuidusta olevan kehruusidotun kuitukankaan valmistusta, joka tuntuu hyvältä tai joka on miellyttävää koskettaa. Valitettavasti tuntu johtuu ylimääräisestä mekaanisesta kreppausvaiheesta, minkä johdosta pidempi kuitu väliaikaisesti käyttäytyy kuin se olisi lyhyempi. Tallainen kreppaus tuottaa kankaita, joista voidaan valmistaa hyvin istuvia asuja, jotka tuntuvat hyviltä.

Ottaen huomioon muiden kohtaamat vaikeudet ja hankalat ratkaisuyritykset on ilmeistä, että olisi tarpeen kehittää polymeerikuituja, jotka ovat pehmeitä ja jotka antaisivat periksi kehon liikkeille ilman että tarvitsisi taistella niiden alhaisten kehruunopeuksien kanssa, joita alhaiset sulamislämpötilat vaativat, polymeerien sekoittamisen kanssa ennen kehruuta tai kuitujen mekaanisen muodonmuutoksen kanssa tai saadun kankaan kanssa sellaisen lopullisen kankaan aikaansaamiseksi, joka olisi siedettävä käyttäjästä. Ihanteellisesti olisi tarpeen muodostaa kuituja, jotka eivät

vaadi tällaisia ylimääräisiä prosessivaiheita, mutta silti antavat pehmeitä, mukavia kankaita, jotka eivät ole tahmeita. Esillä olevan keksinnön ratkaisu näihin ongelmiin on käyttää kuitujen ja kankaiden valmistamiseen kopolymeerejä, joilla on selvästi erilaisia ominaisuuksia. Tällaisella strategialla vältytään niiltä hankalilta prosessivaiheilta, joita alalla on selostettu.

Prosessi, jossa hartsin valmistaja tehokkaasti aikaansaa kuidun ja kankaan "pehmeyden", antaa kuidunvalmistajalle valtavan edun. Tämä siirtää pois niitä kalliita ylimääräisiä prosessivaiheita, kuten rypytystä ja sekoitusta, kuidun ja kankaan valmistajan prosessista. Keksinnöllä aikaansaadaan juuri tämä. Kuituvalmistajat voivat yksinkertaisesti ostaa polyolefiinihartsia, jolla on erittäin arvokkaita sisäänrakennettuja ominaisuuksia. Haluttujen kuitujen ja kankaiden, joissa on nämä edut, helppo valmistaminen poistaa valmistajia vähemmän tyydyttävän tarpeen käyttää hankalia ylimääräisiä prosesseja, kuten hartsin sekoitusta, prosessien jälkeistä rypytystä tai hidasta kehruuta.

Tähän saakka on ollut vaikea tehdä kuituja matalatiheyksisistä LLDPE:istä, erityisesti alle noin 0,91. Nämä matalatiheyksiset polymeerit ovat historiallisesti olleet olennaisesti tahmeita, tarttuvia ja muodottomia. Yritys vetää kuituja tai filamentteja tällaisesta aineesta on parhaimmillaankin ollut vaikeaa. Pyrkimykset vetää kuituja tai filamentteja tällaisista aineista olisivat johtaneet erilaisten säikeiden muodostumiseen, joilla olisi alhainen vetolujuus, jotka esikehruuntuisivat jatkuvasti tai muuttuisivat helposti ja hallitsemattomasti muodostumisen aikana. Kaikki säikeet tai kuidut jatkaisivat virtaamistaan menettäen siten muotoaan jatkokäsittelyn tai käytön aikana. Lisäksi tavanomaisesti katalysoitujen polymeerien, joilla on alhaiset molekyyliosuudet, käsittely olisi vaikeaa johtuen "savuamisesta", jonka aiheuttaa näiden molekyylipainoltaan alhaisten aineiden haihtuminen.

Käyttämällä esillä olevaa keksintöä, jossa tehdään kuituja ja kankaita polymeereistä, jotka on valmistettu katalyysillä yhdessä ainoassa kohdassa, on nyt mahdollista valmistaa kuituja ja kankaita, joissa on arvokkaita ominaisuuksia, mikä ei ollut ennen mahdollista. Menestyksekäs kuidunmuodostus näistä suurmolekyylipainoisista ja silti hyvin matalatiheyksisistä polyetyleeneistä perustuu kapean molekyylipainojakautuman ja komonomeerin ja etyleenin oikean jakautumisen yhdistelmään koko käytetyn polymeerin perusketjussa. Tämä ominaisuuksien yhdistelmä, joka perustuu polymeerien muodostumiseen käytettäessä metalloseeni-tyyppistä katalyysiä yhdessä ainoassa paikassa, mahdollistaa näiden uniikkien kuitujen valmistuksen. Käyttämällä näitä erityisiä kuituja tekstiilisovellutuksessa saadaan valmiita

tekstiilejä, jotka ovat pehmeitä, "joustavia" tai joilla on korkea elastinen palautuvuus (hyvin alhainen pysyvä kuosi), hengittäviä ja erityisen miellyttäviä koskettaa. Kun näitä tekstiilejä käytetään valmiissa asusteessa, ne ovat kantajasta mukavia hyvin pitkän ajan, pehmeitä ja miellyttäviä kehon ympärillä ja kestävät hyvin kehon liikkeitä eivätkä kiristä taipeiden kohdalla tai kehon muiden erittäin taipuisten alueiden kohdalla.

Sellaisten yksipaikkaisten katalyyttijärjestelmien tulon ja nopean viimeaikaisen kehityksen myötä, kuten Welborn on selostanut julkaisussa EP A 129 368, Turner ja Hlatky julkaisussa EP A 277 003, EP A 277 004 ja US 5 153 157, ja Canich julkaisussa US 5 057 475 ja Canich, Hlatky ja Turner julkaisussa WO 92/00333, joihin kaikkiin tässä yhteydessä viitataan, on tullut mahdolliseksi tarkemmin räätälöidä olefiinisten polymeerien molekyylipainojakautumaa, kun niitä valmistetaan. Tämä tarkoittaa, että huomattavan kapea MWD on aikaansaatavissa aineisiin, joissa esiintyi ainoastaan laajoja MWD-aineita muutamia vuosia sitten. LLDPE, joilla on tällainen kapea MWD, joskin yleensä molekyylipainoltaan korkea polymeeri, aikaansaa tehokkaasti polymeeri, jossa ei ole matalaa MWD:n osuutta mikä aiheuttaa vaikeuksia säikeen muodostuksessa. Näillä kapean MWD-tuotteilla on yleensä suurempi kiteisyys, koska niistä puuttuu matalan MW:n osuus. Ne eivät myöskään ole hyvin kiteisiä aineita eivätkä siten hauraita tai jäykkiä.

Tuloksena on polymeeri, jolla on merkittävä kyky muodostaa uusia, taipuisia, joustavia kuituja, joista helposti voidaan muodostaa kankaita. Koska kuituja voidaan muodostaa tavanomaisella sulakehruulla, kehruusidonnalla ja sulapuhalluksella, kuten myös suulakepuristamalla ja muilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä, on nyt mahdollista muodostaa kankaita, joita voidaan venyttää, drapeerata ja kantaa mukavasti. Näistä filamenteistä, kuiduista tai säikeistä muodostetuilla kankailla on hyvin miellyttävä tuntu, ne hengittävät hyvin ja ovat yllättävän kevyitä. Tämä tekee tällaisista kankaista olevat puvut erittäin mukaviksi kantaa, koska ne venyvät tarvittaessa pienellä vaivalla ja palautuvat alkuperäiseen muotoonsa välittömästi. Koska kankaiden tuntu on niin miellyttävä, ovat tällaiset puvut erinomaisen mukavia kantajasta. Esimerkin vuoksi ainoastaan voidaan mainita, että tällaisia ovat terveyssiteet, erityisesti vuoraukset ja sivusuojukset, sairaalatakit kuten myös muut kertakäyttöiset tai käytön jälkeen pois heitettävät tavarat. Muita esimerkkejä ovat elastiset siteet, suojapuvut, urheilijoiden varusteet kuten ranne- ja päänauhat tai imutupot, ja muut sovellukset, mukaan lukien lääkekankaat joissa tarvitaan joustavuutta ja mukavuutta.

Sen lisäksi että näillä metalloseenityyppisillä katalyyteillä on se erittäin toivottava ominaisuus, että polymeerihartsin loppumolekyylien molekyylipainojakautumaa voidaan räätälöidä, on niillä se toivottu ominaisuus että niihin voidaan helposti liittää erittäin paljon vaihtelevan kokoisia komonomeereja tuotetun polymeerin runkoon polymerointiprosessin aikana. Kuten edellä selostetussa tekniikan tasossa on selostettu, voidaan näitä katalyyttejä myös edullisesti käyttää useissa erilaisissa polymerointiprosesseissa mukaanluettuina esimerkiksi korkeapaine-, keskipaine-, matalapaine-, liuosfaasi-, bulkkifaasi-, lietefaasi- ja kaasufaasipolymerointi.

Polymeerin molekyylipainojakauma (MWD) ilmaistaan suhteena M_w/M_n. Tämä on painokeskimääräinen molekyylipaino jaettuna luku keskimääräisellä molekyylipainolla. Alueella "noin" 1,8 - 3,5 olevat MWD:t ovat käyttökelpoisia tätä keksintöä sovellettaessa. Ilmeisen käyttökelpoisen molekyylipainojakauman yläraja on noin 3,5, mutta 3 tai sitä vähemmän pidetään edullisempana ylärajana.

Kykyä liittää suuri lukumäärä komonomeereja polymeeriketjuun samalla kun kapea molekyylipainojakauma pidetään kontrollissa polymeerissä näyttäisi olevan ainutlaatuista yksipaikkaisille, erityisesti metalloseeni-tyyppisille katalyyteille. Näiden uusien katalyyttijärjestelmien tai katalyyttiyhdisteiden edulliset ominaisuudet tekevät nyt mahdolliseksi saada polyolefiinihartseja, jotka ovat käyttökelpoisia säikeiden tai kuitujen muodostamiseen, jonka jälkeen näitä kuituja tai säikeitä lisätään kankaisiin, jotka ovat pehmeitä eikä "pahvimaisia", laskostettavia, miellyttäviä koskettaa ja kantaa, hengittäviä ja elastisia tarvittaessa, ilman mitään epämiellyttävää hajua tai lyhyempiketjuisten polymeerilajien aiheuttamaa tahmeutta. Lisäksi nämä yksipaikkaisilla katalyyteillä tuotetut hartsit eliminoivat prosessoinnin aikana matala MW-lajien haihtumisen aiheuttamaa savuamista, siten että tällaisia matala-MW-lajeja ei käytetä.

Pyrkimyksenä määrittää kohtuullinen ja tarkka menetelmä, jolla komonomeerien jakautuminen polymeeriketjuun voitaisiin karakterisoida, on kehitetty uusi testi, jolla saadaan "liukoisuus-jakautuma-leveysindeksi" (SDBI). SDBI mittauksen tarkastelu osoittaa, että tämä on samanlainen mitta kuin edellä julkaistu "koostumus-jakautuma-leveysindeksi" (CDBI) kuten on selostettu julkaisussa WO 90/03414, joka julkaistiin 5.4.1990.

Yleisesti ottaen tällä testillä voidaan mitata polymeerihartsinäytteen liukoisuutta vaihtelevissa lämpötiloissa määrättyyn liuottimeen. Nettovaikutus on, että haarautuneemmat lajit polymeerinäytteestä yleensä ovat liukoisempia liuottimeen alhaisem-

missa lämpötiloissa. Sitä mukaan kun näytteen ja liuottimen lämpötilaa kohotetaan, vähemmän haarautuneet lajit alkavat liueta. Tämä mahdollistaa detektorin, joka on eluointikolonnin jälkeen, jolla mitataan liuenneen polymeerin määrä, joka eluoituu eri lämpötiloissa. Mitatusta liukoisuusjakautumakäyrästä voidaan laskea keskimääräinen liukenemislämpötila. Voidaan myös laskea suhde, jota nimitetään liukoisuus-jakautuma-leveysindeksiksi (SDBI), joka on liukoisuusjakautumakäyrän leveyden mitta. Käyttämällä neljännen potenssin termiä laskussa määritetään SDBI siten, että sen arvo on hyvin herkkä sen polymeerin määrälle, joka liukenee lämpötiloissa, jotka ovat kaukana keskimääräisestä liukoisuuslämpötilasta.

Liukoisuusjakautumaa voidaan mitata käyttäen kolonnia, joka on 164 cm pitkä ja jolla on 1,8 cm ID (sisähalkaisija) sullottuna ei-huokoisilla lasihelmillä (1,3-0,8 mm) ja upotettuna öljykylpyyn, jonka lämpötila voidaan ohjelmoida. Kylpyä sekoitetaan voimakkaasti lämpötilagradienttien minimoimiseksi kylvyssä ja kylvyn lämpötilaa mitataan käyttäen platinavastuslämpömittaria. Noin 1,6 g polymeeriä asetetaan näytekammioon, jota toistuvasti evakuoidaan ja täytetään typellä hapen poistamiseksi järjestelmästä. Mitattu tilavuus tetrakloorietyleeniliuotinta pumpataan sen jälkeen näytekammioon, jossa sitä sekoitetaan ja kuumennetaan 3 ilmakehän paineessa 140 °C:ssa polymeeriliuoksen aikaansaamiseksi, jonka pitoisuus on noin 1 %. Tämän liuoksen mitattu tilavuus, 100 ml, pumpataan sen jälkeen sullottuun kolonniin, jonka lämpötila on säädetty noin 120 °C:een.

Kolonnissa oleva polymeeriliuos kiteytetään sen jälkeen jäähdyttämällä kolonni 0 °C:een jäähdytysnopeudella noin 20 °C/minuutti. Kolonnin lämpötilaa pidetään sitten 0°C:ssa 25 minuuttia. Eluointivaihe aloitetaan sen jälkeen pumppaamalla puhdasta liuotinta esikuumennettuna öljyhauteen lämpötilaan kolonnin läpi virtausnopeudella 27 cm^3/min. Kolonnista tuleva poistovirta kulkee kuumennetun johdon läpi infrapunailmaisimeen, jota käytetään poistovirtauksen absorption mittaukseen. Polymeerin hiili-vetynauhojen absorptio arvossa noin 2960 cm^{-1} toimii poistovirtauksessa olevan polymeerin suhteellisen painoprosenttipitoisuuden jatkuvana mittana. Kuljettuaan infrapunailmaisimen läpi poistovirtauksen lämpötilaa alennetaan noin 110 °C:een ja paine vähennetään ilmakehän paineeseen ennen poistovirtauksen johtamista automaattiseen fraktion keräimeen. Fraktiot kerätään 3°C:n välein. Eluointivaiheessa puhdasta tetrakloorietyleeniliuotinta pumpataan kolonnin läpi 0 °C:ssa nopeudella 27 cm^3/minuutti 25 minuuttia. Tämä huuhtelee polymeerin, joka ei ole kiteytynyt jäähdytysvaiheen aikana, pois kolonnista niin että kiteytymättömän polymeerin prosentuaalinen määrä (se on polymeeriprosentti, joka

liukenee 0 °C:ssa) voidaan määrittää infrapunajäljestä. Lämpötila ohjelmoidaan sen jälkeen ylöspäin nopeudella 1,0 °C/minuutti 120 °C:een. Siten saadaan liukoisuusjakautuman käyrä, se on liuenneen polymeerin painofraktio lämpötilan funktiona.

Liukoisuusjakautumaleveysindeksin (SBDI) laskentamenetelmä on esitetty jäljempänä.

Kahden etyleenikopolymeerin liukoisuusjakautumat on esitetty kuviossa 1. Siinä, ja ainoastaan havainnollistamistarkoituksessa, näytteellä X on kapea liukoisuusjakauma ja se eluoi kapealla lämpötila-alueella verrattuna näytteeseen Y, jolla on leveä liukoisuusjakauma. Liukoisuusjakautumaleveysindeksiä (SDBI) käytetään liukoisuusjakaumakäyrän leveyden mittana. Olkoon W(T) lämpötilassa T eluoivan (liukenevan) polymeerin painofraktio. Keskimääräinen liukenemislämpötila, T_{ave}, on tällöin

$$T_{ave} = \int T\, W(T)dT, \text{ jossa} \int W(T)dT = 1$$

SDBI lasketaan käyttämällä kaavaa:

$$SDBI\ (C°) = \sqrt[4]{\int (T - T_{ave})^4 w(T)dt}.$$

(SDBI on tällöin analoginen liukoisuusjakaumakäyrän standardipoikkeaman kanssa, mutta se käsittää $T\text{-}T_{ave}$:n neljännen potenssin pikemminkin kuin toisen potenssin.) Siten esimerkiksi kapean liukoisuusjakauman näytteellä X (yksipaikkaisen katalyytin (SSC) tuottama) ja leveän liukoisuusjakauman näytteellä Y (monipaikkaisen katalyytin (moni)tuottama) kuviossa 1 on SDBI arvoja, jotka ovat vastaavasti 14,6 ja 29,4°C.

Tämän keksinnön kuiduille ja kankaille edulliset SDBI-arvot ovat alle 25 °C ja edullisimmin alle 20°C.

Tämän keksinnön selostamistarkoituksessa sanonnalla "kuitu" tarkoitetaan ainakin Sawyer et al:in selostamaa vastaavien termien luetteloa mukaan luettuna kuitu, monofilamentti, multifilamentti, tapulikuitu ja säie riippumatta minkään näistä valmistusmenetelmästä. Siten esimerkiksi "säie" käsittää vähintäänkin kuidun, joka voidaan muodostaa tavallisella tavalla kuten myös sellaiset, jotka voidaan esimerkiksi viiltää tai leikata nauhasta tai levystä.

Tässä yhteydessä termillä "komonomeeri" tarkoitetaan ainakin: etyleenisesti tyydyttämättömiä olefiineja tai olefiinisia lajeja, syklisiä olefiineja, etyleenisesti tyydytty-

mättömiä ei-syklisiä ei-konjugoituja polyeenejä, syklisiä ei-konjugoituja polyeenejä, asetyleenisesti tyydyttymättömiä monomeereja tai näiden yhdistelmiä.

On kehitetty uusia kuituja etyleenin ja komonomeerin kopolymeeristä, jonka tiheys on noin 0,86 - 0,93 g/cm^3 ylärajan ollessa edullisesti noin 0,91 g/cm^3, MWD noin 2 - 3,5 ylärajan ollessa edullisesti noin 3, sulaindeksialueella noin 4 - 1000 ja SDBI alueella noin 25 °C sekä näitä kuituja sisältäviä kankaita. Näillä kuiduilla ja kankailla on se ainutlaatuinen ominaisuus, että ne ovat, pehmeitä, elastisesti palautuvia pysyvällä kuosilla, joka hieman vaihtelee tiheyden mukaan, mutta on edullisesti välillä n. 5 - n. 30 %, eivätkä ole tahmeita eikä pahvimaisia, ne ovat hengittäviä ja mukavia kantajalle. Kuidulle saadaan nämä ominaisuudet räätälöimällä polymeeri, josta ne on muodostettu, eikä millään hankalalla sekoituksella, jälkeen päin tapahtuvalla mekaanisella deformoinnilla tai muulla hankalalla tai kalliilla menettelyllä. Näitä kuituja voidaan valmistaa millä tahansa menetelmällä, jossa kuitu vedetään sulasta polymeeristä mukaan luettuna sulakehruu, sulapuhallus ja kehruusidontamenetelmät. Niitä voidaan myös valmistaa epätavallisemmilla menetelmillä mukaanluettuna levyn leikkaus tai käherrys kuten myös muilla alalla tunnetuilla menetelmillä.

Tämän keksinnön eräs piirre kohdistuu kuituun ja sellaisen kuidun muodostukseen, joka sisältää etyleenin ja komonomeerin kopolymeeriä, jonka kopolymerin tiheys on noin 0,86 - 0,93 g/cm^3, edullisesti alueella noin 0,92 tai noin 0,91 g/cm^3, MWD n. 2 - 3,5, edullisesti korkeintaan noin 3, sulaindeksi noin 4 - 1000 ja SDBI alle n. 25 ° C. Tämän keksinnön eräs toinen piirre kohdistuu menetelmään tällaisen kuidun valmistamiseksi vetämällä kuitua sulan kopolymeerin lähteestä.

Vielä eräs lisäpiirre tässä keksinnössä käsittää kuidun muodostamisen johtamalla sulaa kopolymeeriä vähintään yhden muodostuslaitteen läpi ja kiinteyttämällä kopolymeeri samanaikaisesti tai jälkeenpäin. Tällainen menetelmä voi olla esimerkiksi tavanomainen sulakehruu ja kuidun muodostus kehruusidontamenetelmässä.

Keksinnön eräässä lisäsuoritusmuodossa kuitua muodostetaan siirtämällä kopolymeeristä eroavaa nestettä sulan kopolymeerin ympärillä. Tämä menetelmä voi esimerkiksi olla kuidun muodostus sulapuhalletun kankaan muodostuksen alkuvaiheessa. Tämän keksinnön erään toisen tärkeän piirteen mukaan muodostetaan kangasta edellä selostetulla tavalla tuotetusta kuidusta.

Edellä olevan keksinnön mukaisesti aikaansaadaan kuitu joka sisältää etyleenin ja yhden tai useamman komonomeerin kopolymeeriä, jonka kopolymeerin tiheys on n. 0,86 - 0,93 g/cm^3, molekyylipainojakauma n. 2 - 3,5, sulaindeksi (MI, ASTM D-1238 (E)) n. 4 - 1000, ja SDBI alueella n. 25 °C.

Kussakin konomomeerissä on edullisesti 3-20, edullisemmin noin 3-10 hiiliatomia ja ne voivat sisältää propyleeniä, buteeni-1:ta, hekseeni-1:ta, okteeni-1:ta, 4-metyyli-1-penteenia, styreeniä tai näiden yhdistelmiä.

Yleensä on niin, että mitä kapeampi MWD on, sitä parempaa se on kuidun muodostukselle, joten edullinen MWD-alue on noin 2 - 3. SDBI on komonomeeri-yksikköjen jakautumisen mitta pitkin kopolymeeriketjuja. Yleensä mitä tasaisempi jakauma, se on kapeampi seosjakauma keskiarvon ympärillä, sitä parempi. Näin ollen kuidun SDBI on alle noin 25 °C, edullisesti alle noin 20 °C.

Kopolymeerissä olevan komonomeerin luonne ja suhde säätelee tiheyttä ja komonomeerin tyyppiä ja pitoisuutta säädetään edullisesti siten, että saadaan tiheyksiä jotka ovat välillä noin 0,86 ja noin 0,93, edullisemmin 0,86 - noin 0,92, 0,915, 0,910 tai 0,90 ja kaikkein edullisimmin noin 0,89. Tällaisten tiheyksien on yhdessä MWD:n ja MI:n ja SDBI:n tarvittavien kopolymeeriominaisuuksien kanssa havaittu tuottavan kuituja, joilla on valmistuksen ja käytön suhteen parhaimmat mahdolliset ominaisuudet.

Kopolymeerin edullinen MI riippuu tavasta, jolla kuitu on muodostettu. Valmistusta kehruusidontamenetelmällä silmällä pitäen on edullinen alue 4 - 60, sulapuhallusprosessia varten 10 - 1000.

Keksinnön mukaisia kuituja käytetään edullisesti muodostettaessa kangasta, erityisesti kuitukangasta. Kuidusta muodostetuilla kankailla on todettu olevan erinomaiset jousto-ominaisuudet, mikä tekee ne sopiviksi moniin pukusovellutuksiin. Niillä on myös hyvä laskostettavuus.

Kuitujen ja kankaan eräitä haluttuja ominaisuuksia voidaan ilmaista vetomoduulina ja pysyvänä kuosina. Keksinnön mukaisessa kehruusidotussa kankaassa saadaan seuraavat edulliset ominaisuudet:

vetomoduuli (g) (ASTM-1682) (100 % venymä, 6 kierrosta, konesuunta (MD)): edullisesti alle 900, vielä edullisemmin alle 800, kaikkein edullisimmin 100 - 400; ja/tai

vetomoduuli (g) (50 % venymä, 6 kierrosta, MD): edullisesti alle 700, vielä edullisemmin alle 600, kaikkein edullisimmin 100 - 300; ja/tai

vetomoduuli (g) (100 % venymä, 6 kierrosta, poikittaissuunta, (TD)): edullisesti alle 600, vielä edullisemmin alle 500, kaikkein edullisimmin 500 - 300; ja/tai

vetomoduuli (g) (50 % venymä, 6 kierrosta, TD): edullisesti alle 370, edullisemmin 40 - 200; ja/tai

pysyvä kuosi (%) (saatu käyttämällä ASTM-D-1682 modifikaatiota, jossa jaksotetaan eikä jatketa kankaan pettäessä) (50 % laajenema, 6 jaksoa, MD); edullisesti alle 30, edullisemmin noin 5 - 25, edullisemmin alle 10 - 20; ja/tai

pysyvä kuosi (%) (50 % venymä, 6 jaksoa, TD): edullisesti alle 35 %, edullisemmin noin 5 - noin 25 % ja/tai

pysyvä kuosi (%) (100 % venymä, 6 jaksoa, MD): edullisesti alle 40 %, edullisemmin noin 5 - noin 35 %, edullisimmin 8 - 20 %; ja/tai

pysyvä kuosi (%) (100 % venymä, 6 jaksoa, TD): edullisesti alla 40 %, edullisemmin noin 5 - noin 35 %, edullisimmin noin 5 - 25 %; ja/tai

sidontalämpötila (C) alle 110°C, edullisemmin noin 35 - noin 105°C, edullisimmin 40 - 80°C. Näitä ominaisuuksia suositaan ja ne soveltuvat kaikkiin keksinnön mukaisiin kankaisiin ja niitä kuvaa esimerkiksi kangas, joka on valmistettu keksinnön mukaisista kuiduista ja jonka neliömetripaino on noin 70-80 g/m^2, edullisesti myös 70 g/cm^2 ja joka on muodostettu kuiduista, joiden halkaisija on noin 25 - 28 µm. Sulapuhalletuilla kankailla ovat ominaisuudet keksinnön mukaan edullisesti seuraavat:

pysyvä kuosi (%) (50 % venymä, 6 jaksoa, MD): edullisesti alle 25, edullisemmin noin 10 - noin 20, edullisimmin 15 - 18; ja/tai

pysyvä kuosi (%) (50 % venymä, 6 jaksoa, TD):edullisesti alle 25, edullisemmin noin 10 - 20, edullisimmin 15 - 18; ja/tai

vetomoduuli (g) (50 % venymä, 6 jaksoa, MD): edullisesti korkeintaan noin 300, edullisemmin noin 200 - noin 300; ja/tai

vetomoduuli (G) (50 % venymä, 6 jaksoa, TD): edullisesti alle noin 300, edullisemmin alueella noin 50 - noin 150 ja/tai

kokonaistuntu (g): edullisesti alle noin 75, edullisemmin alle noin 70, edullisimmin noin 10 - noin 20.

Nämä ominaisuudet ovat edullisia ja ne soveltuvat kaikkiin keksinnön mukaisiin kankaisiin ja niitä voidaan havainnollistaa esimerkiksi sulapuhalletulla kankaalla, jonka nimellisneliömetripaino on noin 70 g/cm^2, joka keksinnön mukaisesti on valmistettu kuiduista, joiden halkaisija 8 - 10 μm.

Viimeiset edistysaskeleet olefiinien polymerointialalla käyttäen yksipaikkaista katalyyttiä ovat tehneet mahdolliseksi aikaansaada edellä selostettuja polymeerejä. Polymeereistä, jotka on tehty käyttäen näitä yksipaikkaisia katalyyttejä, on kehitetty tässä selostettuja ainutlaatuisia kuituja, jotka antavat merkittäviä ja edullisia vaikutuksia kankaaseen, joka on valmistettu näistä kuiduista. Tämän keksinnön yhteydessä metalloseenikatalyytit eivät ainoastaan käsitä bis-syklopentadienyyli-siirtymämetalliyhdisteitä vaan myös monosyklopentadienyyli/heteroatomi-siirtymämetalliyhdisteitä ja muita samanlaisia katalyyttisiä siirtymämetalliyhdisteitä yhdessä aktivoivan kokatalyytin kanssa. Näitä voivat olla orgaaniset metallikokatalyytit, erityisesti orgaaniset aluminiumyhdisteet alumoksaanien muodossa tai tilaa vaativat anioniset katalyyttiaktivaattorit, joita on selostettu julkaisuissa EP A 277 003 ja EP A 277 004.

Käyttämällä näitä katalysaattorijärjestelmiä ja komonomeereja on mahdollista aikaansaada polymeerihartseja, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevaa keksintöä sovellettaessa, ja joiden tiheys ulottuu noin 0,86:sta noin 0,93. Tällä alueella nämä katalyyttijärjestelmät myös tuottavat hartseja, joilla on räätälöity kapea molekyylipainojakauma, joka keskittyy minkä tahansa halutun molekyylipainon ympärille.

Tällä hetkellä paras tie valmistaa keksinnön mukaisia kuituja tai säikeitä on vetää ne sopivan kopolymeerin sulasta lähteestä, kuten edellä on selostettu. Näitä kopoly-

meerejä voidaan valmistaa polymeroimalla monomeerien sopiva yhdistelmä yksipaikkaisten katalysaattorijärjestelmien kanssa. Erityisen sopivia katalysaattorijärjestelmiä ovat metalloseeni/monosyklopentadienyyli-heteroatomi-siirtymämetalli/ aktivaattorijärjestelmät, joita on selostettu julkaisuissa EP A 129 368, EP A 277 003, EP A 277 004, U.S. 5,153 ,157, U.S.5,057,475 JA WO 92/00333. Kuten alalla on tunnettua, käsittävät näiden katalyyttisten siirtymämetalliyhdisteperheiden sopivat aktivaattorit erilaisia alumoksaaneja, erityisesti trimetyylialumoksaania ja tilaa vieviä labiileja anionisia aktivaattoreita.

Esimerkit

Useita kopolymeerejä käytettiin kuitujen muodostamiseen. Kopolymeerit ulottuivat tiheydessä arvosta noin 0,86 g/cm^3 arvoon noin 0,93 g/cm^3. Näillä yksipaikkaisilla katalysaattoreilla tai metalloseenityyppisillä katalysaattoreilla tuotettujen polymeerien kuiduilla tuotetuilla polymeereillä oli yllättävät ja ainutlaatuiset vaikutukset monin eri tavoin. Ensinnäkin on merkillepantavaa, että näitä matalatiheyksisiä aineita voitiin kehrätä ollenkaan kuiduiksi. Verrattuna kopolymeereihin, jotka on valmistettu tavanomaisilla katalyyteillä, olisi odottanut että näillä kopolymeereistä, mikäli niitä voitaisiin ollenkaan kehrätä, olisi muodostunut tahmeita, tarttuvia kuituja, jotka olisivat tarttuneet toisiinsa käyttökelvottomaksi ja muodottomaksi massaksi. Yllättäen kuitenkin nämä hartsit kehrääntyivät kuiduiksi hyvin ja niistä oli itse asiassa kvalitatiivisesti helpompi muodostaa kuituja.

Saaduista kuiduista valmistetulla kankaalla oli toiseksi epätavallisen pehmeä kudos eikä siinä esiintynyt mitään odotettua "tahmeutta" tai tarttuvuutta. Tällaiset matalatiheyksiset polymeerit olisivat olleet täysin käyttökelvottomia, jos ne olisi valmistettu tavanomaisilla katalyyteillä, kuten sellaisilla joita Sawyer et al selostaa, mikäli ne edes olisivat menestyksellisesti kehrääntyneet kuiduiksi.

Mahdollisesti kaikkein yllättävin efekti, joka havaitaan aina kuiduissa ja niistä valmistetuissa kankaissa, on niiden merkittävän elastinen käyttäytyminen ja laskostettavuus. Verrattuna tiheämpiin polyetyleeneihin on näillä kuiduilla vähän siitä veto- tai pysyvästä kuosista, mitä voisi odottaa, mutta niillä on pikemminkin huomattava elastinen palautuvuus tai alhainen pysyvä kuosi, sen jälkeen kun ne on saatettu alttiiksi vetorasitukselle.

Lisäksi on havaittu että näiltä aineilta puuttuvat alhaisen molekyylipainon omaavat lajit, joita välttämättä muodostuu tavanomaisemmilla katalyyteillä. Siksi niissä ei ole niitä lyhytketjuisisia tai molekyylipainoltaan alhaisia lajeja, joiden odottaisi häirit-

sevän kuidun pintaominaisuuksia. Ilman matala MW-lajeja yksikään ei voi tihkua kuidun pintaan sellaisen tahmean aineen muodossa, joka on ominainen tavanomaisilla katalyyteillä muodostetussa aineissa. Eräs lisäetu, joka voi selittää kvalitatiiviset havainnot helposta kehräytyvyydestä, kuten alla selostetaan, on että näillä yksipaikkaisilla katalyyteillä muodostetuilla aineilla, joista tosiaankin puuttuvat alhaisen molekyylipainon omaavat (lyhytketjuiset) lajit, ei ole sitä ongelmaa, että haitalliset lyhytketjuiset lajit kerääntyisivät kehruusuuttimen aukkojen ympärille kehruun aikana.

Tavanomaisessa prosessoinnissa nämä lajit pyrkisivät kerääntymään kohdan ympärille ja lopuksi murtautumaan irti aiheuttaen epäsäännöllisyyttä kehrätyssä kuidussa tai mahdollisesti katkoksen tai paksunnoksen, mikä voisi johtaa kehruulinjan sulkemiseen. Keksinnön mukaisten kuitujen muodostuksessa käytetyt yksipaikkaisilla katalyyteillä tuotetut kopolymeerit (esimerkit 1 - 4 ja 6 - 8) kehräytyvät vapaasti ilman esikehruuntumista suurissakaan kehruunopeuksissa pitkinä ajanjaksoina. Tämä poikkeaa niistä tuloksista, jotka saatiin tavanomaisesti katalysoiduilla aineilla, joita käytettiin vertailuesimerkeissä 5 ja 6. Vertailumateriaaleissa esiintyi useita paksunnoksia prosessoinnin aikana, jotka pakottivat linjan sulkemiseen testikehruun aikana.

Eräs ominaisuus, joka liittyy kankaan pehmeyteen, on "laskostettavuus". Tämä ominaisuus mitataan kvalitatiivisella tavalla. Yleensä kangaspala asetetaan tai "laskostetaan" muodoltaan monimutkaisen kohteen yli, esimerkiksi ihmisen käden tai nyrkin yli. Kankaassa, jolla on huono laskostettavuus, esiintyy useita "ryppyjä" tai "teräviä" poimuja, jotka peittävät alla olevan kohteen ääriviivat. Hyvin laskostuvassa kankaassa olisi harvoja ryppyjä ja se pikemminkin seuraisi yleisesti ottaen tarkemmin alla olevan kohteen ääriviivoja. Vaikka se on kvalitatiivinen mitta, on se kuitenkin käsite ja testi, jota kangasalan asiantuntija ymmärtää. Yksipaikkaisilla katalyyteillä tuotetuilla hartseilla oli poikkeuksetta parempi laskostettavuus. Vertailutestihartseista kussakin testisarjassa tehdyt kankaat eivät olleet kovinkaan laskostuvia. Kantajasta laskostuva kangas tuntuu pehmeältä, kun taas vähemmän laskostuva kangas tuntuu "pahvimaiselta" tai jäykältä ja kantajaa häiritsevältä.

Toinen merkittävä ja edullinen vaikutus yksipaikkaisilla katalyyteillä tuotetuilla kopolymeereillä on merkittävästi alhaisemmat sitoutumislämpötilat muodostettaessa kehrättyjä kuituja kuitukankaaksi. Tämä tarkoittaa että on mahdollista käyttää sidontalaitteistoa, kuten esimerkiksi kalanteritelaa, alhaisemmissa lämpötiloissa.

Tällainen toiminta alemmassa lämpötilassa säästää energiaa kuitukankaiden valmistajille.

Etyleeni/buteeni-(EB)-(esimerkit 1 - 3 ja 6 - 8) ja etyleeni/propyleeni-(EP)-kopolymeerejä (esimerkki 4) testattiin kehruun sidontamenetelmässä aikaisemmin mainitulla tiheysalueella. Vertailun vuoksi näitä testattiin etyleeni-okteeni-(EO)-kopolymeri-aineen suhteen, jonka uskotaan valmistuneen prosessissa, jossa käytettiin tavanomaista monipaikkaista katalyyttiä (esimerkit 5-9). Tavanomaisella katalyysillä saatu vertailuaineisto oli Dowlex 2517, sulaindeksi 25, 0,917 g/cm^3 aine, joka on samanlainen kuin Dow Aspun 6801, kumpikin saatavana Dow Chemical Companysta Midland, Michigan. Näissä testeissä käytetyt yksipaikkaisella katalyytillä tuotetut aineet saatiin Exxon Chemical Companystä.

Ensimmäisen testiajon tarkoituksena oli muodostaa kuituja ja synnyttää kehruusidottu kuitukangas. Tämä toteutettiin käyttämällä yksi metri Reicofil-Linea, jota valmistaa Reifenhauser Company. Suulakepuristimen koko oli 7 cm pituus/halkaisija 30:1. Muottilevyreikiä oli 3719 kunkin halkaisijan ollessa 0,4 mm ja pituus/halkaisija 4:1. Taulukossa 1 annetaan yleistä tietoa polymeereistä, joita testattiin prosessiolosuhteista kullekin testatulle polymeerille ja tuotetun kehruusidotun kuitukankaan testituloksesta. Kehruusidontaprosessi on hyvin tunnettu kankaan valmistusalalla. Yleensä jatkuvia kuituja suulakepuristetaan, asetetaan päättömälle hihnalle ja sidotaan sen jälkeen toisiinsa, usein kuumennetun kalanteritilan avulla. Kehruusidonnan yleiskatsaus on esitetty Woodsworthin L.C. ja Goswamin B.C. kirjassa Nonwoven Fabrics: "Spunbonded and Meltblown Processes", proceeding Eight Annual Nonwovens Workshop, heinäkuun 30 - elokuun 3 1990, jota sponsoroi TANDEC, University of Tennessee, Knoxville.

Taulukko 1

Kehruusidonnan koetulokset

Esimerkki	**1**	**2**	**3**	**4**	**5** (Vertailu)
Komonomeeri	EB	EB	EB	EP	EO
MI (dg/min)	31	31	9	20	26
Tiheys (g/cm^2)	0,921	0,888	0,867	0,863	0,917
DSC T_m (°C)	107,7	73,3	55,2	52	124,1
GPC M_w (K)	45,5	45,2	61,0	47,8	46,2
GPC M_n (K)	21,4	21,7	31,4	21,8	10,4
GPC M_w/M_n	2,1	2,1	1,95	2,2	4,4
SDBI (°C)	≤17,0	≤17,0	≤17,0	≤17,0	26,2
Katalyytti	SSC	SSC	SSC	SSC	Moni

Suunta	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**
Pysyvä asetus (%)										
50 % venyminen										
Jakso 1 (%)	17,5	22,4	12,5	–	6,87	–	10,0	15,8	22,5	25,8
Jakso 6 (%)	27,9	32,9	20	–	11,25	–	18,6	22,5	32,5	36,7
100 % venyminen										
Jakso 1 (%)	31,2	30	21,4	22,4	7,0	9,7	10,6	15,8	32,5	35
Jakso 6 (%)	45	47,5	31	32,7	9,3	13,7	18,75	25	43,8	46
Kerroin (g)										
50 % venyminen										
Jakso 1 (g)	621	417	340	–	127	–	159	64	812	395
Jakso 6 (g)	581	367	299	–	109	–	132	45	735	395

21·07·95 9525:00

Taulukko 1 (jatkuu)

100 % venyminen

Jakso 1 (g)	907	635	449	268	277	141	195	95	1157	726
Jakso 6 (g)	794	499	399	240	231	113	150	77	1134	680
Neliömetripaino (g/m^2)	0 70		0 70		0 70		0 80		0 70	
Sidontalämpötila (°C)	102		0 70		0 51		0 40		112	

Prosessiparametrit

Esimerkki	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Virtausnopeus (g/reikä/min)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Suulakkeen sulalämpötila (°C)	220	219	227	216	211
Kehruupumppu (kierrosta/min)	14,9	15	15	15	15,1
Suulakkeen paino (kg/cm^2)	32,2	36,3	90,0	56,7	42,3
Sidontapaine (kg/lineaarinen cm)	68,3	70,9	68,6	67,9	67,3
Suulakepuristusnopeus (kierr./min)	82,3	79,3	78,5	79,3	86,9
Kehruunauha (mpm)	15	15,1	15,2	13,9	15,2
Kalanterin SP (mpm)	14,7	14,8	14,9	14,8	15,6
Ilman nopeus (mpm)	16,9	16,2	17	20,8	17,2
Ilmapuhallin SP (kierrosta/min)	1903	2115	1898	1512	2156
Jäähdytysilma (°C)	8	8	9	8	7
Jäähdytysilma SP (kierrosta/min)	1104	1106	1055	1050	1102
Sidontalämpötila (°C)	102	70	50	40	112

Tarkasteltaessa vetokerrointa, ASTM D-1682:ta sekä 50 %:n venymässä että 100 %:n venymässä suhteessa laskostettavuuteen ja pehmeyteen tai kuidun tai kankaan venymishelppouteen, on ilmeistä että tiheydeltään 0,921 kopolymeerihartsi, jonka sulaindeksi on 31 (esimerkki 1), antaa huomattavasti alemman vetokertoimen tai paremman laskostettavuuden ja pehmeyden verrattuna vastaavaan vertailuaineistoon (esimerkki 5), jonka tiheys on 0,917 ja sulaindeksi noin 26. Kun pysyvää kuosia pidetään elastisen palautuvuuden mittana, on ilmeistä, että esimerkissä nro 1, joka esittää ainetta, jonka tiheys on 0,921 ja sulaindeksi 31, on selvästi suurempi elastinen palautuvuus tai pienempi pysyvä kuosi 50 % venymässä kuin vertailuesimerkillä 5 samassa 50 % venymässä. Tarkasteltaessa 100 % venymätuloksia kankaalle esimerkissä nro 1, ei ole yhtä ilmeistä, että yksipaikkaisella katalyytillä tuotetun aineen avulla valmistetun kuidun elastinen palautuvuus olisi huomattavasti parempi. Huomattavasti parempi pehmeys ja elastinen palautuvuus 50 % venymän jälkeen osoittaa kuitenkin selvästi parempia ominaisuuksia.

Pysyvä kuosi mitattiin hystereesitesteillä, jotka suoritettiin Instron-mallilla 1122, jonka kitaleveys oli 13 cm ja 13 cm ja ristipään nopeus 13 cm/minuutti 50 ja 100 % venymässä kehruusidotun aineen annettujen jaksolukujen aikana. Tämä testi on modifikaatio ASTM:stä D-1682, jossa venytystä jaksotetaan eikä jatketa kankaan murtumiseen asti; määrätyn venytyksen jälkeen määrätyn jaksoluvun verran mitataan palautuvuuden tai pysyvän kuosin menetyspiste. Jäljempänä selostettua sulapuhallettua kangasta testattiin kaksi jaksoa. Vetokerroin on ensimmäisen ja viimeisen jakson aikana esiintynyt huippuvoimapiste.

Joskin parannusta ominaisuuksissa alkaa esiintyä n. 0,93 tiheydessä aineilla, jotka on johdettu polymeereistä, jotka tuotettu yksipaikkaisilla katalyyteillä, ilmenee esimerkeistä 2, 3 ja 4 selvästi, että elastinen palautuvuus, mitattuna pysyvän kuosin puuttumisena, on mitattavasti parempi kuin vertailumateriaalilla (esimerkki 5). Lisäksi esimerkit 2, 3 ja 4 osoittavat selvästi, että vetokerroin, joka liittyy laskostettavuuteen ja pehmeyteen, on paljon parempi näissä esimerkeissä ja sitä voidaan räätälöidä tiheyksien suhteen.

Samanlainen trendi esiintyy sitoutumislämpötilassa testiesimerkeillä verrattuna vertailuesimerkkiin. Esimerkki nro 1, jossa tiheys on 0,921, antaa 10 astetta alemman sitomislämpötilan kuin vertailuesimerkki nro 5, jossa tiheys on 0,917. Tämä merkittävä ero sitomislämpötilassa on vielä huomattavampi kun tiheys laskee, kuten esimerkit 2, 3 ja 4 esittävät. Kaikissa näissä esimerkeissä sitomislämpötilat ovat n. 40 - 70 °C alempia vertailuesimerkissä.

Lisätesti suoritettiin kehräämällä kuituja ja käyttäen sulapuhallusprosessia samanlaisilla aineilla. Kankaanvalmistuksessa on sulapuhallusteknologia hyvin tunnettu. Yleisesitys prosessista annetaan kirjassa "Meltblown Process", Meltblown Technology Today, Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco, California, 1989, sivut 7 - 12. Jälleen verrattiin tavanomaista monipaikkaisella katalyytillä tuotettua hartsia (esimerkki 9) yksipaikkaisella katalyytillä tuotettuihin etyleenikomonomeereihin, joilla oli vaihtelevat tiheydet ja sulaindeksit (esimerkit 6 - 8). Testaus suoritettiin käyttäen 51 cm Accurate Products Meltblown-linjaa. Suulakepuristin oli 5 cm Davis Standard, jonka pituus/halkaisijasuhde oli 30:1. Suulakkeessa oli 501 suulakereikää. Kunkin halkaisija oli n. 0,4 mm. Suulakkeen pituus oli 15:1 ja ilmaa rakoon oli asetettuna n. 0,15 mm. Tavanomainen vertailumateriaalina oli Dow Aspun 6180031, jota saadaan yhtiöstä Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Kukin muista testatuista hartseista oli yksipaikkaisilla katalyyteillä tuotettu etyleenikopolymeeri, joita Exxon Chemical Company tuottaa.

Taulukossa 2 esitetään yleisiä polymeerin ominaisuuksia, prosessiparametreja ja lopullisen kankaan testituloksia.

Taulukko 2

Sulapuhalluksen hystereesituloksia

Esimerkki	**6**	**7**	**8**	**9**
Komonomeeri	EB	EB	EB	EO
MI (dg/min)	105	95	31	150
Tiheys (g/cm^3)	0,917	0,888	0,888	0,931
DSC T_m (°C)	102	73,4	73,3	125
GPC M_w (K)	31,03	31,96	45,2	26,8
GPC M_n (K)	11,9	15	21,7	7,44
GPC M_w/M_n	2,61	2,13	2,1	3,6
SDBI (°C)	≤17,0	≤17,0	≤17,0	26,2
Katalyytti	SSC	SSC	SSC	Moni

Suunta	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**	**MD**	**TD**
Pysyvä kuosi (%)								
50 % venymä	22,5	22,5	16,7	16,7	15,8	15,8	30	28,3
Kerroin (g)								
50 % venymä	463	399	286	91	231	104	367	345
Kokonaistuntu (g)	69		15		13		84	
Neliömetripaino (g/m^2)	70		70		70		70	
Semi-kuitu, halkaisija (µm)	8,9		9,8		9,1		9,2	

Taulukko 2 (jatkuu)

Oleellisia prosessiparametrejä: (Sulapuhallus)

Esimerkki	**6**	**7**	**8**	**9**
Sula (°C)	420	420	430	420
Virtausnopeus (g/reikä/min)	0,4	0,4	0,4	0,4
% ilma	75	75	75	75
Ilman nopeus (m^3/min)	9,20	9,20	9,20	9,20
Ilman lämpötila (°C)	421	422	418	420
DCD (cm)	25,4	33	49,5	25,4
Paine (kg/cm^2)	21,72	22,78	50,97	15,61

Linja = 51 cm Accurate Meltblown-linjaa
Suulakepuristin = 5 cm Davisin standardi, 30:1 pituus/halkaisija
Suulakereikiä = 501
Suulakehalkaisija = 0,38 mm
Suulakkeen pituus = 15:1
Ilmarako = 1,5 mm

Kun tarkastellaan taulukossa 2 esitettyjä tuloksia vertailuesimerkkien 6 ja 9 välillä, huomataan, että esimerkin 6 kangas on huomattavasti joustavammin palautuva, mutta vetokertoimen suhteen se ei näyttäisi olevan merkittävästi helpommin venytettävissä kuin vertailuesimerkki nro 9. Juuri tällä alueella, tiheydessä 0,92 ja 0,93, tämän keksinnön edut mitä tulee pehmeyteen ja elastiseen palautuvuuteen, kuten myös sitomislämpötila, alkavat ilmetä. Kuten kehruu- tai sidontakokeiden tulosten kohdalla, nähdään sulapuhalluskokeen tuloksista, että ne ominaisuudet, jotka ovat niin haluttuja, alkavat ilmetä tällä alueella, mutta esiintyvät täysin ja selvästi alemmilla tiheysalueilla, kuten ilmenee niistä kankaista, jotka on valmistettu kuiduista, jotka on kehrätty yksipaikkaisella katalyytillä valmistetusta polymeerihartsista, esimerkit nro 7 - 8. Kummassakin koesarjassa elastinen palautuvuus tai pysyvän kuosin puute paranee polymeeriaineen tiheyden laskiessa. Toinen mitta "pehmeydestä" on kokonaistuntu. Nähdään se helposti, että esimerkki 6 tosiaankin antaa kuidut ja kankaan, jotka ovat pehmeämpiä kuin vertailuesimerkissä 9 esitetyt. Lukuunottamatta ulkopuolella olevia data-arvoja esimerkissä 6 olevalle vetokertoimelle, on ilmeistä että kopolymeerihartsit, jotka on tuotettu yksipaikkaisella katalyysillä, aikaansaavat keksinnönmukaisia kuituja ja kankaan, jolla on esitetyt edulliset ominaisuudet, jotka ovat tämän keksinnön etuja. Kokonaistunto mitataan Thwing, Albert Handle-O-Meterillä, malli 211-5 standardin TAPPI 4998 CM-85 testimenetelmän mukaan käyttäen 0,64 cm rakoa 20 cm x 20 cm kokoisella näytteellä.

Patenttivaatimukset

1. Kuidut, joissa on vähintään yhden etyleenin ja vähintään yhden komonomeerin kopolymeeriä, **tunnetut** siitä että polymeerin tiheys on 0,86 - 0,93 g/cm^3, molekyylipainojakauma (M_w/M_n) 1,8 - 3,5, sulaindeksi (ASTM - D 1238(E)) 4 - 1000 ja liukoisuusjakautumaleveysindeksi alle 25 °C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset kuidut, **tunnetut** siitä, että komonomeerit käsittävät yhden tai useamman seuraavista: propyleeni, buteeni-1, hekseeni-1, okteeni-1 ja 4-metyyli-1-penteeni.

3. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kuidut, **tunnetut** siitä, että kopolymeerin tiheys on 0,86 - 0,92 g/cm^3.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kuidut, **tunnetut** siitä, että kopolymeerin MWD on 2,0 - 2,5.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kuidut, **tunnetut** siitä, että kopolymeerin SDBI on alle 20 °C.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaiset kuidut, **tunnetut** siitä, että kopolymeerin tiheys on 0,86 - 0,89 g/cm^3 ja MWD on 2 - 2,2.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen kuitu, **tunnettu** siitä, että kopolymeerin
a) sulaindeksi on10 -1000 ja kuitu muodostettu sulapuhallusmenetelmällä,
b) sulaindeksi on 4 - 60 ja kuitu muodostettu kehruusidontamenetelmälllä tai
c) sulaindeksi 4 - 150 ja kuitu on muodostettu sulakehruumenetelmällä.

8. Kankaat, **tunnetut** siitä, että niissä on jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaista kuitua.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukaiset kankaat, **tunnetut** siitä, että niiden
a) pysyvä kuosi 6 jakson jälkeen 50 % venymällä koneen suunnassa on alle 25 %,
b) pysyvä kuosi 6 jakson jälkeen 50 % venymällä poikittaissuunnassa on alle 25 %,
c) vetokerroin 6 jakson jälkeen 50 % venymällä koneen suunnassa on korkeintaan 300 g ,

d) vetokerroin 6 jakson jälkeen 50 % venymällä poikittaissuunnassa on korkeintaan 300 g ja
e) kokonaistuntu on alle 75 g.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukaiset kankaat, **tunnetut** siitä, että ne on muodostettu sulakehruumenetelmällä ja että kopolymeerin sulaindeksi on 4 - 60.

11. Menetelmä jonkin patenttivaatimusten 1 - 6 mukaisten kuitujen muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että kuitu vedetään sulasta kopolymeeristä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä kuitujen muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että sula kopolymeeri johdetaan vähintään yhden muodostuslaitteen läpi, jossa on vähintään yksi kuitua muodostava aukko, ja tehdään jähmeäksi samanaikaisesti tai jälkeen.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä kuitujen muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että sula kopolymeeri vedetään jatkuvaksi tai tapulikuiduksi kopolymeeristä poikkeavan nesteen liikkeellä.

14. Laskostettavat kankaat, jotka sisältävät kuituja, jotka on muodostettu etyleenin ja yhden tai useamman komonomeerin kopolymeeristä (kopolymeereistä), **tunnetut** siitä, että kopolymeerin tiheys on alueella 0,86 - 0,93 g/cm^3, MWD 2 - 3,5, sulaideksi 4 - 1000 ja SDBI alle 25 °C.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukaisen kankaan **käyttö** puvuissa ja asusteissa.

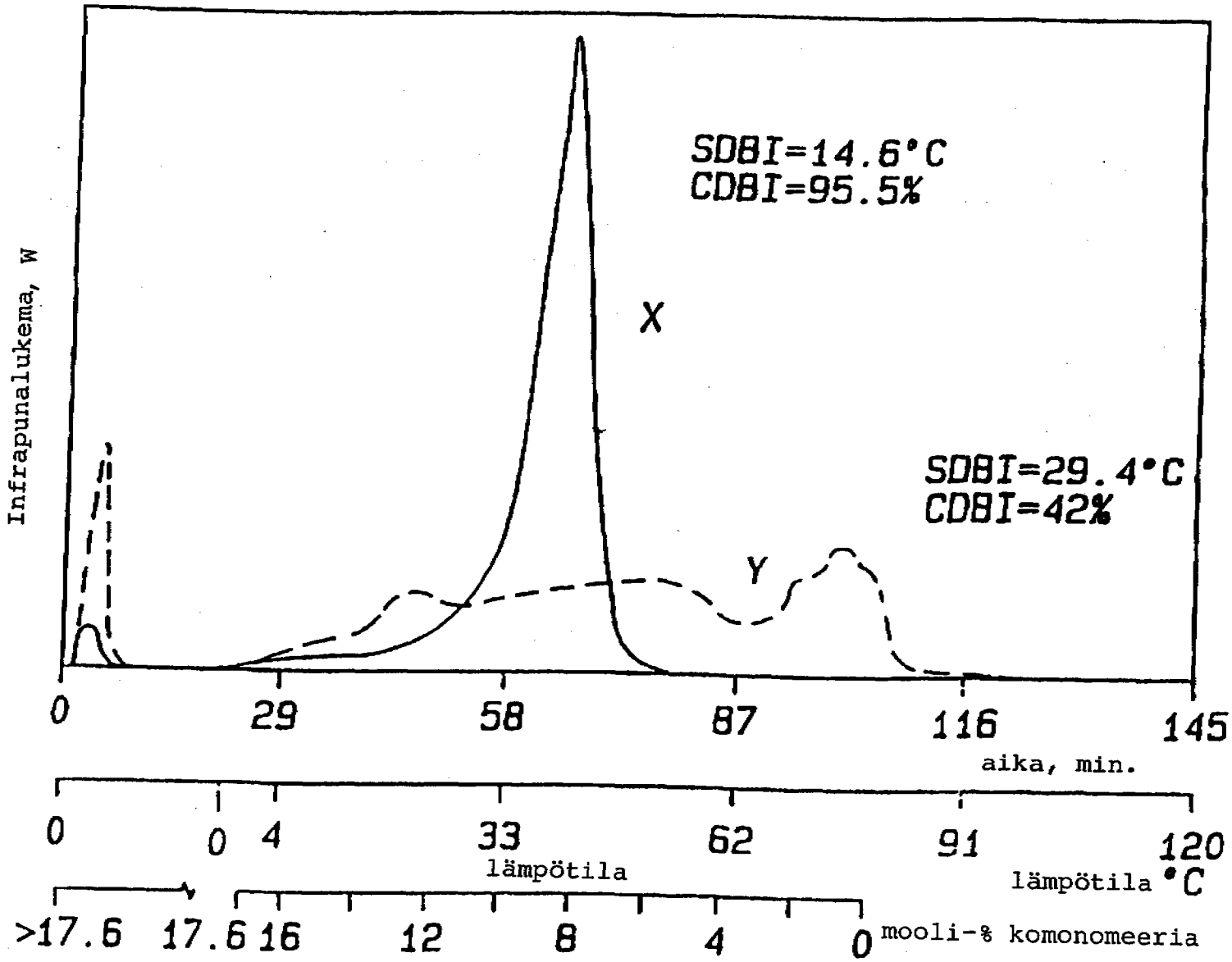

SDBI=14.6°C
CDBI=95.5%
X
SDBI=29.4°C
CDBI=42%
Y
Infrapunalukema, W
0
29
58
87
116
145
aika, min.
0
0
4
33
62
91
120
lämpötila
lämpötila °C
>17.6
17.6
16
12
8
4
0
mooli-% komonomeeria

Fig- 1

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS
952570	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US), tutkitut luokat
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	World Patents Index, Derwent, AN 1991-145614, JP3082816 FI patenttijulkaisu 79561 (D01F 6/30) EP hakemus-nro 48227 (C08J 5/18)	

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
26.5.03	Ritva Jokila