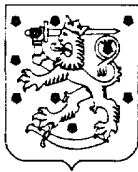




F1000105335B



SUOMI - FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 105335 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

31.07.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 6/04, 6/12, B01D 11/04

(21) Patentihakemus - Patentansökning

920660

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

14.02.1992

(24) Alkupaiva - Löpdag

14.02.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

15.08.1992

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

14.02.1991 DE 4104573 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Pluess-Stauffer AG, 4665 Oftringen, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Weinmann,Klaus, Rusterstrasse 10, 6501 Gau Bischofsheim, SAKSA, (DE)

2 •Tschersich,Lutz, Willi-Bredel-Strasse 43-15, 4070 Halle, SAKSA, (DE)

3 •Wolf,Bernhard Anton, Fontanastrasse 84, 6500 Mainz, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Papula Oy

Fredrikinkatu 61 A, 6.krs, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laite polymeerien teknistä fraktiointia varten
Förfarande och anordning vid teknisk fraktionering av polymerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

—

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää polymeerien teknistä fraktiointia varten, jossa käytetään uuttolonnia ja homogeeniä uuttolainetta, jossa homogeeninen syöttö tuodaan uuttolonnin osaan, joka on lähempänä yläpäätä, kun syötön tiheys, on suurempi kuin uuttolaineen tiheys, ja lähempänä alapäätä, kun syötön tiheys on pienempi kuin uuttolaineen tiheys. Keksintö koskee myös laitetta menetelmän toteuttamiseksi. Laite on edullisesti aikaisemmin käytetyn seulapohjaisen pulsaattori kolonnin sijasta ei-pulsaattori täyteainekolonnin, jolla saavutetaan parempi erotus, koska voidaan välttää sopivalla tavalla takaisinsekoittuminen.

Uppfinningen avser förfarande för teknisk fraktionering av polymerer, varvid används en extraktionskolonn och ett homogent extraktionsagens, varvid en homogen tillförsel tillförs extraktionskolonnen på ett område, vilket är närmare den övre ändan, då tillförselns täthet är större än extraktionsagenssets täthet och närmare den nedre ändan, då tillförselns täthet är mindre än extraktionsagenssets täthet. Uppfinningen avser även en anordning för förverkligande av förfarandet fördelaktigt med en i stället för en pulserande kolonn med fyllnadsmaterial fylld kolonn, vilken åstadkommer en bättre separering då en tillbakablandning kan undvikas.

MENETELMÄ JA LAITE POLYMEERIEIN TEKNISTÄ FRAKTIOINTIA
VARTEN - FÖRFARANDE OCH ANORDNING VID TEKNISK FRAK-
TIONERING AV POLYMERER

5 Keksintö koskee menetelmää polymeerien tek-
nistä fraktiointia varten, jossa käytetään uuttokolon-
nia ja uuttoainetta, samoin kuin laitetta tämän mene-
telmän toteuttamiseksi.

 Polymeerien fraktiointi liuoksesta on ennes-
tään tunnettua tekniikkaa julkaisuista, M.J.R: Cantow:
10 Polymer Fractionation; Academic Press N.Y. 1967, ja M.
Hoffman, H.Krömer, R.Kuhn: Polymeranalytik, Thieme
Verlag; Stuttgart 1977. Tällöin laimennetussa liuok-
sessa oleva polymeeri erotetaan molekyylipainonsa
ja/tai kemiallisen koostumuksensa perusteella faasi-
15 tasapainoa apuna käyttäen, jolloin usein toistuvilla
jaksoittaisilla perustoimenpiteiden toistoilla ja mie-
lekkäillä välifraktioiden jälleenyhdistämisillä saa-
daan aikaan hyvä erotustulos. Menetelmän taloudellinen
hyväksikäyttö on kuitenkin arveluttava työajan ja liu-
20 ottimien suurien käyttökustannuksien takia, joita
tarvitaan, kun fraktioinnin mittasuhte ylittää gram-
man.

 Alussa mainitun tunnetun tekniikan mukainen
menetelmä on jo aikaisemmin julkaistu patenttijul-
25 kaisussa DE 32 42 130. Tässä ennestään tunnetussa me-
netelmässä käytetään edullisesti hyväksi sellaista
ilmiötä, että polymeerinäytteestä, jolla on suuri mo-
lekylaarinen ja/tai kemiallinen epäyhtenäisyys, voi-
daan valmistaa tuotteita, joilla on pienempi epäyhte-
30 näisyys, kun fraktioitavat polymeerit liuotetaan sopi-
vaan yksi- tai useampikomponenttiseen liuottimeen ja
tätä liuosta tai vast. tätä syöttöä uutetaan jatkuvas-
sa vastavirrassa toisen nesteen tai vast. uuttoaineen
avulla, joka sisältää samat liuotinkomponentit kuin
35 syöttö. Tällöin liuotinkomponentti(-komponentit) syö-
tössä ja uuttoaineessa valitaan siten, että ensiksikin

- lähtöpolymeereistä ja liuotinkomponentista(-komponenteista) käyttölämpötilassa koostuva kokonaisjärjestelmä muodostaa puutteellisen sekoittumisen, toiseksi
5 että syötön koostumus faasidiagrammissa vastaa tämän puutteellisen sekoittumisen ulkopuolella olevaa pistettä, ja kolmanneksi, että uuttoaineen koostumus on valittu siten, että yhdysviiva syötön ja uuttoaineen (käyttösuora) välillä leikkaa puutteellisen sekoittumisen.
- 10 Erotuksen optimoimiseksi syöttö- ja uuttoa-
ainevirtojen suhde tulisi valita siten, että käyttö-
pisteessä, so. fraktiointilaitteen koko sisällön kes-
kikoostumus stationaarisessa käytössä, on korkeampi
15 polymeeripitoisuus kuin käyttökäyrän ja alemman poly-
meeripitoisuuden omaavan jakautumiskäyrän leikkauspis-
teessä . Kaikissa tapauksissa käyttö piste valitaan
puutteellisen sekoittumisen sisältä. Fraktioiminen on
saatu aikaan, niin että uuttokolonnein asetetut poly-
20 meerimolekyylit, jakautuvat eri laajuudessa vastakkai-
sesti virtaaviin faaseihin riippuen niiden molekyylipainosta ja vast. kemiallisesta koostumuksesta ja
vast. geometrisesta rakenteesta, jolloin jakautuminen
helpottuu lisätoimenpiteiden avulla, kuten esim. faa-
sien voimakkaalla dispergoimisella. Työskennellään
25 siis jatkuvan vastavirtauuttamisen erityisellä alueel-
la, jossa edullisesti käytetään "sisäistä puutteellis-
ta sekoittumista", jolloin esiintyy seoksen jakaantu-
mista vain polymeerin läsnäollessa. Yksinkertaisesti
sanottuna esim. eripitkien polymeerimolekyylien tapa-
30 uksessa ei tarvitse päättää, pidetäänkö tiettyä liuo-
tinta, joka on vain rajoitetusti toisen kanssa sekoit-
tuva, toiseen nähden edullisempänä, vaan ainoastaan
halutaanko polymeeri mieluummin laimennettuun tai vä-
kevöityyn toistensa ohi virtaavaan faasiin.
- 35 Näissä ennestään tunnetuissa menetelmissä on
epäedullista, että termodynaamisista perusteista joh-
tuen ei voida välttää epäkohtaa, että poistettu sooli

vielä sisältää huomattavia määriä pitkiä ketjuja, so. että tyydyttävä fraktiointi saadaan ainoastaan useamalla erillisellä kokeella. Fraktiointimenetelmää ei siis voida pitää teknisesti käyttökelpoisena.

5 Keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin menetelmä ja laite polymeerien teknistä fraktiointia varten, jolla esim. suurimolekyylliset aineet voidaan erottaa samalaisella tarkkuudella kuin pienmolekyylliset aineet ja tietysti eri kriteerien (erityisesti
10 molekyylipainon, kemiallisen rakenteen, geometrisen rakenteen) perusteella. Menetelmä soveltuu myös muovien valmistamiseen/kierrättämiseen ja uudelleen hyväksikäyttöön, ja menetelmän jälkeen tai vast. laitteella fraktiointin jälkeen polymeeriä voidaan käyttää hyväksi dispergointiaineena ja/tai jauhatusapuaineena täyteaineissa ja/tai mineraaleissa ja/tai pigmenteissa.

 Keksintö toteutetaan menetelmän osalta patenttivaatimuksen 1 ja laitteen osalta patenttivaatimuksen 18 tunnusmerkkien mukaisesti. Edullinen keksinnön mukainen menetelmän käyttö on tehty tunnetuksi patenttivaatimuksessa 15 ja fraktioitu polymeeri patenttivaatimuksissa 16 ja 17.

 Menetelmän ja laitteen edelleen edullisia sovellutuksia on esitetty patenttivaatimuksen 1 ja vast. patenttivaatimuksen 18 jälkeisissä patenttivaa-
25 timuksissa.

 Keksinnön mukaisessa menetelmässä polymeerien teknistä fraktiointia varten, jossa käytetään uuttokolonnia ja homogeenistä uuttoaainetta, on edullisesti
30 seuraavat reaktiovaiheet:

- a) homogeeninen syöttö tuodaan uuttokolonnin osaan, joka sijaitsee lähempänä kolonnin yläpäättä, kun syötön tiheys on suurempi kuin uuttoaineen tiheys, ja lähempänä alapäättä, kun syötön tiheys on pienempi kuin
35 uuttoaineen tiheys;
- b) homogeeninen uuttoaaine tuodaan uuttokolonnin alapäättä lähempänä sijaitsevaan osaan, kun syötön tiheys

- on suurempi kuin uuttoaineen tiheys, ja yläpäättä lähempänä sijaitsevaan osaan, kun syötön tiheys on pienempi kuin uuttoaineen tiheys, jolloin yläsyöttökohdan alapuolella oleva kolonnin osa pidetään ensimmäisessä
- 5 lämpötilassa T_1 ;
- c) syötön ja uuttoaineen virtaukset valitaan siten, että lämpötilassa T_1 esiintyy kaksi faasia rinnakkain ja että tapahtuu lähtöpolymeerin toivottua jakautumista molempiin saatuihin fraktioihin, jolloin uuttoa-
- 10 neesta saatu polymeeriä vähemmän sisältävä faasi kulkeutuu eteenpäin seuraavaan kolonnin osaan, jossa valitsee lämpötila T_2 , joka on alempi kuin lämpötila T_1 , kun polymeeriliukoisuus pienenee lämpötilan laskiessa, ja korkeampi kuin lämpötila T_1 , kun polymeeriliukoisuus
- 15 pienenee lämpötilan kasvaessa;
- d) lämpötilassa T_2 erottuu polymeeriä runsaammin sisältävä faasi, joka siirtyy viereisen kolonnin osaan, jossa lämpötila on T_1 , ei liukene siihen enää täydellisesti ja on mukana uuttoprosessissa siten, että stationääritilassa kolonnin päässä, josta tämä faasi
- 20 poistetaan, saadaan geelifaasi, joka sisältää tässä yhdessä fraktiossa toivotut molekylaariset osat;
- e) toisesta päästä kolonnia poistetaan soolifaasi, joka sisältää tässä toisessa fraktiossa toivotut molekylaariset osat; ja
- 25 f) vaiheita (a) - (e) toistetaan käyttämällä saatua geelifraktiota suoraan syöttönä, kunnes lähtönäyte on jaettu toivottuun määrään fraktioita.

Keksinnön mukaiseen laitteeseen menetelmän

30 toteuttamiseksi kuluu edullisesti pitkänomainen uuttokolonne, johon kuuluu alempi osa, joka on varustettu ensimmäisellä lämpötilansäätimellä, ja tätä seuraava toinen ylempi osa, joka on varustettu toisella lämpötilansäätimellä, sekä uuttokolonnin yläpään puoliosassa

35 osassa ensimmäinen tulokohta syöttö-uuttoainetta varten, uuttokolonnin alapään puoleisessa osassa oleva toinen tulokohta uuttoainetta-syöttöä varten, frak-

tionpoistokohta uuttokolonnin yläpäässä ja fraktionpoistoputki uuttokolonnin alapäässä.

Keksinnön mukaisesti on eduksi ja ensi kerran mahdollista jakaa lähtöpolymeerit yhdessä menetelmä-
5 vaiheessa siten, että erotettu, toivotun yhtenäisyyden omaava soolifraktio soveltuu heti käytettäväksi ja muodostunut geelifraktio voidaan välittömästi käyttää uudelleen seuraavan fraktion uuttamiseen, uuttoaineen
kokoonpanon, tulovirtauksen määrittämisen sekä lämpötilan säätämisen suhteen muutetuissa olosuhteissa.
10

Edullisella tavalla erotetaan syötön tai vast. uuttoaineen tulokohdan yläpuolella tai vast. alapuolella pidemmälle ylöspäin ja vast. alaspäin kuljetetusta soolifaasista uusi polymeeririkas faasi,
15 jolloin tämä uudelleen sedimentoituva tai vast. nouseva faasi edullisesti sisältää huonommin liukenevat molekyylit.

Edullisen keksinnön mukaisen lisäsovellutuksen mukaan lämpötila T_1 valitaan edullisesti binäärisen
20 systeemin tapauksessa sameuskäyrän ääriarvosta 30°C :een asti puutteellisen seoksen sisäpuolella ja tertiäärisen systeemin tapauksessa neste/nesteenjakaantumisen lämpötila-alueelta, jolloin sekä binäärisen että myös tertiäärisen systeemin T_2 valitaan
25 polymeerien liukoisuuteen vaikuttavan lämpötilan perusteella 40°C :een asti T_1 :stä.

Erikoisesti on vielä suunniteltu, että käytettäessä menetelmävaiheessa (f) seosliuottimia, joissa termodynaamisesti parempien komponenttien pitoisuutta lisätään niin paljon, että pidettäessä lämpötila T_1 on syöttönä käytetyn edellisestä menetelmävaiheesta saadun geelifraktion helpommin liukenevat osat tulevat liukoisiksi. Tällöin lämpötila T_2 syötön kasvaneen yhtenäisyyden seurauksena on lähempänä lämpötilaa T_1 kuin edellisessä vaiheessa.
35

Käytettäessä yksikomponenttiliuotinta menetelmävaiheessa (f) tapauksessa, jossa polymeeriliukoi-

suus vähenee laskevan lämpötilan mukaan, lämpötilaa T_1 nostetaan ja lämpötila T_2 säädetään etäisyyden päähän lämpötilan T_1 alapuolelle, joka kasvaa systeemin sekoi-
tuslämmön laskevan osuuden mukaan, kun taas edullises-
5 ti käytettäessä yksikomponenttiliuotinta siinä tapauk-
sessa, jossa polymeeriliukoisuus vähenee nousevan läm-
pötilan mukana, lämpötilaa T_1 lasketaan ja lämpötila T_2
vastaavasti valitaan tämän arvon yläpuolelta.

Keksinnön mukainen menetelmä ja keksinnön
10 mukainen laite sopivat esim. seuraavaan neljään frak-
tiointitehtävään:

1.) Polymeerinäytteiden tekniseen fraktiointiin, jotka
sisältävät ainoastaan lineaarisesti muodostettuja eri
molekyyllipainoisia molekyylejä, jotka koostuvat kemi-
15 allisesti identtisisistä rakenneosista (lineaarisia ho-
mopolymeerejä), jolloin polymeeriliukoisuus pienenee
molekyyllipainon kasvaessa ja lämpötilan laskiessa ja
jolloin syötön tiheys on suurempi kuin uuttoaineen
tiheys.

20 2.) Polymeerinäytteiden tekniseen fraktiointiin, jotka
sisältävät ainoastaan lineaarisesti muodostettuja eri
molekyyllipainoisia molekyylejä, jotka koostuvat kemi-
allisesti identtisisistä rakenneosista (lineaarisia ho-
mopolymeerejä), jolloin polymeeriliukoisuus pienenee
25 lämpötilan kasvaessa ja syötön tiheys on suurempi kuin
uuttoaineen tiheys.

3.) Polymeerinäytteiden tekniseen fraktiointiin, jotka
sisältävät ainoastaan lineaarisesti muodostettuja eri
molekyyllipainoisia molekyylejä, jotka koostuvat kemi-
30 allisesti identtisisistä rakenneosista (lineaarisia ho-
mopolymeerejä), jolloin polymeeriliukoisuus pienenee
molekyyllipainon kasvaessa ja lämpötilan laskiessa ja
jolloin syötön tiheys on pienempi kuin uuttoaineen
tiheys.

35 4.) Polymeerinäytteiden tekniseen fraktiointiin, jotka
sisältävät ainoastaan lineaarisesti muodostettuja eri
molekyyllipainoisia molekyylejä, jotka koostuvat kemi-

allisesti identtististä rakenneosista (lineaarisia homopolymeerejä), jolloin polymeeriliukoisuus vähenee molekyylipainon kasvaessa ja lämpötilan kasvaessa ja jolloin syötön tiheys on pienempi kuin uuttoaaineen

5 tiheys.

Ensin mainitussa tapauksessa homogeeninen syöttö tuodaan uuttokolonnin yläpäästä lähempänä sijaitsevaan osaan ja homogeeninen uuttoaaine tuodaan uuttokolonnin alapäästä lähempänä sijaitsevaan osaan,

10 jolloin lämpötila T_1 on korkeampi kuin lämpötila T_2 .

Toisessa tapauksessa tapahtuu syötön ja uuttoaaineen lisäys samalla tavalla kuin tapauksessa 1, jolloin kuitenkin lämpötila T_2 on korkeampi kuin lämpötila T_1 .

15 Kolmannessa tapauksessa homogeeninen syöttö tuodaan uuttokolonnin alapäästä lähempänä sijaitsevaan osaan ja uuttoaaine uuttokolonnin yläpäästä lähempänä sijaitsevaan osaan, jolloin lämpötila T_1 on korkeampi kuin lämpötila T_2 .

20 Neljännessä tapauksessa tapahtuu syötön ja uuttoaaineen läpijohtaminen samalla tavalla kuin tapauksessa 3, jolloin kuitenkin lämpötila T_2 on korkeampi kuin lämpötila T_1 .

Syötön koostumus määritetään edullisella tavalla Gibbschen faasikolmiossa olevan pisteen avulla, joka sijaitsee kyseessä olevan systeemin puutteellisen sekoittamisen ulkopuolella tietyssä työskentelylämpötilassa. Tämän lähtöliuoksen tulee olla mahdollisimman konsentroitu polymeereistä ja, siinä tapauksessa, että

25 käytetään seosliuottimia, tulee sisältää vain riittävä määrä termodynaamisesti huonoa liuotinta.

30

Liuottimen valinta jatkuvaa fraktiointikäyttöä varten valitaan sen perusteella, että saadaan pysyvä neste/nesteen-jakaantumisen. Käytettäessä yksikomponenttiliuotinta lämpötila T_1 valitaan edullisesti siten, että se on maksimisameuslämpötilan alapuolella, kun polymeerin liukoisuus pienenee lämpötilan laskies-

35

sa ja minimisameuslämpötilan yläpuolella, kun polymeerin liukoisuus vähenee lämpötilan kasvaessa. Käytettäessä seosliuotinta lämpötila T_1 valitaan niin, että saadaan pysyvä neste/nesteen-jakautuminen (kiteiden muodostumisen estäminen), ettei tapahdu polymeerin ketjunmuodostusta ja että makroskooppinen faasinerotus tapahtuu laitteessa faasien viipymisajan aikana. Syötö pidetään kokonaisfraktiointiajan stabiilina suhteessa liukoisen tai kiinteän faasin saostamiseen ja polymeeri ei saa näiden olosuhteiden aikana osoittaa minkäänlaista ketjunmuodostusta. Seosliuottimien koostumus valitaan edullisesti jokaisen fraktioinnin mukaan niin, että Gibbschen faasikolmion pisteiden välillä oleva yhdysviiva, joka edustaa syötön ja uuttoaineen koostumusta, leikkaa asiaan kuuluvat puutteelliset sekoittumiset. Syötön koostumuksen esimerkkejä on esitetty myöhemmin esimerkiosan taulukossa.

Lähtöpolymeerit erotetaan edullisesti ketjupituuksien mukaan tai edelleen lineaarisen, haaroittuneen tai syklisen rakenteen mukaan tai kemiallisesti erilaisten rakenneosien erilaisten pitoisuuksien mukaan. Jos lähtönäytteen polymeerimolekyylit eivät ainoastaan eroa molekyylipainoltaan vaan myös geometriselta rakenteeltaan, esimerkiksi lineaarisuudeltaan tai eri haaroittuneisuusasteeltaan, ja/tai kemialliselta rakenteeltaan, esimerkiksi monomeereistä A ja B koostuvat kopolymeerit, täytyy liuotin valita erityisen tavoitteen asettamisen perusteella. Sama pätee syklisten yhdisteiden fraktioinnissa. Tämä tarkoittaa, että haluttaessa esimerkiksi kopolymeerien toivottua erotusta niiden kemiallisen koostumuksen mukaan (suurin piirtein riippumatta niiden molekyylipainoista), liukoisuus valittuihin uuttoaineisiin täytyy olla enemmän riippuvainen polymeerien kemiallisesta luonteesta kuin niiden molekyylimassoista. Jos A:tä runsaasti sisältävät polymeerimolekyylit ovat huominkin liukenevia kuin B:tä runsaasti sisältävät molekyylit,

niin edelliset saadaan geelifraktioon ja viimeksi mainitut soolifraktioon.

Kopolymeerien liukoisuus on riippuvainen ensiksikin niiden molekyylimassoista ja toiseksi niiden kemiallisesta koostumuksesta. Lukuisissa tapauksissa 5 löydettiin liuotin/saostumis-aineyhdistelmiä, jotka erottivat ensimmäiseen tai toiseen tekijään perustuen. Tällaisia sopivia pareja alan ammattimies saa selville tunnettujen menetelmien, saostustitrauksien avulla.

10 Homogeeninen uuttoaaine voi olla yksi- tai useampikomponenttinen liuotin. Toistettaessa menetelmävaiheita patenttivaatimuksen 1 mukaisen tunnusmerkin (f) mukaisesti, kun käytetään seosliuottimia siten, että, niiden termodynaamisesti parempien komponenttien 15 pitoisuutta lisätään, niin säilytettäessä lämpötila T_1 syöttönä käytetyn, edellisestä menetelmävaiheesta saadun geelifraktion lyhytketjuiset osat tulevat edullisesti liukoisiksi. Lämpötila T_2 on tällöin syötön lisääntyneen yhtenäisyyden takia valittava lähemmäksi 20 T_1 :tä kuin vaiheessa (d).

Keksinnön mukaisen edullisen sovellutuksen mukaisesti, kun käytetään yksikomponenttiliuotinta, lämpötilaa T_1 korotetaan suhteellisesti, ja toisen faasin erottumista varten valitaan tarpeeksi paljon 25 sen alapuolella oleva lämpötila T_2 (edellä olevan tapauksen (1) mukaisesti).

Suhteelle $T_1 : T_2$ ei voida asettaa yleisiä kriteerejä. Täydellisen fraktioidinnin aikana, so. laajasti jakautuneen lähtöaineen jakamisessa useampaan 30 fraktioon, joiden epäyhtenäisyys on pienempi, täytyy lämpötilojen T_2 ja T_1 toistuvien fraktiointivaiheiden mukana, jolloin syötön epäyhtenäisyys pienenee, lähes tyä toisiaan. Valitun käyttölämpötilan T_1 etäisyys jakautumislämpötilasta T_2 tietyssä liuoksen koostumuksessa määräytyy fraktioidinnin tavoitteen mukaisesti. 35

Menetelmän toteuttamiseksi on tieto lähtöjakautumasta ja fraktioiden toivotusta yhtenäisyydestä-

voitteesta tärkeä. Mitä epäyhtenäisempi jaettava tuote on sitä pienempänä täytyy jokaisessa uuttovaiheessa poistettu sooliosa pitää, jotta saadaan toivottu fraktiointi. Siten pienien määrien uuttaminen voidaan toteuttaa uuttoaineen virtauksen alentamisella samalla syötönvirtauksella tai käyttämällä uuttoainetta, jolla on alempi liuotusvoima ja pitämällä molemmat virtaukset muuttumattomina.

Edullisesti polyakryylihapon erottamisessa syöttönä käytetään sen konsentroitua vesiliuosta, joka on veden ja Mg-suolan tai toisen analogisesti vaikuttavan suolan seos, ja uuttoaineena käytetään Mg-suolan konsentroitua vesiliuosta tai sen vast. analogisia suoloja.

Polyvinyylidikloridin (PVC)-molekyylien erotukseen valitaan edullisesti syöttökoostumukseksi 100% seos, joka koostuu THF/vesi/PVC, 75 - 85%/7,5 - 12,5%/7,5 - 12,5%, uuttoaineeksi 100% seos, joka koostuu THF/vedestä suhteessa 80 - 90%/10 - 20%, lämpötilaksi T_1 22 - 26°C ja käyttökonsentraatioksi 4 - 6% PVC.

Polyisobutyleeni (PIB)-molekyylien erotukseen valitaan edullisesti syöttökoostumukseksi 100% seos, joka koostuu tolueeni/metyylietyyliketoni/PIB, 68 - 76%/13 - 17%/11 - 15%, uuttoaineeksi 100% seos, joka on tolueeni/metyylietyyliketonista 75 - 85%/15 - 25%, lämpötilaksi T_1 20 - 24°C ja käyttökonsentraatioksi 3 - 5 % PIB.

Tällaisissa olosuhteissa suoritettavalle fraktioinnille uuttokolonniin syötetty optimi polymeerimäärä on edullisesti esimerkiksi keskimäärin 3 - 5 p-% polymeeriä laskettuna kokonaisnestesisällöstä.

Pylvääseen syötetty polymeerimäärä täytyy määrittää yksilöllisesti jokaista systeemiä varten. Kuitenkin yleisenä sääntönä voidaan pitää, että fraktioitaessa alikriittisellä alueella polymeeripitoisuus, joka on 1/3 kriittisestä pitoisuudesta on edul-

linen, ja että ylikriittisessä fraktioinnissa polymeeri-
ripitoisuus on edullisesti $4/3$ - $7/3$ kriittisestä pi-
toisuudesta.

5 Fraktioinnissa käytettävien lämpötila-
alueiden suhteen lähdetään siitä, että työskennellään
huoneen lämpötilassa, tästä tavanmukaisesti voidaan
kuitenkin poiketa kemiallisten tarpeet huomioiden,
kuten esim. polyetyleenin tapauksessa, jolle ei ole
olemassa mitään liuotinta lämpötilassa alle n. 100°C .

10 Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu sopi-
valla tavalla muovien valmistukseen ja kierrättämiseen
ja uudelleenkäyttöön. Menetelmän mukaisesti fraktioi-
tua polymeeria voidaan edullisesti käyttää dispergoin-
tiaineena ja/tai jauhatusapuaineena täyteaineissa
15 ja/tai mineraaleissa ja/tai pigmenteissä, erikoisesti
paperiteollisuudessa.

Keksinnön mukaiseen laitteeseen menetelmän
toteuttamiseksi kuuluu edullisesti seulapohjaisen pul-
saattorikolonnin asemasta täyteaineella täytetty ei-
20 pulsaattorikolonne, joka rakenteensa perusteella vaa-
tii verraten pieniä teknisiä käyttökustannuksia ja
johtaa parempaan erotukseen, koska uudestaan sekoittu-
minen edullisesti estyy.

Edullisesti täyteaine on vapaa läpihuuhtoutu-
25 vista tai nesteen täyttämistä rei'istä ja muodostaa
pinnan, jolle ei kumpikaan faasi tartu. Uttokolonne
on erään edullisen keksinnön mukaisen sovellutuksen
mukaan jatkuvatoiminen tai jaksoittaisesti sekoitetta-
va kolonne, jolloin sekoitettavan kolonnin tapauksessa
30 käytetään edullisesti levy (Scheibel) kolonnia.

Uttokolonnein kuuluu edullisesti lisäksi
yksi tai useampia sekoitus-erotus vaiheita ja se muo-
dostaa erään edullisen sovellutuksen mukaisesti molem-
pien lämpötilasäätimen asemasta yhden lämpötilasäati-
35 men, joka muodostaa lämpötilagradientin pitkin frakti-
ointipylvästä.

Muodostetussa uuttokolonnin pylväässä geeli-faasin soolifaasia suurempia tiheyksiä varten on järjestetty edelleen alue, jonka lämpötila on T_1 :n yläpuolella, tai vast. päinvastaisessa tapauksessa alue, jonka lämpötila on T_1 :n alapuolella, ja joka sijaitsee homogeenisen syötön sisääntulon yläpuolella tai vast. alapuolella, ja jossa sopivalla tavalla on luotu olosuhteet, joissa edelleen ylös ja vast. alaspäin kulkeutuvasta soolifaasista erottuu uusi faasi, jolloin uudelleen sedimentoituva ja vast. ylöspäin nouseva faasi edullisesti sisältää huonommin liukenevat komponentit.

Edellä mainitussa ensimmäisessä tapauksessa saadaan erotus laskemalla lämpötilaa T_2 lämpötilaan T_1 verrattuna, jolloin erotettu faasi ei termodynaamisista syistä johtuen, myöskään saavuttaessaan vyöhykkeen, jonka lämpötila on T_1 , enää liukene uudestaan. Tarvittava jäähdytys riippuu mainitussa ensimmäisessä tapauksessa (normaali tapauksessa) käytetystä systeemistä. Sopivalla tavalla tehdään siten soolia muodostavan vastaanottajafaasin käsittely, jota voidaan verrata niin sanottuun refluksointiin (takaisinvirtaukseen). Saavutettu erotusvoima vastaa alueetta, jolla käytetyllä menetelmällä saadaan (uudistettu tislauksen ja vast. uuttaminen) pienimolekyyllisiä seoksia.

Suunnitellun kulloisenkin uuttamisen avulla yläosassa muodostunut uusi polymeeripitoinen faasi tekee mahdolliseksi teknisellä ja taloudellisella tavalla jakaa lähtöpolymeeri yhdessä reaktiovaiheessa siten, että erotettu, toivotun yhtenäisyyden omaava soolifraktio on käytettävissä välittömästi ja että muodostunut geelifraktio on käytettävissä välittömästi uudestaan seuraavan fraktion erottamiseen toistetun uuttamisen avulla, jossa olosuhteita on muutettu.

Keksinnön mukaisena lisäetuna on, että polymeerien teknisessä fraktioinnissa geelien sisäänsyöttö uutena syöttönä on riittävä ja siten soolia ei tarvit-

se työstää uudelleen syötöksi sisäänsyöttöä varten, jolloin aikaa ja liuottimien käyttöä ja siten myös käyttökustannuksia voidaan pienentää huomattavasti. Tämä on varsin tärkeää huomioitaessa, että aikaisemmin
5 tunnetuissa menetelmissä soolifraktio on pitänyt saat-
taa uudestaan syötöksi kapeiden fraktioiden saamiseksi.

Edullisesti menetelmää toteutetaan niin, että yksittäisissä menetelmän läpimenoissa uutetaan pieniä
10 määriä helposti liukenevaa materiaalia, koska tämä ei
ainoastaan johda korkeampaan fraktiointitehokkuuteen, kun työskentely sijoittuu syvemmälle puutteelliseen sekoittuvuuteen, vaan sillä on myös käytännön etuja, kun geelifaasi välittömästi voidaan käyttää syöttönä
15 seuraavassa menetelmän läpimenossa ja vaihteluilla käyttöolosuhteissa on huomattavasti pienempiä seurauksia. Tässä tulee ottaa huomioon eräs olennaisesti käytännöllinen merkitys, että näin voidaan säästää huomattava määrä liuottimia, kun jokaisessa menetelmän
20 läpimenovaiheessa voidaan uuttaa lopullinen fraktio.

Seuraavassa keksintöä kuvataan yksityiskoh-
taisesti viittaamalla oheisiin piirustuksiin, joissa

kuva 1 esittää kaaviokuvaa eräästä laitteesta menetelmän toteuttamiseksi keksinnön mukaisesti,

25 kuva 2 esittää menetelmäkaaviota keksinnön mukaisesta menetelmästä polymeerien teknisen frakti-
oinnin kuvaamiseksi,

kuva 3 esittää esimerkkiä fraktiointikaavas-
ta, joka esittää keksinnön mukaisen menetelmän neljäs-
30 sä vaiheessa tapahtuvaa fraktiointia,

kuva 4 esittää graafista esitystä, jossa μ
esittää logaritmista suhdetta erään polymeerin osan, jonka polymerisaatioaste on i soolissa, ja geelin vä-
lillä moolimassaan (M) nähden. Siten voidaan tehdä
35 kvantitatiivinen arviointi fraktiointitehosta. Lineaa-
risen osan suurempi nousu keksinnön mukaisen jatkuva-
toimisen polymeerifraktioinnin tapauksessa (●) osoit-

taa vastakkaisesti käyrän pienemmän nousun tekniikan tason mukaisen jatkuvatoimisen polymeerifraktioidinnin (o) tapauksessa, ja keksinnön mukaisen laitteiston paremman fraktiointitehon,

5 kuva 5 esittää kaavamaisesta esitystä systeemin sakeuskäyrästä, jossa polymeerin liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa (ylempi puutteellinen sekoittuvuus) ja vast. lisääntyy (alempi puutteellinen sekoittuvuus).

10 Kuvissa 1 ja 2 on esitetty kaavamaisesti periaatteellinen menetelmän kulku uuttokolonilla 10, joka on täytetty täyteaineella ja joka on toiminnassa. Tässä on esitetty yllä mainittu ensimmäinen tapa jatkuvatoimisesta teknisestä polymeerien fraktioidinnista, 15 jotka sisältävät ainoastaan lineaarisesti muodostettuja ja molekyylipainoltaan erilaisia molekyylejä, jotka koostuvat kemiallisesti identtisistä rakenneosista (lineaarisia homopolymeerejä), jolloin polymeeriliukoisuus pienenee molekyylipainon kasvaessa ja lämpötilan laskiessa ja jolloin syötön tiheys on suurempi 20 kuin uuttoaineen tiheys. Kuvassa on esitetty uuttokolonni 10, joka koostuu pitkänomaisesta, olennaisesti sylinterimäisestä pylvästä, joka on täytetty täyteaineella 11. Täyteaine 11 koostuu inertistä aineesta. Se 25 on vapaa läpihuuhtoutuvista ja nesteentäytteistä reistä ja muodostaa pinnan, jolle ei mikään polymeeriä sisältävä faasi tartu.

Uuttokolonissa 10 on alapäässä geelin ulostulo 12, joka voidaan sulkea sulkulaitteella 13, kuten 30 esim. hanalla tai venttiilillä. Uuttokolonin alapään puoleisessa osassa on sisääntulo 14 uuttoaineen sisääntuloa varten ja suunnilleen uuttokolonin 10 keskellä on järjestetty sisääntulo 15 syötön sisääntuloa varten, kun taas uuttokolonin 10 yläpäässä on ulostulo 16 soolin poistamista varten. Ylemmän sisääntulon 35 alapuolella oleva uuttokolonin osa pidetään säädettävässä lämpötilassa T_1 kaavamaisesti merkityllä lämpöti-

lansäätimellä 17, joka kuvassa 1 on esitetty ainoastaan kaavamaisesti lämmittävänä tai vast. jäähdyttävänä vaippana. Uuttokolonnin 10 täyttö täyteaineella 11 jatkuu sisääntuloalueen 15 yli ylöspäin yli lämpötilan ylimenoalueelta osaan, joka pidetään toisella kaavamaisesti esitetyllä lämpötilansäätimellä 18 lämpötilassa T_2 . Lämpötilan T_2 säätö täytyy olla sopivan etäisyyden päässä syötöntulosta. Rajatapauksessa voivat T_1 ja T_2 rajoittua suoraan toisiinsa. Syötön tuonti sisääntuloon 15 samoin kuin uuttoaineen lisäys sisääntuloon 14 tapahtuu kuvissa ei esitetyllä tavalla pumpun avulla.

Eräässä edullisessa sovellutuksessa uuttokolonni on muodostettu sekoitettavana kolonnina. Tällöin sekoitettava kolonni voi olla esimerkiksi levy (Scheibel)-kolonni. Toisessa erityisessä sovellutusmuodossa käytetään uuttokolonnia, jossa on yksi tai useampia sekoittaja-erotinvaihteita.

Menetelmän lisäsovellutuksena polymeerin teknistä fraktiointia varten sopii myös lämpötilansäädin, joka muodostaa lämpötilagradientin pitkin uuttopylvästä.

Uuttokolonnin 10 pituus on teollisessa käytössä esimerkiksi 3 - 6 m ja se on riippuvainen kulloistakin syöttö- ja uuttoainepanoksista, erityisesti alas laskeutuvien uuttoaineosien sedimentaationopeuksista ja molekyylipainoista. Halkaisija on edullisesti suuruusluokaa 10 - 30 cm.

Kuvassa 2 on esitetty kaavamainen kuvaus menetelmästä.

Kuvassa 3 on esitetty täydellinen bisfenoli-A-polykarbonaatin ($M_w = 28,9$ kg/mooli; $U = 1,3$) uutto-kaavio. Uuton tavoite oli lähtöaineen jakaminen viiteen yhtäsuureen fraktioon, joissa oli pienempi epäyhätenäisyys. Nuoli esittää kulloistakin uuttovaihetta, jolloin nuoli alkaa fraktioituvasta lähtötuotteesta ja

terä osoittaa muodostuvaa soolia tai vast. geeliä päin.

Kulku C1 (kts. taulukko) esittää siten raaka-
 aineen uuttoa. Tässä ensimmäisessä vaiheessa 30 p-%
 5 polymeeristä voitiin saada laimennettuun faasiin. En-
 simmäisen soolin suhteellisen suuri epäyhtenäisyys on
 tuloksena lähtöaineen molekyylipainon jakautumisesta,
 jolloin siinä vielä on suuri osa eripitkiä pienimole-
 kyylisiä polymeeriketjuja.

10 Seuraavissa uuttovaiheissa käytettiin geeliä
 ilman lisätyöstöä uutena syöttönä. Vaihtelemalla EA-
 koostumusta (uuttoaine-koostumus) oli mahdollista
 erottaa noin 20 % polymeeriä joka kerta soolina. Lop-
 putuotteen epäyhtenäisyys

15

$$M_w$$

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

$$M_n$$

(M_w = molekyylipainon painon keskiarvo;

20 M_n = molekyylipainon numeron keskiarvo)

oli alueella $U = 0,1$.

Kuvassa 3 vahvasti kehystetyt alueet esittä-
 vät fraktiointin lopputuotteet.

Aloittamalla edellä mainitusta ensimmäisestä
 25 tapauksesta viedään uuttokolonniin keskialueelle homo-
 geeninen syöttö ei esitetyllä, tarkoitukseen valmiste-
 tun laitteen avulla. Kyseessä on homogeeninen syöttö,
 jossa uutettava polymeeri on ainakin yhdessä liuotti-
 messa.

30 ESIMERKKI

Keksinnön mukaista menetelmää käytettiin seu-
 raavien aineiden fraktiointiin:

polyvinylikloridi (PVC),

polystyroli (PS),

35 polyisobutyleeni (PIB),

polyetyleeni (PE) ja

bisfenoli-A-polykarbonaatti (PC).

PVC:tä varten valittiin seuraavia käyttöparametreja:

PVC: syöttökoostumus: THF/vesi/PVC = 80/10/10
 uuttoaaine: THF/vesi = 85/15
 käyttökonsentraatio: n. 5 % PVC
 5 lämpötila T_1 : 24°C

PIB:tä varten valittiin seuraavia käyttöparametreja:

PIB: syöttökoostumus: tolueeni/metyylietyyli
 ketoni/PVC = 72/15/13
 10 uuttoaaine: tolueeni/metyylietyyli
 ketoni = 80/20
 käyttökonsentraatio: n. 4 % PIB
 lämpötila T_1 : 22°C

15 Tapauksen 2 esimerkki (homopolymeeri, jonka liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa ja jossa syötön tiheys on suurempi kuin uuttoaineen tiheys).

Liuotinseoksen avulla suoritettavaa fraktiointia varten käytetään tertiäärisyysteemiä, asetonin/butanoni/polystyrolia, jolla on molekyyllipainosta riippuvainen minimijakautumislämpötila alueella 95°C. Käyttöolosuhteet valittiin niin, että T_1 on yli 95°C ja T_2 on joitakin asteita korkeampi kuin T_1 .

20 Tapauksen 3 esimerkki (homopolymeeri), jonka liukoisuus pienenee lämpötilan laskiessa ja jolloin syötön tiheys on pienempi kuin uuttoaineen tiheys). Lineaarinen polyetyleenin fraktiointi suoritettiin lämpötilassa $T_1 = 130 - 140^\circ\text{C}$. Tässä lämpötilassa voitiin estää polymeerin kiteytyminen. Liuottimena käytettiin difenyylietteriä, jonka tiheys eroaa tarpeeksi, so. min. $0,03 \text{ g cm}^{-3}$, polymeerin tiheydestä.

30 Seuraavassa taulukossa on esitetty keksinnön mukaisia lisäsovellutusesimerkkejä yhdessä vertailuesimerkkien kanssa.

35

TAULUKKO:

Koe jatkuvalle polymeerifraktioinnilla (CPF-koe) sys-

teemillä, dikloorimetaani/dietyleeniglykoli/bisfenoli-A-polykarbonaatti

Sarake	1	2	3	4	5
5	CPF-läpimeno syöttö	EA	T/°C		W _{wp}
	w ₁ /w ₂ /w ₃	w ₂	T ₁	T ₂	
	A 0,82/0,13/0,05	0,22	23	/	0,025
	B 0,81/0,11/0,08	0,20	23	/	0,018
10	C1 0,77/0,08/0,15	0,22	21	-3	0,013
	C2 geeliä C1:stä	0,21	23	+1	0,015
	C3 geeliä C2:stä	0,20	25	+5	0,012
	C4 geeliä C3:sta	0,19	25	+12	0,017
	D 0,77/0,08/0,15	0,19	21	+11	0,032

15

A: tavanomainen CPF-

seulapohjainen pulsaattori kolonni, jossa sooliulostulo on syötönsisääntulo,

20 B: Sama kuin A, mutta täyteaineella (lasihelmiä, d = 4 - 7 mm) ilman pulsaattoritoimintaa,

C1 - C4: Keksinnön mukainen koe, jossa käytetään täyteainetta (lasihelmiä, d = 4 mm)

D: Kuten C1 - C4 kuitenkin d = 8 mm lasihelmiä

CPF: jatkuva polymeerifraktiointi

25 EA: uuttoaaine

Syötön tai vast. uuttoaineen koostumus on annettu paino osana (w), jolloin indeksi 1 tarkoittaa dikloorime-
taania, 2 dietyleeniglykolia ja 3 bisfenoli-A-
polykarbonaattia.

30 W_{wp} tarkoittaa polymeerikonsentraation keskiarvoa pyl-
väässä.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä polymeerien teknistä fraktiointia varten, jossa käytetään uuttokolonnia ja homogeenistä uuttoaainetta, tunnettu siitä, että menetelmään kuuluu seuraavat vaiheet
- 5 a) homogeeninen syöttö tuodaan uuttokolonnin osaan, joka sijaitsee lähempänä kolonnin yläpäättä, kun syötön tiheys on suurempi kuin uuttoaaineen tiheys, ja lähempänä alapäättä, kun syötön tiheys on pienempi kuin
- 10 uuttoaaineen tiheys;
- b) homogeeninen uuttoaaine tuodaan uuttokolonnin alapäättä lähempänä sijaitsevaan osaan, kun syötön tiheys on suurempi kuin uuttoaaineen tiheys, ja yläpäättä lähempänä sijaitsevaan osaan, kun syötön tiheys on
- 15 pienempi kuin uuttoaaineen tiheys, jolloin yläsyöttökohdan alapuolella oleva kolonnin osa pidetään ensimmäisessä lämpötilassa T_1 ;
- c) syötön ja uuttoaaineen virtaukset valitaan siten, että lämpötilassa T_1 esiintyy kaksi faasia rinnakkain ja että tapahtuu lähtöpolymeerin toivottua jakautumista molempiin saatuihin fraktioihin, jolloin uuttoa-
- 20 ineesta saatu polymeeriä vähemmän sisältävä faasi kulkeutuu eteenpäin seuraavaan kolonnin osaan, jossa valitsee lämpötila T_2 , joka on alempi kuin lämpötila T_1 ,
- 25 kun polymeeriliukoisuus pienenee lämpötilan laskiessa, ja korkeampi kuin lämpötila T_1 , kun polymeeriliukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa;
- d) lämpötilassa T_2 erottuu polymeeriä runsaammin sisältävä faasi, joka siirtyy viereisen kolonnin osaan, jossa lämpötila on T_1 , ei liukene siihen enää täydellisesti ja on mukana uuttoprosessissa siten, että stationääritilassa kolonnin päässä, josta tämä faasi poistetaan, saadaan geelifaasi, joka sisältää tässä yhdessä fraktiossa toivotut molekylaariset osat;

e) toisesta päästä kolonnia poistetaan soolifaasi, joka sisältää tässä toisessa fraktiossa toivotut molekylaariset osat; ja

f) vaiheita (a) - (e) toistetaan käyttämällä saatua geelifraktiota suoraan syöttönä, kunnes lähtönäyte on jaettu toivottuun määrään fraktioita.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila T_1 valitaan binäärisen systeemin tapauksessa sameuskäyrän ääriarvosta 30°C:een asti puutteellisen sekoittuvuuden sisäpuolella ja tertiäärisen systeemin tapauksessa neste/nesteen-jakaantumisen lämpötila-alueelta, jolloin sekä binäärisen että myös tertiäärisen systeemin T_2 valitaan polymeerin liukoisuuteen vaikuttavan lämpötilan mukaan 40°C:een T_1 :stä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että menetelmävaiheessa (f) käytettäessä sekoitusliuottimia, joiden termodynaamisesti parempien komponenttien pitoisuutta kasvatetaan niin paljon, että säilytettäessä lämpötila T_1 syöttönä käytetyn, edellisestä menetelmävaiheesta saadun geelifraktion helpommin liukenevat osat tulevat liukoisiksi, jolloin lämpötila T_2 syötön kasvavan yhtenäisyyden seurauksena on lähempänä lämpötilaa T_1 kuin edellisessä vaiheessa.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytettäessä yksikomponenttiliuotinta menetelmävaiheessa (f), kun polymeeriliukoisuus pienenee lämpötilan laskiessa, lämpötilaa T_1 nostetaan ja lämpötila T_2 säädetään etäisyyden päähän lämpötilan T_1 alapuolelle, joka kasvaa systeemin sekoituslämmön laskevan osuuden mukaan.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytettäessä yksikomponenttiliuotinta, kun polymeeriliukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa, lämpötilaa T_1 lasketaan ja

lämpötila T_1 valitaan vastaavasti tämän arvon yläpuolelta.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syötön koostumus määritetään Gibbschen faasidiagrammassa olevan pisteen avulla, joka on kyseessä olevan systeemin puutteellisen seoksen ulkopuolella annetussa käyttö-

10 7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytettäessä yksikomponenttiliuotinta lämpötila T_1 valitaan siten, että se on maksimisameuslämpötilan alapuolella polymeerin liukoisuuden pienentyessä lämpötilan laskiessa ja niin, että se on minimisameuslämpötilan yläpuolella
15 polymeerin liukoisuuden pienentyessä lämpötilan kasvaessa.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käytettäessä seosliuotinta lämpötila T_1 valitaan siten, että saadaan
20 pysyvä neste/nesteen-jakaantuminen kide muodostuksen välttämiseksi ja ettei tapahdu polymeerin ketjunmuodostusta ja että makroskooppinen faasinerotus tapahtuu laitteessa olevan faasin viipymisajan aikana.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen menetelmä tunnettu siitä, että seosliuottimien koostumus valitaan jokaisessa fraktioinnissa siten, että Gibbschen faasikolmion pisteiden välillä oleva yhdysviiva, joka edustaa syötön ja uuttoaineen koostumusta leikkaa sille asiaankuuluvan puutteellisen se-
30 koittumisen.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lähtöpolymeerit erotetaan ketjunpituuksien mukaan tai edelleen lineaarisen, haaroittuneen tai syklisen rakenteen mukaan tai kemiallisesti erilaisten rakenneosien eri-
35 laisten pitoisuuksien mukaan.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyakryylihapon erottamisessa syöttönä käytetään konsentroitua vesiliuosta, joka on veden ja Mg-suolan tai toisen analogisesti vaikuttavan suolan seos, ja uuttoaaineena käytetään Mg-suolan konsentroitua vesiliuosta tai sen vast. analogisia suoloja.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyvinyylikloridin (PVC) - molekyylien erotuksen valitaan syötön koostumukseksi 100 % seos, joka koostuu THF/vesi/PVC, joka on 75 - 85 %/7,5 - 12,5 %/7,5 - 12,5 %, uuttoaaineeksi 100 % seos, joka koostuu THF/vedestä suhteessa 80 - 90 %/10 - 20 %, lämpötilaksi T_1 22 - 26 °C ja käyttökonsentraatioksi 4 - 6 % PVC.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyisobutyleeni (PIB) - molekyylien erotuksessa valitaan syötön koostumukseksi 100 % seos, joka koostuu tolueeni/metyylietyyliketoni/PIB, on 68 - 76 %/13 - 17 %/11 - 15 %, uuttoaaineeksi 100 % seos, joka koostuu tolueeni/metyylietyyliketonista 75 - 85 %/15 - 25 %, lämpötilaksi T_1 20 - 24°C ja käyttökonsentraatioksi 3 - 5 % PIB.

14. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saatettaessa fraktiointipylvääseen polymeeri alikriittisessä fraktiointitapauksessa valitaan polymeeripitoisuus, joka on 1/3 kriittisestä pitoisuudesta, ja ylikriittisessä fraktiointitapauksessa 4/3 - 7/3 kriittisestä pitoisuudesta.

15. Jonkin patenttivaatimuksista 1 -14 mukainen menetelmä muovien valmistukseen tai kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön.

16. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 14 mukaisesti fraktioidun polymeerin käyttö dispergointiai-

neena ja/tai jauhatusapuaineena täyteaineissa ja/tai mineraaleissa ja/tai pigmenteissä.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen käyttö paperiteollisuudessa.

5 18. Laite jonkin patenttivaatimusten 1 - 15 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi, tunnettu siitä, että uuttokolonni (10), joka on pitkänomainen ja johon kuuluu alempi osa, joka on varustettu ensimmäisellä lämpötilansäätimellä (17) ja tätä seuraava
10 ylempi toinen osa, joka on varustettu lämpötilansäätimellä (18), sekä lähempänä uuttokolonnin yläpäästä sijaitseva ensimmäinen sisääntulo (15) syöttöä/uuttoainetta varten, toinen lähempänä uuttokolonnin alapäästä sijaitseva toinen sisääntulo (14) uutto-
15 ainetta/syöttöä varten, fraktion ulostulo (16) uuttokolonnin yläpäässä ja yksi fraktion ulosmeno (12) uuttokolonnin alapäässä.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, tunnettu siitä, että uuttokolonnissa on täyteainetta (11).
20

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen laite, tunnettu siitä, että täyteaine (11) on vapaa läpihuuhtoutuvista ja nesteen täyttämistä rei'istä, ja sillä on pinta, johon ei kumpikaan faasi tartu.

25 21. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, tunnettu siitä, että uuttokolonni on jatkuvasti tai jaksoittaisesti sekoittuva kolonni.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen laite, tunnettu siitä, että sekoittuva kolonni on levy (Scheibel)-kolonni.
30

23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen laite, tunnettu siitä, että uuttokolonnissa on yksi tai useampia sekoitus-erotusvaiheita.

24. Jonkin patenttivaatimuksista 18 - 23 mukainen laite, tunnettu siitä, että uuttokolonnissa molempien lämpötilansäätimien (17) ja (18) tilalla
35

on yksi lämpötilansäädin, joka aikaansaa lämpötilagradientin uuttopylvään pituudelle.

PATENTKRAV

1. Förfarande för teknisk fraktionering av polymerer, varvid används en extraktionskolonn och ett homogent extraktionsagens, k ä n n e t e c k n a t där-
5 av, att till förfarandet hör följande skeden

a) en homogen tillförsel tillförs extraktionskolonnen på ett område, vilket är beläget närmare kolonnens övre ända, då tillförselns täthet är större än extraktionsagensets täthet, och närmare den nedre
10 ändan, då tillförselns täthet är mindre än extraktionsagensets täthet;

b) det homogena extraktionsagenset tillförs extraktionskolonnen på ett område som är beläget närmare den nedre ändan, då tillförselns täthet är större
15 än extraktionsagensets täthet, på det område som är närmare den övre ändan, då tillförselns täthet är mindre än extraktionsagensets täthet, varvid den del av kolonnen som är under den övre tillförselplatsen hålls vid en första temperatur T_1 ;

20 c) tillförselns och extraktionsagensets flöden väljs så, att det vid temperaturen T_1 förekommer två faser sida vid sida och att det sker en önskad fördelning av utgångspolymeren i de båda erhållna fraktionerna, varvid den ur extraktionsagenset erhåll-
25 na fasen som innehåller mindre polymer transporteras vidare till kolonnens följande del, vari råder en temperatur T_2 , vilken är lägre än temperaturen T_1 , då polymerlösligheten minskar då temperaturen sjunker, och högre än temperaturen T_1 då polymerlösligheten
30 minskar då temperaturen stiger;

d) vid temperaturen T_2 avskiljs den mera polymer innehållande fasen, vilken övergår till den intilliggande delen av kolonnen, där temperaturen är T_1 , löser sig ej mera däri fullständigt och deltar i extraktionsprocessen så, att vid ett stationärt till-
35 stånd i kolonnens ända, varifrån denna fas avlägsnas,

erhålls en gelfas, vilken i denna ena fraktion innehåller de önskade molekyllära delarna;

e) från den andra ändan av kolonnen avlägsnas en solfas, vilken i denna andra fraktion innehåller de
5 önskade molekyllära delarna; och

f) skedena (a) - (e) upprepas genom att använda den erhållna gelfraktion direkt som tillförsel, tills utgångsprovet uppdelats i det önskade antalet fraktioner.

10 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen T_1 väljs i fall av ett binärt system från grumlighetskurvans extremvärde ända till 30°C inom området för ofullkomlig blandbarhet och i fall av ett tertiärt system från
15 vätska/vätska-fördelningens temperaturområde, varvid såväl det binära som även det tertiära systemets T_1 väljs enligt en på polymerens löslighet inverkan temperatur ända till 40°C från T_1 .

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2,
20 k ä n n e t e c k n a t därav, att vid förfarandeskedet (f) vid användning av blandningslösningsmedel, vilkas halt av termodynamiskt bättre komponenter ökas så mycket, att vid bibehållande av temperaturen T_1 den som tillförsel använda, från det föregående förfarandeskedet erhållna gelfraktionens lättare lösliga delar blir
25 lösliga, varvid temperaturen T_2 som en följd av tillförselns ökade enhetlighet är närmare temperaturen T_1 än i föregående skede.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1
30 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid användningen av ett enkomponentlösningsmedel vid förfarandeskedet (f), då polymerlösligheten minskar då temperaturen sjunker, höjs temperaturen T_1 och temperaturen T_2 inställs på ett avstånd under temperaturen T_1 , vilket
35 ökar med systemets blandningsvärmes sjunkande del.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid användning-

en av ett enkomponentslösningsmedel, då polymerlösligheten minskar då temperaturen ökar, sänks temperaturen T_1 och temperaturen T_2 väljs på motsvarande sätt ovanom detta värde.

5 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillförselns sammansättning bestäms med hjälp av en punkt i Gibbschens fasdiagram, vilken är utanför det ifrågavarande systemets ofullständiga blandning vid en given användningstemperatur.

10 7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid användningen av ett enkomponentlösningsmedel väljs temperaturen T_1 så, att den då polymerens löslighet minskar då temperaturen sjunker ligger under den maximala grumlighetstemperaturen och så, att den då polymerens löslighet minskar då temperaturen ökar ligger ovanom den minimala grumlighetstemperaturen.

15 8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid användning av ett blandningslösningsmedel väljs temperaturen T_1 så, att en stabil vätska/vätska-fördelning erhålls för undvikande av en kristallbildning och så att ingen kedjebildning av polymeren sker och att den makroskopiska fasseparationen sker under fasens uppehållstid i anordningen.

20 9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningslösningsmedlets sammansättning vid varje fraktionering väljs så, att sammanbindningslinjen mellan punkterna i Gibbschens fastriangel, vilken linje representerar tillförselns och extraktionsagensets sammansättning skär den därtill tillhörande ofullkomliga blandbarheten.

30 10. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att utgångspolymererna separeras enligt kedjelängderna eller ännu en-

ligt deras lineara, förgrenade eller cykliska konstruktion eller enligt deras olika halter av kemiskt olika strukturdelar.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1
5 - 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid separering av polyakrylsyra används som tillförsel en koncentrerad vattenlösning, vilken utgörs av en blandning av vatten och ett Mg-salt eller ett annat analogt verkande salt, och som extraktionsagens används en koncentrerad vattenlösning av Mg-saltet eller dess analoga
10 salter.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1
- 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid separering av polyvinylklorid(PVC)-molekyler väljs som sammansättning för tillförseln en 100%-ig blandning, vilken
15 består av THF/vatten/PVC, vilken är 75-85%/7,5-12,5%/7,5-12,5%, som extraktionsagens en 100%-ig blandning, vilken består av THF/vatten i förhållandet 80-90%/10-20%, som temperatur T_1 22 - 26°C och som
20 driftkoncentration 4 - 6% PVC.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1
- 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid separering av polyisobutylene(PIB)-molekyler väljs som sammansättning för tillförseln en 100%-ig blandning, vilken be-
25 står av toluen/metyletylketon/PIB, vilken är 68-76%/13-17%/11-15%, som extraktionsagens en 100%-ig blandning, vilken består av toluen/metyletylketon 75-85%/15-25%, som temperatur T_1 20 - 24°C och som driftkoncentration 3 - 5% PIB.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1
- 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid tillförande av polymeren till fraktionskolonnen i ett underkritiskt fraktionsfall väljs en polymerkoncentration, vilken är 1/3 av den kritiska koncentrationen, och i
35 ett överkritiskt fraktionsfall 4/3 - 7/3 av den kritiska koncentrationen.

15. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 14 för framställning eller recykling eller återanvändning av plaster.

5 16. Användning av en enligt något av patentkraven 1 - 14 fraktionerad polymer som dispergeringsmedel och/eller malningshjälpmedel för fyllmedel och/eller mineraler och/eller pigment.

17. Användning enligt patentkrav 16 i pappersindustrin.

10 18. Anordning för förverkligande av förfarandet enligt något av patentkraven 1 - 15, k ä n n e t e c k n a d därav, att en extraktionskolonn (10), vilken är långsträckt och till vilken hör en nedre del, vilken är försedd med ett första temperaturreglage (17) och en härpå följande övre andra del, vilken
15 är försedd med ett temperaturreglage (18), samt en närmare extraktionskolonnens övre ända belägen första ingång (15) för tillförsel/extraktionsagens, en närmare extraktionskolonnens nedre ända belägen andra ingång (14) för extraktionsagens/tillförsel, en utgång
20 (16) för fraktionen i extraktionskolonnens övre ända och en utgång (12) för fraktionen i extraktionskolonnens nedre ända.

19. Anordning enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att i extraktionskolonnen finns fyllmedel (11).

20. Anordning enligt patentkrav 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att fyllmedlet (11) är fritt från genomspolbara och av vätska fyllda hål, och att
30 det har en yta, på vilken ingendera fasen fastnar.

21. Anordning enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att extraktionskolonnen är en kontinuerligt eller periodvis blandbar kolonn.

22. Anordning enligt patentkrav 21, k ä n n e t e c k n a d därav, att den blandbara kolonnen
35 utgörs av en platta(Scheibel)-kolonn.

23. Anordning enligt patentkrav 18, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att i extraktionskolonnen
finns en eller flera blandnings-separationsskeden.

24. Anordning enligt något av patentkraven 18
5 - 23, k ä n n e t e c k n a d därav, att det i extrak-
tionskolonnen i stället för de båda temperaturreglagen
(17) och (18) finns ett temperaturreglage, vilket
åstadkommer en temperaturgradient längsmed extrak-
tionskolonnens längd.

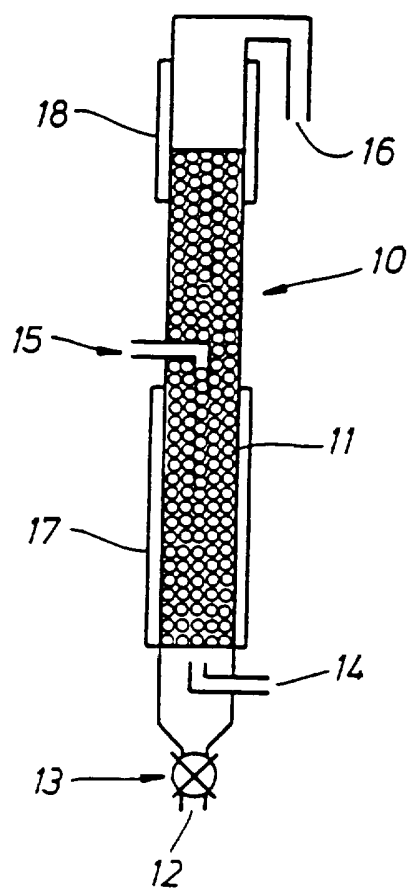


Fig.1

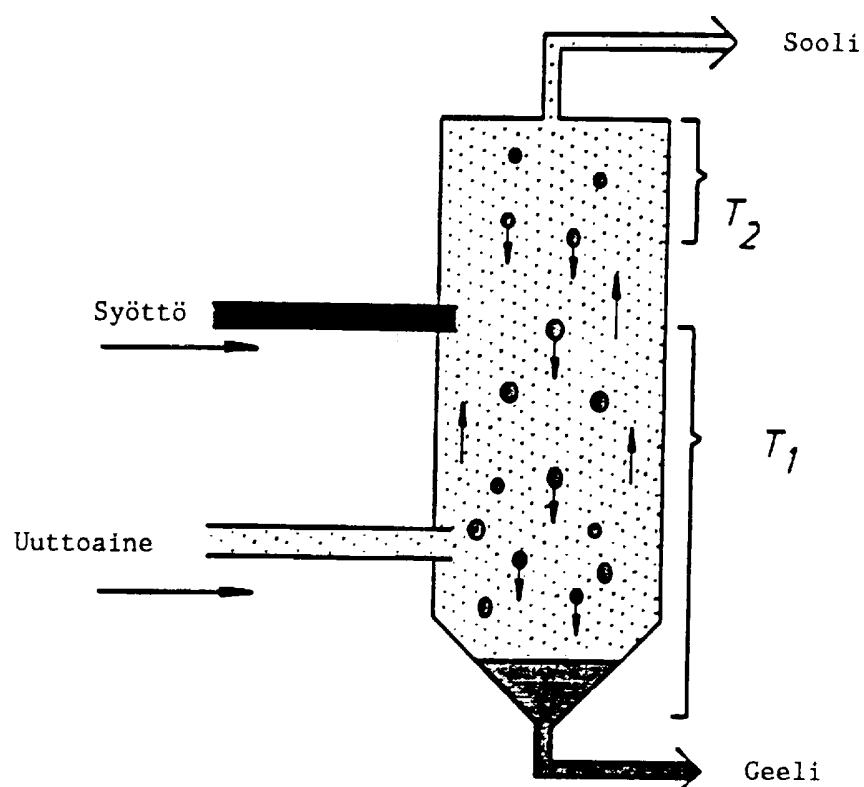
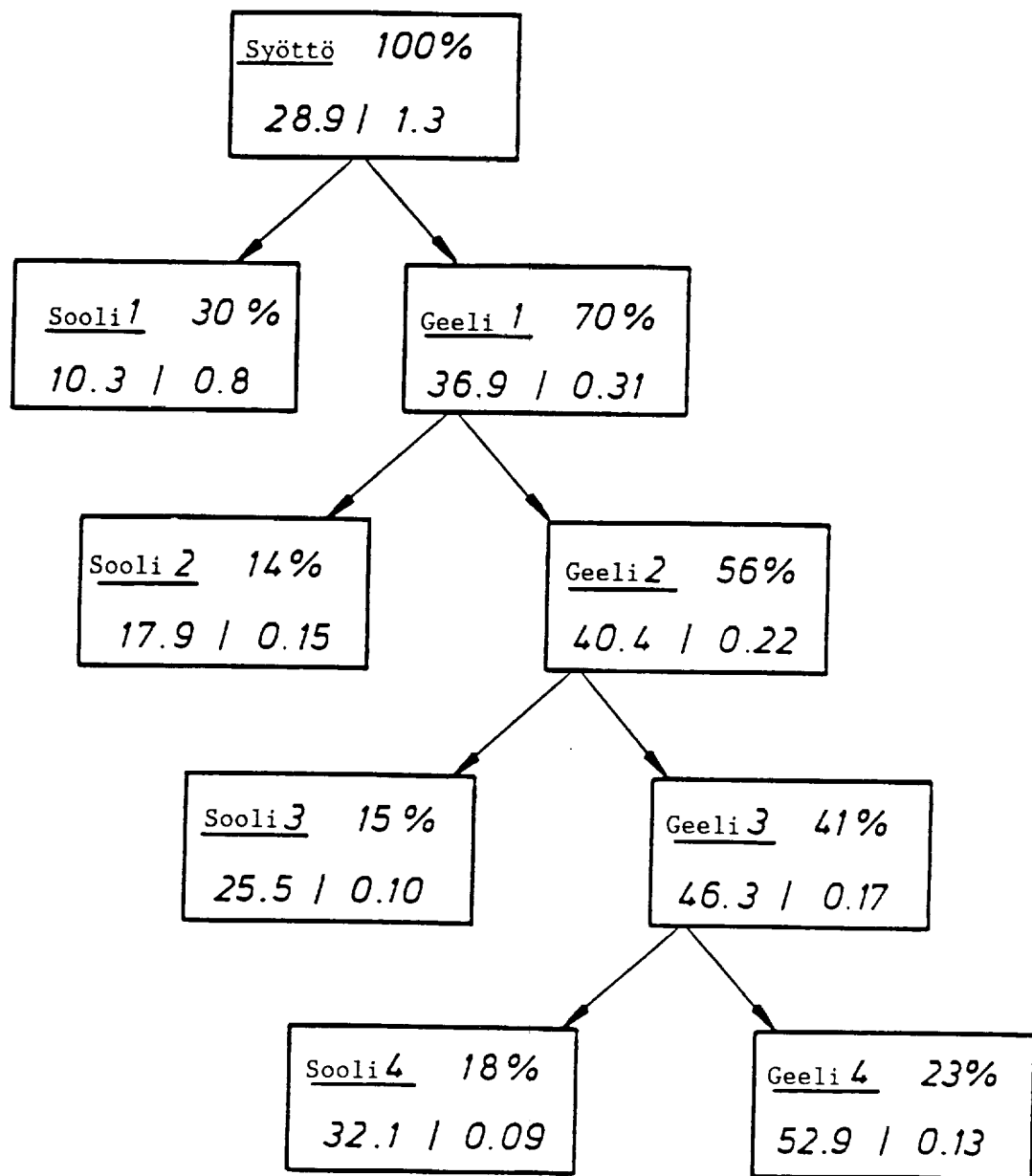


Fig. 2

*Fig.3*

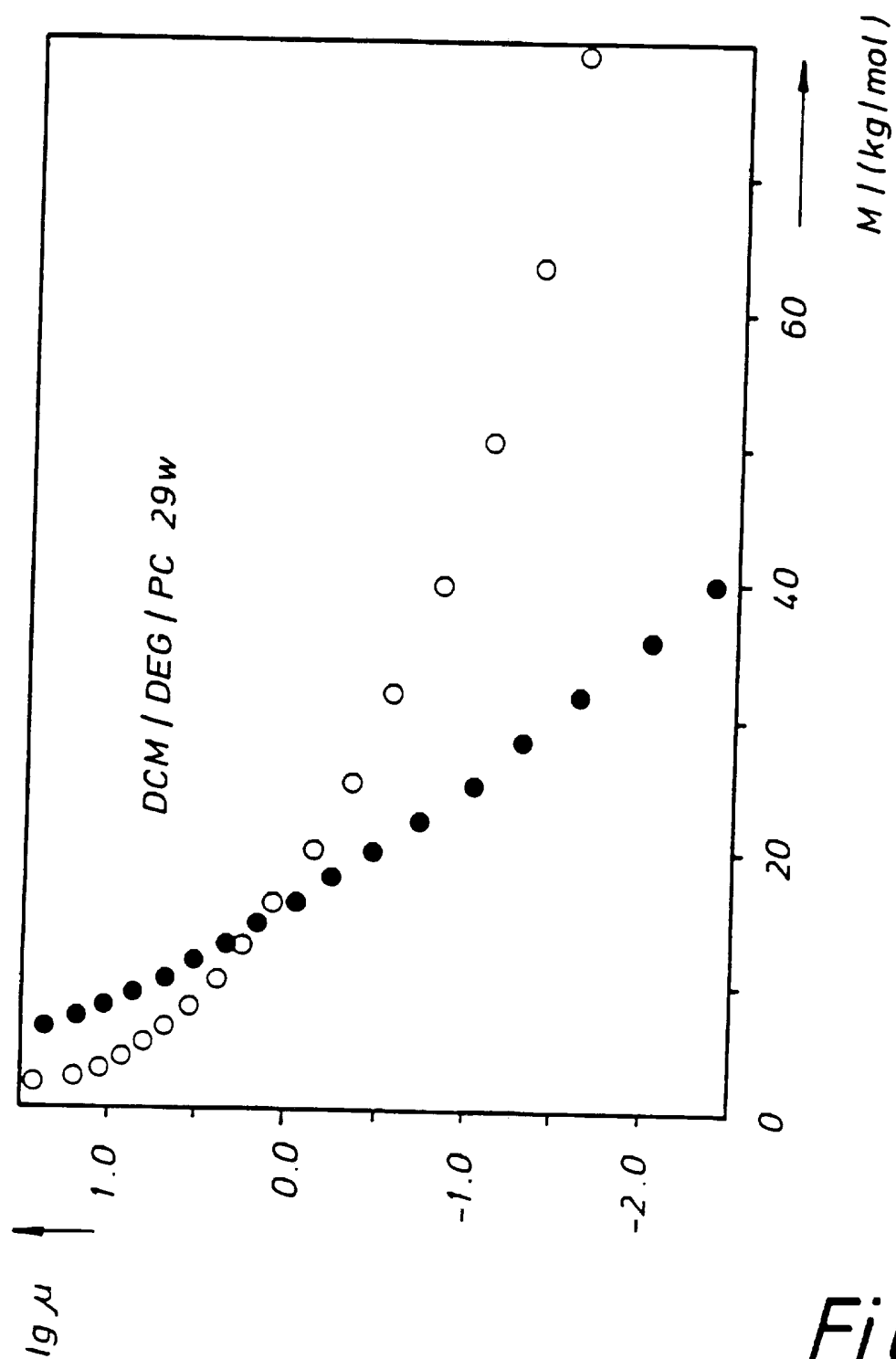
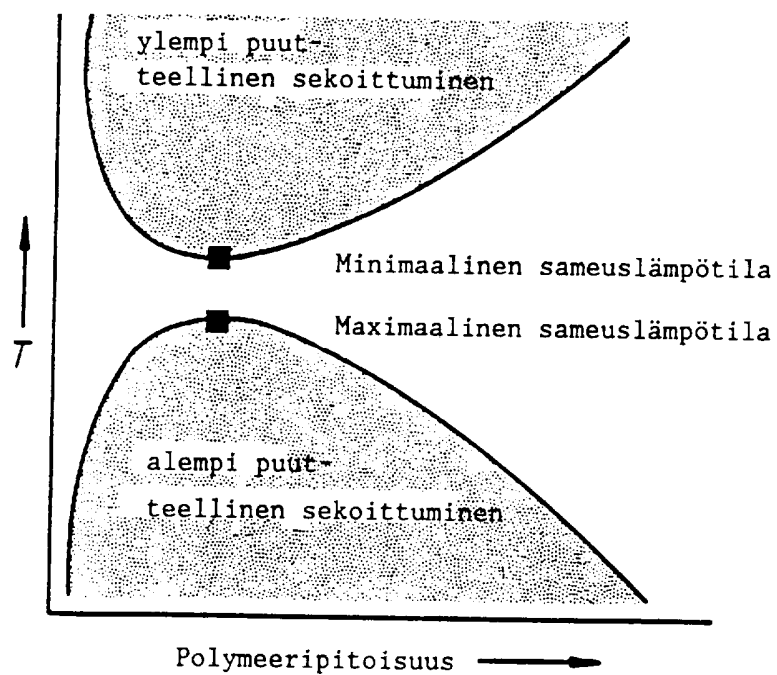


Fig.4

*Fig.5*