



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 138536**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> D 01 D 5/00, D 04 H 3/00,  
D 01 F 1/00

(21) Patentsøknad nr. 3208/72

(22) Inngitt 08.09.72

(23) Løpedag 08.09.72

(41) Alment tilgjengelig fra 12.03.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 12.06.78

(30) Prioritet begjært 09.09.71, Luxembourg, nr. 63876

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for utvinning av syntetiske polymerfibriller.

(71)(73) Søker/Patenthaver SOLVAY & CIE,  
Rue du Prince Albert 33,  
B-1050 Brussel,  
Belgia.

(72) Oppfinner CARLO RAGANATO,  
Castiglioncello,  
Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,  
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 2336743 kl. 156-74, 2357392 kl.  
264-6, 2411660 kl. 156-167,  
2515393 kl. 264-37, 3026190 kl. 51-295

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for utvinning av syntetiske polymerfibriller produsert ved flash-spinning og i nærvær av damper av et organisk løsningsmiddel, hvorved fibrillene og dampene av det organiske løsningsmiddel innføres kontinuerlig i et lukket kar, fibrillene avsettes i form av et ark på en bevegelig porøs bærer i karet, løsningsmid-deldampene fra karet ekstraheres kontinuerlig og arket av fibriller ekstraheres kontinuerlig fra karet. Fremgangsmåten er karakterisert ved at det lukkede kar holdes ved et trykk som er høyere enn atmosfæretrykk, er fritt for luft og inneholder damper av en væske som ikke er blandbar med det organiske løsningsmiddel og inert i forhold til polymeren som fibrillene består av.

Det er allerede blitt foreslått forskjellige fremgangs-måter som gjør det mulig å fremstille fibriller eller fibrillerte strukturer fra syntetiske polymerer.

Ifølge belgisk patent nr. 568 524 oppnår man således kontinuerlige strukturer som er sammensatt av en mangfoldighet av fibrilltråder eller seksjoner som er bundet sammen og adskilt i vilkårlige avstander for å danne et "enhetlig fibrillnettverk" ved å ekstrudere en løsning av en syntetisk polymer, ved en

temperatur som er høyere enn det normale kokepunkt for løsningsmidlet og under autogent eller høyere trykk, gjennom en åpning av egnet form inn i en sone med lavere trykk.

Ved denne teknikk får man en øyeblikkelig fordampning av løsningsmidlet fra polymerløsningsen samtidig som en plutselig ekspansjon fører til dannelsen av kontinuerlige fibrillstrukturer som leveres med høy hastighet og deres dannelse medfører dannelsen av et meget stort volum av løsningsmiddeldamper.

Ifølge en annen teknikk som er utviklet av søkerne fremstiller man diskontinuerlige fibriller ved plutselig ekspansjon gjennom en åpning av en to-fase-væskeblanding av smeltet polymer og løsningsmiddel som er ved forhøyet temperatur og trykk slik at man får den øyeblikkelige fordampning av løsningsmidlet og størkning av polymeren når en tilsetningsvæske innføres i den før nevnte to-fase-væskeblandingen før ekspansjonen er avsluttet. Tilsetningsvæsken kan være identisk med løsningsmidlet som anvendes for å fremstille to-fase-væskeblandingen. Denne andre teknikk medfører også fremstilling av et stort volum av løsningsmiddeldamper.

Ifølge en tredje teknikk som likeledes er utviklet av søkerne, fremstilles diskontinuerlig fibriller ved å utføre den plutselige ekspansjon av en to-fase-væskeblanding av smeltet polymer og løsningsmiddel som er ved forhøyet temperatur og trykk slik at man får en øyeblikkelig fordampning av løsningsmidlet, og får en kontinuerlig fibrillstruktur og river opp den kontinuerlige fibrillstruktur som er produsert på denne måten idet den dannes ved hjelp av en væskestrøm på tvers.

Væsken som utgjør tvers-strømmen kan være identisk med løsningsmidlet som anvendes for å fremstille to-fase-væskeblandingen. Fremstillingen av diskontinuerlige fibriller ved hjelp av denne siste teknikk fører også til utvikling av store volumer av løsningsmiddeldamper.

Det viser seg at alle metoder for fremstilling av syntetiske polymerfibriller medfører anvendelsen av meget store mengder av et organisk løsningsmiddel som er fullstendig fordampet i siste trinn i fremgangsmåten.

Fremfor alt for å redusere produksjonskostnadene for fibrillene bør følgelig disse løsningsmiddeldamper gjenvinnes slik at de kan føres tilbake etter kondensasjonen. Denne gjenvinning er uunnværlig og stiller en overfor store problemer når løsnings-

middeldampene er giftige og medfører risiko for å danne eksplosive blandinger med oksygen.

For å tjene et viktig formål må de fremstilte fibriller gjenvinnes på en lett håndterlig form, f.eks. i form av et kontinuerlig ark som har en viss indre kohesjon og som er i stand til å kunne behandles ved hjelp av kjente teknikker for fremstilling av ikke-vevede tekstiler eller syntetiske papirer.

Det er nu utviklet en fremgangsmåte for gjenvinning av syntetiske polymere fibriller i nærvær av damper av et organisk løsningsmiddel ved utfelning av fibrillene i form av et ark på en bevegelig, porøs bærer som tillater praktisk talt fullstendig gjenvinning av løsningsmiddeldampene.

Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse utføres gjenvinningen av fibriller i nærvær av organisk løsningsmiddeldamper i et lukket kar som inneholder damper av en væske som ikke er blandbar med det organiske løsningsmiddel og som er inert overfor polymere som fibrillene er sammensatt av, idet løsningsmiddeldampene kontinuerlig trekkes ut fra karet ved sug.

Betegnelsen "fibriller" benyttes på kontinuerlige og diskontinuerlige fibrillstrukturer som er sammensatt av meget fine filamenter, med en tykkelse på ca. 1 mikron, bundet sammen slik at de utgjør et tre-dimensjonalt nettverk, idet den spesifikke overflate av disse produkter er større enn  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . De diskontinuerlige fibriller har vanligvis en lengde som varierer fra 1 mm til 5 cm.

Ifølge en foretrukket variant inneholder også det lukkede karet væske som ikke er blandbar med det nevnte organiske løsningsmiddel og som er inert i forhold til polymere som fibrillene er sammensatt av.

Med uttrykket "væske som ikke er blandbart med et organisk løsningsmiddel" skal også forstås å omfatte væsker som er litt løselige med organiske løsningsmiddel. Uttrykket omfatter derfor en hvilken som helst væske som når den blandes med det organiske løsningsmiddel etter 60 sekunders henstand i dannelsen av to faser som er adskilt ved en grenseflate-menisk og at hver fase inneholder minst 95% av en av bestanddelene av blandingen ved  $20^\circ\text{C}$ .

I tillegg må den ikke-blandbare væsken være inert overfor polymere som fibrillene er sammensatt av. Fortrinnsvis

bør den oppløse mindre enn 20 g polymer pr. kg væske ved 20°C.

Partialtrykket av dampene av væsken som ikke er blandbart med det organiske løsningsmiddel, og som er inert overfor polymere som fibrillene er sammensatt av, i det lukkede karet reguleres fortrinnsvis slik at det holdes mellom 5 og 80%, spesielt mellom 10% og 50%, av totaltrykket som råder i karet.

Den foretrukne væsken er vann, spesielt på grunn av den lave kostnaden og de spesielle fordelene som det gir og som vil bli forklart i det følgende. Det er imidlertid helt klart at andre ikke blandbare væsker likeledes kan være egnet for utførelse av fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse.

For å unngå tilfeldig innløp av luft i det lukkede kar, er det foretrukket at totaltrykket som råder i karet bør være høyere enn atmosfærisk trykk. Økningen i trykk i forhold til atmosfærisk trykk kan fordelaktig være mellom 50 og 500 mm vannsøyle.

For å lette gjenvinningen er det fordelaktig å unngå eller minst redusere så meget som mulig kondensasjonen av de organiske løsningsmiddeldamper i det lukkede kar. Det er følgelig passende at temperaturen som råder i karet er høyere enn kondensasjonstemperaturen av den organiske løsningsmiddeldamp under de rådende trykkbetingelser i karet.

Det har vist seg at en temperatur i karet på mellom 50 og 100°C vanligvis er tilstrekkelig for å unngå kondensasjon av damper av organiske løsningsmidler som vanligvis anvendes for fremstilling av fibrillene.

Det er også foretrukket at den rådende temperatur i det lukkede kar bør være lavere enn kokepunktet for væsken som er ikke blandbar med de organiske løsningsmiddel under de rådende trykkbetingelser i det lukkede kar. Dette har til resultat at dersom, ved visse tilfeller av fibrillproduksjon, de anvendte organiske løsningsmidler har en kondensasjonstemperatur som er vesentlig høyere enn 100°C under de rådende trykkbetingelser i det lukkede kar, er det foretrukket å anvende en ikke blandbar væske som er forskjellig fra vann og som har et kokepunkt som er høyere enn kondensasjonspunktet for det organiske løsningsmiddel under de rådende trykkbetingelser.

Damper av organiske løsningsmidler tas kontinuerlig ut fra det lukkede kar ved hjelp av sug, blandet med damper av ikke

blandbar væske. De trekkes fortrinnsvis ut ved hjelp av sug gjennom den bevegelige, porøse bærer av fibrillarket fordi suget da hjelper til å danne fibrillarket og gi bedre kohesjon. De ikke blandbare væskedamper som tas ut fra det lukkede kar samtidig med de organiske løsningsmiddeldamper medfører ikke noe spesielt problem fordi de lett kan adskilles fra løsningsmidlet ved kondensasjon og dekantering.

Arket av fibriller som kontinuerlig dannes på den bevegelige bærer trekkes kontinuerlig ut fra det lukkede kar gjennom en anordning som bibeholder tetningen av det lukkede kar. Denne anordning kan f.eks. være et tetningssystem av labyrintvalser. Det er ikke dessto mindre foretrukket å trekke arket av fibriller fra det lukkede kar gjennom et tetningssystem som består av en hydraulisk tetning dannet av væsken som er ikke blandbar med det organiske løsningsmiddel.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes på en hvilken som helst fremgangsmåte for fremstilling av syntetiske polymerfibriller i nærvær av organiske løsningsmiddeldamper.

Blant de polymere som kan anvendes for fremstilling av slike fibriller skal nevnes polyolefiner, slik som polyetylen, polypropylen, kopolymerer av etylen og propylen, polyisobutylene, etc., polyamider, polyestere, polyuretaner, polykarbonater, vinylpolymerer, slik som eventuelt post-klorert polyvinylklorid, polyvinylfluorid, etc., akrylopolymere slik som akrylonitrilhomopolymerer og kopolymerer.

Blant organiske løsningsmidler som anvendes sammen med disse polymere kan nevnes alifatiske hydrokarboner, slik som pentan, heksan, heptan, oktan, og deres homologer og isomerer, alicykliske hydrokarboner slik som cykloheksan, aromatiske hydrokarboner, slik som benzen, toluen etc., halogenerte løsningsmidler slik som klorfluormetaner, metylenklorid, etylklorid etc., alkoholer, ketoner, estere, etere og også blandinger av de samme løsningsmidler. Disse løsningsmidler er i alminnelighet giftige og mange av dem er lett brennbare og medfører risiko for eksplosjon.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse har den fordel at den tillater total gjenvinning av det organiske løsningsmiddel, idet den eliminerer fare for uhell. Dessuten når den ikke blandbare væske er vann eller en annen polar væske, er

risikoen for eksplosjon som skyldes nærvær av elektrostatiske ladninger eliminert. Endelig tillater gjennomganger av fibrillarket gjennom den hydrauliske tetning at man kan eliminere de siste spor av løsningsmiddel som arket er impregnert med.

Et apparat som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse vil bli forklart i detalj i det følgende.

Beskrivelsen viser til figurene 1 og 2, hvor:

Figur 1 er et snitt og vertikalprojeksjon av apparatet.

Figur 2 er en detalj i figur 1, som viser dannelsen av arket av fibriller og sammenpressingen av arket.

Som det fremgår av tegningene består apparatet av et lukket kar 1. Til toppen av karet er knyttet en pipe 2 hvori gjennom fibrillene i nærvær av damper av et organisk løsningsmiddel innføres i det lukkede kar 1.

I figur 1 kan man se at denne blandingen av fibriller og løsningsmiddeldamper oppnås ved plutselig ekspansjon av en polymer løsning gjennom dysen 3. Det er imidlertid helt klart at apparatet som er beskrevet ikke på noen måte er begrenset til denne spesielle form for produksjon av fibriller, og at det kan være like så effektivt for gjenvinning av fibriller i nærvær av organisk løsningsmiddeldamper som er oppnådd ved hjelp av andre prosesser.

En sugekasse 4, som et kontinuerlig porøst bånd som er sammensatt av en vevnad av etylenglykolpolytereftalatfibrer, befinner seg i det lukkede kar 1, og vender nøyaktig mot bunnåpningen av pipen 2.

Det kontinuerlige bånd 5 har en konstant, regulerbar, lineær hastighet og følger bevegelsesbanen som er gitt av bære-

138536

valsene 6 til 13.

Etter å ha passert forbi sugekassen 4, passerer det kontinuerlige, porøse bånd 5 inn i gapet som er dannet av drivvalsen 7 og kompresjonsvalsen 14, som er justerbar ved hjelp av pneumatiske eller hydrauliske innretninger 15.

Så snart som dette porøse bånd 5 forlater kompresjonsvalsen 14, bringes et annet, kontinuerlig bånd 16 av samme type som det første bånd, eller av en annen type, i berøring med det porøse bånd 5 og følger dette i dets bevegelsesbane. Det annet bånd 16 beveger seg mellom bærevalsene 17 til 21 med en hastighet som er lik det porøse bånd 5.

På bunnen av det lukkede kar finnes en hydraulisk tetning 22 som består av en væske som er ikke blandbar med det organiske løsningsmiddel og som er inert overfor polymeren som fibrillene er sammensatt av. Bunn delen av karet har også en overløpsvegg 23 forbundet med et avløpsrør 24.

De to kontinuerlige bånd 5 og 16 passerer gjennom den hydraulisk tetning 22 og forlater det lukkede kar gjennom denne. Banen av disse bånd er gitt av bærevalsene 7, 8, 9 og 19. De siste to bærevalsene 9 og 19 er plassert slik at de beveger de kontinuerlige bånd 5 og 16 vekk fra hverandre. Etter at disse har kommet ut av karet og har gitt fra seg fibrillarket, går de kontinuerlige båndene inn i det lukkede kar igjen, passerer ennu en gang gjennom den hydrauliske tetning 22 under virkningen av bærevalsene 11, 12 og 13 i det ene tilfellet og bærevalsene 17, 18 og 21 i det annet tilfellet.

Man kan eventuelt benytte en tørkeinnretning 25 for å tørke det kontinuerlige bånd 5 mellom valsene 6 og 13 før de passerer over sugekassen 4.

Denne tørkeinnretning kan være en sugekasse som er forsynt med en spalt som det kontinuerlige bånd glir over, og kassen kan være forbundet med en vakuumbkilde. På denne måte vil damper som trekkes inn ved høy hastighet og lavt trykk eliminere væsken som fukter båndet.

Ved en modifisert utførelsesform kan det kontinuerlige bånd 16 også passere rundt pressvalsen 14 og passere gjennom gapet mellom denne valsen og drivvalsen 7.

Nivået av væske som er ikke blandbar med det organiske



løsningsmidlet i bunndelen av det lukkede kar 1 bestemmes av overløpet 23.

Oppvarmningsinnretninger (ikke vist) finnes i bunnen av det lukkede kar 1 for å bringe væsken i karet til den ønskede temperatur og å holde den ved denne temperatur.

Innretningen for å innføre den ikke blandbare væsken i det lukkede kar består av et rør (heller ikke vist), som fortrinnsvis tilsetter den ikke blandbare væsken kontinuerlig til det lukkede kar 1 slik at man får en sirkulasjon.

Det lukkede kar 1 er i tillegg utstyrt med innretninger, slik som en dobbelt vegg, slik at veggene og følgelig karetts indre kan holdes ved en forutbestemt temperatur.

Endelig kan de kontinuerlige bånd 5 og 16 når de går ut av det lukkede kar passere over strekk-, rynke- og sentrerende valse 26. I tillegg kan disse renses ved hjelp av roterende børster eller ved påsprøyting av vann.

Driften av apparatet skal beskrives ved hjelp av de følgende eksempler.

#### EKSEMPEL

En løsning av 150 g/kg av høy-tetthets (0,950) polyetylen i heksan, løsningen er ved et trykk på 70 kg/cm<sup>2</sup> og en temperatur på 180°C, tilsettes med en hastighet på 50 kg polyetylen pr. time gjennom hovedrøret og heksan med et trykk på 70 kg/cm<sup>2</sup> og en temperatur på 180°C innføres samtidig gjennom sekundærrøret inn i dysen 3, som består av en "Lechler KSD 12 atomiser" fra firmaet Lechler Apparatebau KG. Strømningen i volumenheter av heksan er hovedsakelig lik strømningen i volumenheter av polyetylenløsningen.

På grunn av den plutselige ekspansjon av polyetylenløsningen og den øyeblikkelige fordampning av løsningsmidlet får man ved utløpet av dysen 3 en suspensjon av diskontinuerlige fibriller av polyetylen i heksan-damper.

Denne suspensjon av fibriller føres direkte gjennom pipen 2 til det lukkede kar 1. Dette kar har ytre form av en kubus med sider på ca. 3 m.

Veggene av det lukkede kar 1 er termostatisk regulert til en temperatur på 90°C og karet inneholder et volum vann på ca. 10 m<sup>3</sup> som holdes ved 80°C. Den kontinuerlige tilsetning av

vann holdes på  $1 \text{ m}^3$  pr. time.

Nederst i pipen 2 utfelles polyetylenfibrillene 27 på det kontinuerlige, porøse bånd 5 på grunn av virkningen av sugekassen 4, som er forbundet til en installasjon (ikke vist) for gjenvinning av heksandamper. Båndet, som har en bredde på 2,3 meter, er fremstilt av etylenglykolpolytereftalatfibrer og har en vekt på  $1000 \text{ g/m}^2$ . Suget reguleres slik at det rådende trykk til enhver tid i det lukkede kar 1 er litt høyere enn det atmosfæriske trykk. Overtrykket, i størrelseordenen 300 mm vannsøyle, har den virkning at den forhindrer inntrengning av luft i det lukkede kar 1 ved et uhell. Partialtrykket av vandamp i karet er 0,255 atmosfærer absolutt, og partialtrykket av heksandamper er ca. 0,775 atmosfærer absolutt.

Tilstedeværelsen av vanddamp i det lukkede kar og temperaturen og trykkbetingelsene som råder i den sistnevnte reduserer kondensasjonen av heksandamper til et minimum, og følgelig er fibrillarket 28, som kontinuerlig dannes på det porøse bånd 5 praktisk talt fritt fra flytende heksan.

Arket 28 av sammenfiltrede fibriller 27 avsettes på det porøse bånd 5 som beveger seg med en lineær hastighet på 10 meter pr. minutt, og presses derefter sammen ved å føres mellom drivvalsen 7 og pressvalsen 14.

Arket som er komprimert på denne måte fanges mellom de kontinuerlige båndene 5 og 16, som tvinger det til å passere gjennom den hydrauliske tetning 22, hvor den befris for de siste spor av løsningsmiddel.

Idet arket 28 av kompakte fibriller passerer ut av den hydrauliske tetning 22 tas det vekk fra de kontinuerlige båndene 5 og 16. Dette arket med arkvekt på fra ca. 80 til  $110 \text{ g/m}^2$  kan deretter bli konsolidert og konvertert til et ikke-vevet produkt av god kvalitet ved hjelp av konvensjonelle teknikker slik som kalandrering.

138536

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for utvinning av syntetiske polymerfibriller produsert ved flash-spinning og i nærvær av damper av et organisk løsningsmiddel, omfattende:

kontinuerlig innføring av fibrillene og av dampene av det organiske løsningsmiddel i et lukket kar,

avsetning av fibrillene i form av et ark på en bevegelig porøs bærer i karet,

kontinuerlig ekstraksjon av løsningsmiddeldampene fra karet,

kontinuerlig ekstraksjon av arket av fibriller fra karet,

k a r a k t e r i s e r t ved at det lukkede kar holdes ved et trykk som er høyere enn atmosfæretrykk, er fritt for luft og inneholder damper av en væske som ikke er blandbar med det organiske løsningsmiddel og inert i forhold til polymeren som fibrillene består av.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes et lukket kar som også inneholder ikke blandbar væske i form av en flytende fase.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som den ikke blandbare væske anvendes vann.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes partialtrykk av damper av ikke blandbar væske som ligger mellom 5 og 80 % av det totaltrykk som råder i karet.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en temperatur i karet som er høyere enn kondensasjonstemperaturen av de organiske løsningsmiddeldamper under de trykkbetingelser som råder i karet.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en temperatur inne i karet som er lavere enn koketemperaturen for den ikke blandbare væske under de trykkbetingelser som råder i karet.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en temperatur i karet på mellom 50

og 100°C.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at fibrillarket som dannes i karet trekkes kontinuerlig ut av karet ved passering gjennom en innretning som gir en tetning av karet.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, karakterisert ved at fibrillarket som dannes i karet trekkes kontinuerlig ut fra karet ved å passere gjennom en hydraulisk tetning som består av den ikke blandbare væske i form av en flytende fase.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som polymer som fibrillene består av, anvendes høytetthets polyetylen.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 10, karakterisert ved at det som organisk løsningsmiddel anvendes heksan.

138536

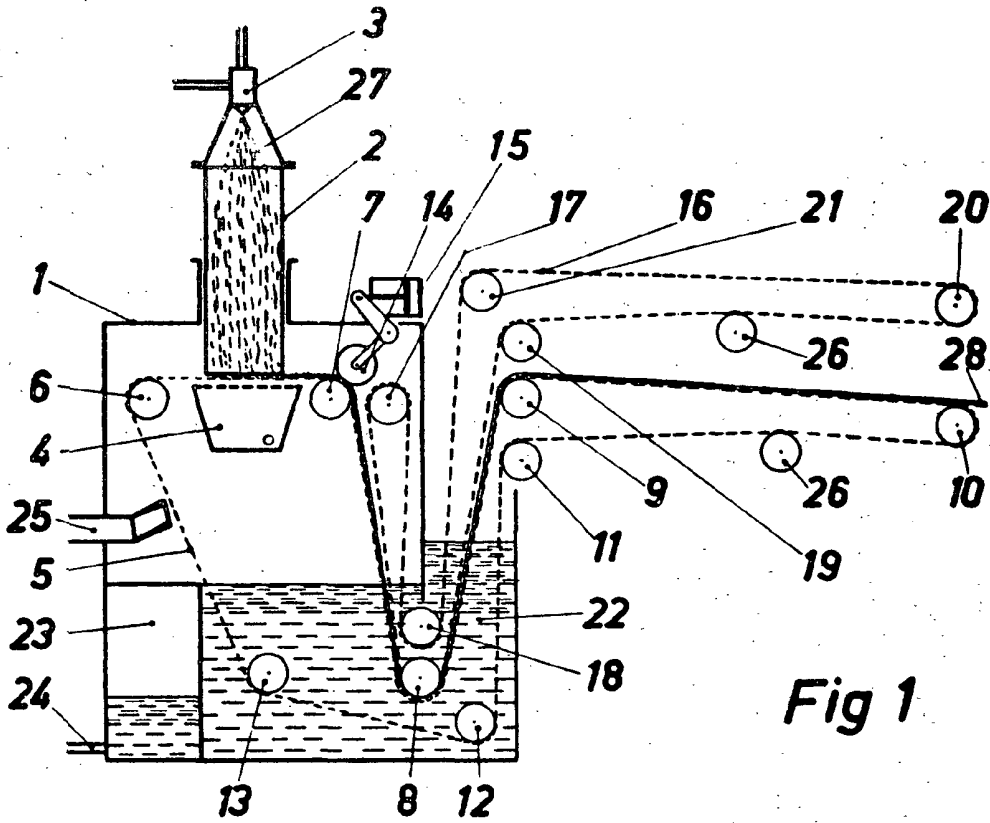


Fig 1

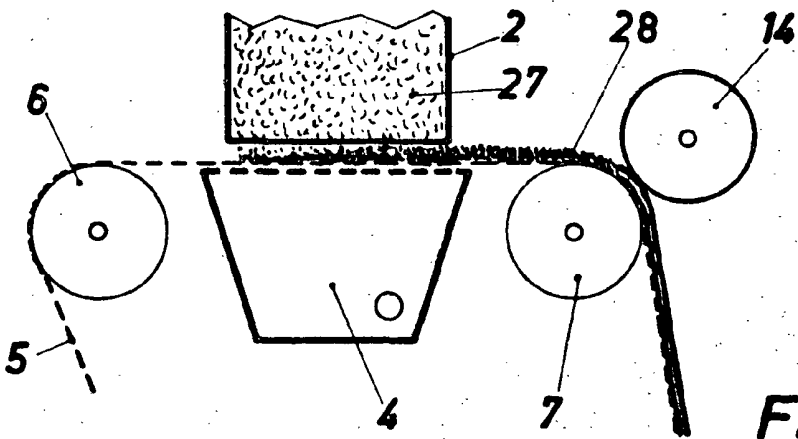


Fig 2