



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 71776
UTLÄGKNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 03 08 1987

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ D 06 N 3/14, 3/04

(21) Patentihakemus — Patentansökning 812909
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 17.09.81
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 17.09.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 19.03.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.10.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 18.09.80
18.09.80 USA(US) 188329, 188330
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Norwood Industries, Inc., 100 North Morehall Road, Malvern, Pennsylvania, USA(US)

(72) John R. McCartney, Westown, Pennsylvania, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Hartsilla kyllästetty kuitulevy ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Hartsimpregnerad fiberskiva och förfarande för dess framställning

(57) Tiivistelmä

Hartsilla kyllästetty kutomaton kuitumainen levy muodostuu neulatusta kuitumatosta ja koko mattoon jakautuneesta polymeerisestä hartsista. Kyllästetyn levyn tiheys on kauttaaltaan tasainen levyn kokonaistihedyn ollessa pienempi kuin levyn nimellistiheds, jolloin levy on huokoinen. Kyllästetyssä levyssä on filamentteja, jotka ovat sekä polymeerisella hartsilla päällystettyjä että päällystämättömiä. Keksinnön kohteena on myös kyllästetyn kuitumaisen levyn valmistusmenetelmä, jolloin neulattu kuitulevy kyllästetään täysin ionisesti liuenneen polymeerisen hartsin vesidispersiolla ja kyllästetty neulattu levy saatetaan kosketukseen ionisen koagulointiaineen kanssa polymeerisen hartsin koaguloimiseksi vesidispersiosta ja polymeerisen hartsin saostamiseksi neulattuun levyyn, ja että neulattu levy ja polymeerinen hartsi kuivataan kyllästetyn kuitulevyn muodostamiseksi, jolla on kauttaaltaan tasainen tiheys.

(57) Sammandrag

En med harts impregnerad ickevävd, fibrös skiva består av en nålad fibermatta och en över hela mattan fördelad polymer harts. Den impregnerade skivans täthet är alltigenom jämn och skivans helhetstäthet är mindre än dess faktiska täthet, varigenom skivan är porös. Den impregnerade skivan innehåller filament som både är överdragna och icke-överdragna med polymer harts. Uppfinningen avser också ett förfarande för framställning av den impregnerade fibrösa skivan, varvid man impregnerar den nålade fibermattan fullständigt med en vattendispersion av ioniskt upplöst polymer harts och bringer den impregnerade nålade mattan i kontakt med ionisk koaguleringsmedel för att koagulera polymer harts ur vattendispersionen och utfälla polymer harts i den nålade mattan, och att man torkar den nålade mattan och polymer harts för att bilda en impregnerad fibrös skiva med alltigenom jämn täthet.

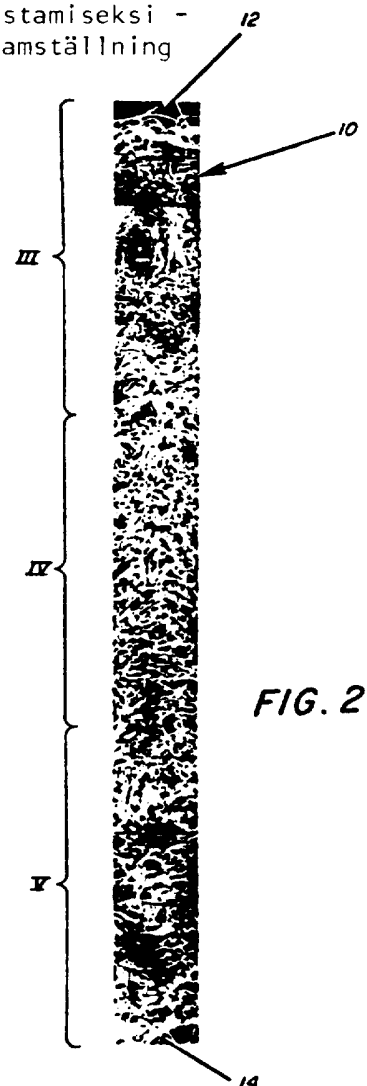


FIG. 2

Hartsilla kyllästetty kuitulevy ja menetelmä sen valmistamiseksi

Tämä keksintö kohdistuu hartsilla kyllästettyihin kuitulevyihin.

Hartsilla kyllästetyt levyaineet, kuten kankaat, nukkalevyt, liimaamattomat ja täyteaineita sisältämättömät levyt ovat kaikki alalla hyvin tunnettuja. Nämä hartsilla kyllästetyt levyaineet ovat käyttökelpoisia useihin tarkoituksiin, mukaan lukien vinyyliin ja vastaavien muodostama tekonahka, rakennuslevyaineet, kuten kuljetushihnat ja samantapaiset tuotteet.

Aiemmissa levyjen kyllästysmenetelmissä huokoinen aine kyllästetään tai päällystetään polymeerisellä hartsilla, kuten polyuretaanilla, vinyylillä tai samantapaisella aineella. Polyuretaanit ovat tulleet laajalti hyväksytyiksi päällystys- tai kyllästysseoksena, koska niillä on hyvin vaihtelevat kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet ja erityisesti niiden joustavuus ja kemiallinen vastustuskyky vaihtelevat suuresti. Huokoista levyainetta polymeerisellä hartsilla kyllästettäessä käytetään useita menetelmiä. Eräässä tällaisessa aiemmassa menetelmässä käytetään polymeerista hartsia orgaanisessa liuotinjärjestelmässä, jossa levyaine kastetaan liuokseen ja liuotin poistetaan siitä. Nämä liuotinjärjestelmät eivät ole suotavia, koska liuotin useissa tapauksissa on myrkyllinen ja on joko otettava talteen uudelleenkäyttöä varten tai hävitettävä. Nämä liuotinjärjestelmät ovat kalliita eivätkä välttämättä anna toivottua tuotetta, koska hartsi liuotimen haihduttua kyllästetystä huokoisesta levyaineesta pyrkii siirtymään, niin että huokoinen levyaine tulee epätasaisesti kyllästetyksi, jolloin

hartsia on runsaasti levyaineen pintaa kohti eikä kyllästys ole tasainen.

Liuotinjärjestelmiin liittyvien ongelmien poistamiseksi on ehdotettu joitakin vesipitoisia polymeerisiä järjestelmiä. Muodostettaessa kyllästettyjä levyaineita vesipitoisilla polymeereilla kyllästäväällä vesipitoinen osa on poistettava. Taaskin tarvitaan lämpöä, ja polymeeri siirtyy niinikään kyllästetyn levyaineen pinnoille.

Eräässä menetelmässä, jossa polyuretaaniliuoksia yhdistetään huokoisiin alustoihin, polymeeri levitetään orgaanisessa liuottimessa alustalle, kuten neuloilla lävistetylle polyesterilevyille. Polymeerialustayhdistelmä kastetaan sen jälkeen polymeerin orgaanisen liuottimen ja polymeerin sellaisen ei-liuottimen seoksella, joka ainakin osaksi sekoituu liuottimeen, kunnes kerros on koaguloitunut toisiinsa yhdistettyjen mikrohuokosten muodostamaksi solurakenteeksi. Liuotin poistetaan päällystyskerroksesta yhdessä ei-liuottimen kanssa, niin että saadaan liuottimesta vapaa mikrohuokoinen kerros. Vaikka tämä menetelmä antaa polyuretaanilla kyllästetylle kankaalle hyväksyttäviä ominaisuuksia, sillä on osaksi orgaanisen liuotinjärjestelmän haitta käytettäessä suuritehoisia polyuretaaneja, jotka vaativat suhteellisen myrkyllisiä ja korkealla kiehuvia liuottimia. Eräs esimerkki tästä menetelmästä on esitetty US-patentissa 3 208 875.

Toisessa menetelmässä on ehdotettu polyuretaanidispersioita orgaanisissa liuottimissa, ja näitä on käytetty päällystämään huokosia alustoja, kuten esim. US-patentissa 3 100 721 esitetään. Tässä järjestelmässä dispersio levitetään alustalle ja koaguloidaan lisäämällä edelleen ei-liuotinta. Vaikka tätä ratkaisua on käytetty jonkinlaisella menestyksellä, sillä on kaksi suurta rajoitusta: (1) dispersion liuotin on pääasiassa orgaaninen, koska dispersion muodostukseen tarvitaan suhteellisen pieniä määriä ei-liuotinta,

edullisesti vettä, (2) lisätyn ei-liuottimen käyttökelpoisen alue on kapea, niin että toistettavia tuloksia on vaikea saavuttaa.

Eräs erityisen käyttökelpoinen menetelmä yhdistelmälevyaineen valmistamiseksi kyllästämällä huokoinen alusta on esitetty US-patentissa 4 171 391, joka sisällytetään tähän viitejulkaisuna. Tässä järjestelmässä huokoinen levyaine kyllästetään vesipitoisella ionisella polyuretaanidispersiolla, ja kyllästysaine koaguloidaan siihen. Yhdistelmä kuivataan sen jälkeen yhdistelmälevyaineen muodostamiseksi. Esillä oleva keksintö on parannus tähän perusmenetelmään verrattuna ja on joissakin suhteissa puitteiltaan laajempi.

Kyllästettyjä huokoisia alustoja ja samantapaisia aineita on ehdotettu nahan kovikkeiksi, jolloin tarkoituksena on ollut valmistaa tuote, jolla on samat ominaisuudet kuin luonnonnahalla.

Polyuretaanipolymeerit ovat jo kauan olleet tunnettuja kankaan päällystys- ja kyllästysaineina. Esimerkiksi voidaan valmistaa polyuretaaneja, jotka kestävät erittäin hyvin liuottimia ja hankausta sekä antavat päällystetyille kankaille kuivapuhdistettavuuden ja erinomaisen kestävyuden. Polyuretaanien peruskemian ansiosta, johon kuuluu reaktiot isosyanaattiryhmien ja molekyylien ja useiden reagoivien vetyatomien välillä, kuten polyolit ja polyamiinit, mahdollistaa mitä erilaisimpia ja muunneltavimpia lopullisia kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia välituotteiden valinnan avulla, niin että saavutetaan työstettävyys ja loppukäyttövaatimusten toivottu tasapaino.

On olemassa erilaisia alan ammattimiesten tuntemia menetelmiä levittää polyuretaaniliuoksia tai muita jälkikovettuvia nestemäisiä polymeereja huukoille alustoille. Artikkelijulkaisussa "Journal of Coated Fabrics", Vol. 7 (heinäkuu 1977), sivut 43-47, kuvaa joitakin kaupallisia päällystys-

järjestelmiä, esim. kääntötelapäälylystystä, kaiverrusta ja vastaavia. Sivelyä ja suihkutusta voidaan myös käyttää päälylystettäessä huokoisia alustoja polyuretaaneilla. Kun huokoinen alusta on kyllästetty tai päälylystetty näillä polyuretaaniliuoksilla, liuokset kuivataan tai kovetetaan jollakin menetelmällä, kuten kuumennetulla ilmalla, infrapunasäteilyllä ja sentapaisella. Näille menetelmille on ominaista polymeerin ja kalvomaisen kerroksen kerrostuminen, mikä pyrkii tuottamaan tuotteen, joka poimuttuu ei-toivotuiksi teräviksi poimuiksi eikä nahkamaisiksi kuitupoimuiksi. Muita menetelmiä, joissa yhdistetään polymeerisiä liuoksia ja erityisesti polyuretaaniliuoksia huokosiin alustoihin on kuvattu US-patenteissa 3 208 875 ja 3 100 721.

US-patentissa 4 171 391 on esitetty entistä parempi kankaiden kyllästysmenetelmä, johon kuuluu tiettyjä vaiheita, jotka ovat välttämättömiä keksinnön mukaisen jäljitelmänahka-levyaineen valmistuksessa.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti esitetään menetelmä huokoisten levyaineiden ja erityisesti neulattujen levyjen kylästämiseksi, jolloin saadaan aikaan tasainen kyllästys vesipitoisessa järjestelmässä, joka muodostaa tuotteen, jolla on suuri repäisyjuisuus ja eheys.

Edelleen saadaan aikaan kyllästetty kuitulevy, jolla on uusi ja epätavallisen käyttökelpoinen rakenne, joka sopii käytettäväksi joko sellaisena kuin se on muodostettu tai myöhemmin työstettynä, jolloin saadaan lisäetuja.

Hartsilla kyllästetty kuitulevy muodostuu neulatusta kuitulevystä ja levyyn kauttaaltaan jaetusta polymeerisesta hart-sista. Kyllästetyn levyn tiheys on tasainen kauttaaltaan, jolloin sen kokonaistiheys on pienempi kuin levyn nimellistiheys, niin että levy on huokoinen. Kyllästetyssä levyssä on filamentteja, jotka ovat sekä polymeerisellä hartsilla päälylystettyjä että päälylystämättömiä. Keksinnön kohteena on myös menetelmä kyllästetyn kuitulevyn muodostamiseksi.

"Kokonaistiheys" tässä käytettynä tarkoittaa aineen tiheyttä ilmatila mukaan lukien. "Nimellistiheys" tässä käytettynä tarkoittaa aineen tiheyttä ilman ilmatilaa, ts. ominaistiheyttä.

Keksinnön toteutuksen käyttökelpoiseen kuitumassaan kuuluvat kudotut ja neulotut kankaat, huopa ja huovikkeet, kuten kehruusidotut levyt, neulatut kuitulevyt ja liimaamattomat ja täyteaineita sisältämättömät levyt. Sopivia alustakuituja ovat luonnonkuidut, erityisesti puuvilla ja villa, synteettiset kuidut kuten polyesteri, nailon, akryylit, modakryylit ja raion. Edullisimmin kuitumassa muodostuu luonnon- ja tekokuiduista koostuvista neulatuista kuitulevyistä. Edullisesti kuitujen denieri on 1-5 ja niillä on pituus, joka sopii karstaukseen ja joka tyypillisesti on 2,54-4,72 cm ja edullisemmin 3,8-7,62 cm.

Neulatuilla kuitulevyillä voi olla joko suuri-, keski- tai pieni tiheys. Suuren tiheyden omaavilla levyillä on enimmäistiheys $0,5 \text{ g/cm}^3$. Nämä suuren tiheyden omaavat levyt ovat tyypillisesti villaa. Kun levyjen muodostukseen käytetään tekokuituja, suuren tiheyden omaavilla levyillä on tiheys enintään $0,25 \text{ g/cm}^3$. Keksinnön käytössä kuitulevyillä on edullisesti tiheys $0,08-0,5 \text{ g/cm}^3$. Levyjen paksuus voi olla enintään 12,7 mm ja edullisesti välillä 3,05 mm ja 10,16 mm vähimmäispaksuuden ollessa 0,762 mm. Lisäksi levyt ovat luonteeltaan "kyllästyviä levyjä", joilla on suuri yhtenäisyys neulalävistysvaiheen ansiosta verrattuna heikosti sidottuihin levyihin, joissa on vain muutamia neulalävistyksiä ja joiden yhtenäisyys on vähäinen tai olematon.

Keksinnön toteutukseen käyttökelpoiset polymeeriset hartsit ovat edullisesti sellaisia polymeerisia hartseja, jotka pysyvät liukenemaan, dispergoitumaan ja emulgoitumaan veteen ja sen jälkeen koaguloitumaan vesijärjestelmästä ionikoagulointiaineella.

Eräs edullinen polymeerijärjestelmä on sellainen, joka on syntetisoitu akryylisista monomeereista, kuten alkyliakrylaateista ja metakrylaateista, akrylinitriilistä, metyyliakrylinitriilistä ja muista tunnetuista akryylisistä monomeereista. Nämä akryyliset monomeerit voidaan polymeroida emulsiopolymeroinnilla lateksin muodostamiseksi tai muilla vapaaradikaali-polymerointimekanismeilla, minkä jälkeen ne liuotetaan tai emulgoidaan veteen. Emulgointi- tai liuotusjärjestelmän on oltava sellainen, että kun emulsio saatetaan kosketukseen väkevän hapon tai emäksen kanssa, polymeeri koaguloituu vesijärjestelmästä ja tulee oleellisen liukenemattomaksi.

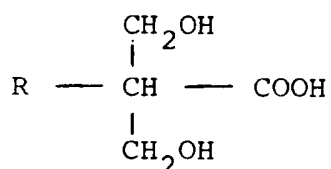
Edullisimmin käytetään emulgoituja tai veteen dispergoituneita polyuretaaneja. US-patentissa 2 968 575 on esitetty esimerkkejä emulgoiduista polyuretaaneista, jotka on valmistettu ja dispergoitu veteen puhdistavien aineiden avulla voimakkaiden leikkausvoimien alaisena. Kun näitä polyuretaani-emulsioita muodostetaan, emulgaattorin on oltava luonteeltaan ioninen, niin että vastaioni voidaan lisätä vesijärjestelmään polymeerin koaguloimiseksi. Edullisimmin keksinnön toteutuksessa käytettävät polyuretaanit ovat polyuretaaneja, jotka tunnetaan alalla ionisesti veteen dispergoituvina.

Edullinen järjestelmä valmistaa ionisia vesipitoisia polyuretaanidispersioita on valmistaa polymeereja, joissa on vapaita happoryhmiä, edullisesti karboksyylihapporyhmiä kovalenssisidottuina polymeerirunkoon. Näiden karboksyyli-ryhmien neutralointi amiinilla, edullisesti vesiliukoisella monoamiinilla antaa tulokseksi vedellä laimennettavuuden. Karboksyyli-ryhmän sisältävä yhdiste on valittava huolellisesti, koska isosyanaatit, jotka ovat välttämättömiä komponentteja missä tahansa polyuretaanijärjestelmässä, reagoivat yleensä karboksyyli-ryhmien kanssa. Kuten kuitenkin US-patentissa 3 412 054 esitetään, joka sisällytetään tähän viitejulkaisuna, 2,2-hydroksimetyyli-substituoitujen karboksyylihappojen voidaan antaa reagoida orgaanisten poly-

isosyanaattien kanssa ilman merkittävää reaktiota hapon ja isosyanaattiryhmien välissä johtuen siitä, että viereiset alkyyliiryhmät estävät steerisesti karboksyyliä.

Tällöin saadaan haluttu karboksyyliä sisältävä polymeeri, jolloin karboksyyliiryhmät on neutraloitu tertiäärisellä monoamiinilla, niin että saadaan sisäinen kvaternäärinen ammoniumsuola ja niin ollen veteen liukenevuus.

Sopivat karboksyylihapot ja edullisesti steerisesti estetyt karboksyylihapot ovat tunnettuja ja helposti saatavissa. Niitä voidaan esimerkiksi valmistaa aldehydistä, joka alfa-asemassa sisältää ainakin kaksi vetyatomia, jotka saatetaan reagoimaan emäksen läsnäollessa kahden ekvivalentin kanssa formaldehydiä, niin että muodostuu 2,2-hydroksimetyyli-aldehydi. Aldehydi hapetetaan sen jälkeen hapoksi alan ammatimiehille tunnetuilla menetelmillä. Tällaisia happoja edustaa rakennekaava



jossa R edustaa vetyä tai enintään 20 hiiliatomia ja edullisesti enintään 8 hiiliatomia sisältävää alkyyliä. Edullinen happo on 2,2-di-(hydroksimetyyli)propionihappo. Riippuvia karboksyyliiryhmiä sisältäviä polymeereja kutsutaan anionisiksi polyuretaanipolymeereiksi.

Edelleen voidaan vedellä laimennettavuus keksinnön mukaisesti saada vaihtoehtoisesti aikaan käyttämällä kationista polyuretaania, jossa on riippuvia aminoryhmiä. Tällaisia kationisia polyuretaaneja on esitetty US-patentissa 4 066 591, joka sisällytetään tähän viitejulkaisuna, ja erityisesti esimerkissä XVII. Esillä olevan keksinnön yhteydessä pidetään edullisena käyttää anionista polyuretaania.

Keksinnön toteutuksessa käytettäviin polyuretaaneihin liittyy di- tai polyisosyanaattien ja yhdisteiden reaktio useiden reaktiokykyisten vety-yhdisteiden kanssa, jotka sopivat polyuretaanien valmistukseen. Tällaisia di-isosyanaatteja ja reaktiokykyisiä vety-yhdisteitä on esitetty tarkemmin US-patenteissa 3 412 034 ja 4 046 729. Lisäksi tällaisten polyuretaanien valmistusmenetelmiä on esitetty em. patenteissa. Esillä olevan keksinnön mukaisesti polymeerin muodostukseen voidaan käyttää aromaattisia, alifaattisia ja sykloalifaattisia di-isosyanaatteja tai niiden seoksia. Tällaisia di-isosyanaatteja ovat esimerkiksi tolyleeni-2,4-di-isosyanaatti, tolyleeni-2,6-di-isosyanaatti, meta-fenyleenidi-isosyanaatti, bifenyleeni-4,4'-di-isosyanaatti, metyleeni-bis(4-fenyylisoyanaatti), 4-kloori-1,3-fenyleenidi-isosyanaatti, naftyleeni-1,5-di-isosyanaatti, tetrametyleeni-1,4-di-isosyanaatti, heksametyleeni-1,6-di-isosyanaatti, dekametyleeni-1,10-di-isosyanaatti, sykloheksyleeni-1,4-di-isosyanaatti, metyleeni-bis(4-sykloheksyyli-isosyanaatti), tetrahydra-naftyleenidi-isosyanaatti, isopropeenidi-isosyanaatti ja vastaavat. Aryleeni- ja sykloalifaattisia di-isosyanaatteja käytetään edullisimmin keksinnön toteutuksessa.

Tyypillisesti aryleenidi-isosyanaatit ovat sellaisia, joissa isosyanaattiryhmä on kiinnittynyt aromaattiseen renkaaseen. Edullisimmat isosyanaatit ovat tolyleenidi-isosyanaatin 2,4- ja 2,6-isomeerit ja niiden seokset niiden helpon saatavuuden ja reaktiivisuuden ansiosta. Edelleen keksinnön toteutuksessa edullisimmin käytettävät sykloalifaattiset di-isosyanaatit ovat 4,4'-metyleeni-bis(sykloheksyyli-isosyanaatti) ja isoforonidi-isosyanaatti.

Kulloisenkin aineen loppukäyttö määrää aromaattisten tai alifaattisten di-isosyanaattien valinnan. Kuten alan ammattimiehet hyvin tietävät, aromaattisia isosyanaatteja voidaan käyttää silloin, kun lopputuote ei joudu liiaksi alttiiksi ultraviolettisäteilylle, joka pyrkii kellastamaan tällaisia polymeerisiä koostumuksia. Alifaattisia di-isosyanaatteja

voidaan sen sijaan käyttää edullisemmin ulkoisissa käyttöisissä, ja niillä on pienempi taipumus kellastua ultravioletti-säteilyn alaisena. Vaikka nämä periaatteet muodostavat yleisen pohjan kulloinkin käytettävän isosyanaatin valinnalle, aromaattisia di-isosyanaatteja voidaan edelleen stabiloida tunnetuilla ultraviolettistabilointiaineilla polyuretaanilla kyllästetyn levyaineen lopullisten ominaisuuksien parantamiseksi. Lisäksi hapettumisen estoaineita voidaan lisätä alalla hyväksytyinä määrinä lopputuotteen ominaisuuksien parantamiseksi. Tyypillisiä hapettumisen estoaineita ovat tioetterit ja fenoliset hapettumisen estoaineet kuten 4,4'-butylidiini-bis-meta-kresoli ja 2,6-di-tert.-butyyli-para-kresoli.

Isosyanaatti saatetaan reagoimaan useiden reaktiokykyisten vety-yhdisteiden kuten diolien, diamiinien tai triolien kanssa. Dioleja tai trioleja käytettäessä ne ovat tyypillisesti joko polyalkyleenieetteri- tai polyesteripolyoleja. Polyalkyleenieetteripolyoli on suositeltava aktiivinen polymeerista ainetta sisältävä vety-yhdiste polyuretaanin muodostukseen. Käyttökelpoisimpien polyglykolin molekyyli-paino on 50-10000 ja esillä olevan keksinnön yhteydessä edullisimmin 400-7000. Polyeetteripolyolit parantavat edelleen suhteellisesti joustavuutta niiden molekyyli-painojen suuretessa.

Polyeetteripolyolien esimerkkejä ovat, joihin ne eivät kuitenkaan rajoitu, polyetyleenieetteriglykoli, polypropyleenieetteriglykoli, polytetrametyleenieetteriglykoli, polyheksametyleenieetteriglykoli, polyoktametyleenieetteriglykoli, polydekametyleenieetteriglykoli, polydodekametyleenieetteriglykoli ja niiden seokset. Voidaan myös käyttää polyglykoleja, jotka sisältävät useita erilaisia radikaaleja molekyyli-ketjussa, kuten esimerkiksi yhdistettä $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, jossa n on kokonaisluku suurempi kuin yksi.

Polyoli voi myös olla polyesteri, jossa pääteryhmänä on hydroksi tai joka sisältää hydroksia ja jota voidaan käyttää polyalkyleenieetteriglykolin sijasta tai yhdessä niiden

kanssa. Tällaisia polyestereitä muodostetaan antamalla happojen, esterien tai happohalogenidien reagoita glykolin kanssa. Sopivia glykoleja ovat polymetyleeniglykolit kuten etyleeni-, propyleeni-, tetrametyleni- tai dekametyleeniglykolit, substituoidut metyleeniglykolit kuten 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidioli, sykliset glykolit kuten sykloheksaanidioli ja aromaattiset glykolit. Alifaattiset glykolit ovat yleensä suositeltavampia, kun joustavuus on toivottavaa. Nämä glykolit saatetaan reagoimaan alifaattisten, sykloalifaattisten tai aromaattisten dikarboksyylihappojen tai alempi-alkyyliesterien tai esterinä muodostavien johdannaisien kanssa, niin että saadaan suhteellisen pienen molekyyli-painon omaavia polymeerejä, joiden sulamispiste on edullisesti alle n. 70°C ja molekyyli-paino sama kuin polyalkyleeni-etteriglykolin kohdalla on mainittu. Tällaisten polyestereiden valmistuksessa käytettäviä happoja ovat esimerkiksi ftaali-, maleiini-, sukkiini-, adipiini-, korkki-, sebaasiini-, tereftaali- ja heksahydroftaalihapot ja näiden happojen alkyyli- ja halogeenisubstituoidut johdannaiset. Lisäksi voidaan käyttää polykaprolaktonia, jossa pääteryhminä ovat hydroksyyli-ryhmät.

Tässä käytettynä "ioninen dispergointiaine" tarkoittaa ionoituvaa happoa tai emästä, joka pystyy muodostamaan suolan liukoiseksi tekevän aineen kanssa. Nämä "ioniset dispergointiaineet" ovat amiineja ja edullisesti vesiliukoisia amiineja kuten trietyyliamiini, tripropyyliamiini, N-etyylipiperidiiini ja vastaavat sekä myös hapot ja edullisesti vesiliukoiset hapot kuten asetonin-, propionin-, maitohappo ja sentapaiset. Tietysti happo tai amiini valitaan polymeeriketjusta riippuvan, liukoiseksi tekevän ryhmän mukaan.

Toivottu elastomeerinen käyttäytyminen vaatisi yleensä n. 25-80 paino-% pitkäketjuista polyolia (ts. 700-2000 ekvivalenttipainoa) polymeerissä. Venymä- ja kimmoisuusaste voi vaihdella suuresti tuotteesta toiseen riippuen lopputuotteen toivotuista ominaisuuksista.

Keksinnön toteutuksessa käyttökelpoisten polyuretaanien muodostuksessa polyoli- ja di-isosyanaatin mooliylimäärä saatetaan reagoimaan, niin että saadaan polymeeri, jossa pääteryhmänä on isosyanaatti. Vaikka sopivia reaktio-olosuhteita ja reaktioaikoja sekä -lämpötiloja voidaan vaihdella kulloinkin käytetyn isosyanaatin ja polyolin mukaan, alan ammattimiehet tuntevat hyvin nämä vaihtelumahdollisuudet. Alan ammattimiehet ymmärtävät, että käytettyjen aineosien reaktiokyky vaatii reaktionopeuden tasapainoa ei-toivottujen sekundääristen reaktioiden johtaessa värin ja molekyyllipainon huonontumiseen. Tyypillisesti reaktio suoritetaan sekoittaen n. 50 - n. 120°C:ssa 1-4 tunnin aikana. Riippuvien karboksyyli-ryhmien saamiseksi isosyanaattipääteryhmän sisältävän polymeerin annetaan reagoida dihydroksihapon moolialimäärän kanssa 1-4 tuntia 50-120°C:ssa, niin että saadaan polymeeri, jossa pääteryhmänä on isosyanaatti. Happo lisätään edullisesti liuoksena, esimerkiksi N-metyyli-1,2-pyrrolidonissa tai N-N-dimetyyli-formamidissa. Hapon liuottimen määrä on tyypillisesti enintään 5 % kokonaispanoksesta, jotta minimoitaisiin orgaanisen liuottimen pitoisuus polyuretaanikoostumuksessa. Kun dihydroksi-happo on saatettu reagoimaan polymeeriketjuun, riippuvat karboksyyli-ryhmät neutraloidaan amiinilla n. 58-75°C:ssa n. 20 minuuttia ja ketjun pidennys ja dispersio saadaan aikaan lisäämällä vettä sekoittaen. Vesiliukoista diamiinia voidaan lisätä veteen lisäketjunpidentäjänä. Ketjun pidennykseen kuuluu jäljellä olevien isosyanaattiryhmien reaktio veden kanssa, niin että muodostuu karbamidiryhmiä, ja polymeerista ainetta polymeroidaan edelleen, jolloin kaikki isosyanaattiryhmät reagoivat suuren stökiometrisen vesiyylimäärän lisäyksen vaikutuksesta. On huomattava, että keksinnön polyuretaanit ovat luonteeltaan termoplastisia, ts. ne eivät muodostuksen jälkeen juuri enemmälti kovetu lisää paitsi, jos lisätään ulkoista kovetusainetta. Edullisesti tällaista kovetusainetta ei lisätä yhdistelmälevyaineen muodostamiseksi.

Vettä käytetään riittävästi dispergoimaan polyuretaani konsentraatiossa n. 10-40 paino-% kiintoaineita dispersio-

viskositeetin ollessa 10-1000 sentipoisea. Viskositeettia voidaan säätää kulloinkin toivottujen kyllästysominaisuuksien ja kulloisenkin dispersioseoksen mukaan, jotka kaikki määräytyvät lopputuotteen ominaisuuksien mukaan. On huomattava, ettei emulgaattoreja eikä sakeuttimia tarvita dispersioiden stabiliteettia varten.

Alan keskitason ammattimies tuntee tavat, joilla primäärisiä polyuretaanidispersioita modifioidaan lopputuotteen käyttäjien mukaan, esimerkiksi lisäämällä väriaineita, sopivia vinyylipolymeeridispersioita, ultraviolettisuodatusseoksia, stabilaattoreja hapetusta vastaan ja sentapaisia.

Keksinnön mukaisesti valmistettujen dispersioiden ominaisuudet määritetään mittaamalla ei-haihtuvien aineiden pitoisuus, hiukkaskoko, viskositeetti ja jännitys-muodonmuutosominaisuudet valetuilla kalvonauhoilla.

Keksinnön toteutuksessa käyttökelpoista konsentraatioaluetta säätää polymeerin haluttu prosentuaalinen lisäys neulattuun levyyn.

Dispersioviskositeetti on yleensä 10-1000 sentipoisea. Pieni viskositeetti suhteessa identtisten polymeerien viskositeettiin samoilla kiintoainepitoisuuksilla orgaanisissa liuotinpolymeeriliuoksissa auttaa vesidispersion nopeaa ja täydellistä läpitunkeutumista ja koagulointiaineen myöhempää läpäisevyyttä. Käyttökelpoisilla polyuretaanien liuoksilla on sen sijaan yleensä useiden tuhansien sentipoisien viskositeetti, jopa 50000 sentipoisea 20-30 %:n konsentraatioissa.

Polymeerit tulisi kyllästää kuitulevyyn tasolla ainakin 70 paino-% laskettuna kuitulevyn painosta ja enintään n. 400 paino-%. Edullisesti polymeerinen hartsi kyllästetään tasolla n. 200-300 paino-% laskettuna kuitulevyn painosta.

Koagulointi saadaan aikaan saattamalla kyllästetty alusta kosketukseen sellaisen ionisen väliaineen vesipitoisen liuoksen kanssa, joka on tarkoitettu ionisesti korvaamaan liukoiseksi tekevän ionin. Kun kysymyksessä on anionisesti liukoiseksi tehty polymeeri, amiini, joka neutraloi karboksyyliä sisältävän polyuretaanin, korvataan teoriassa, vaikka keksintö ei rajoitu tällaiseen teoriaan, vetyionilla, joka palauttaa anionisen karboksyyli-ionin ja niin ollen palauttaa polymeerin alkuperäiseen "ei-laimentuvaan" tilaansa. Tämä aiheuttaa polymeerin koaguloinnin alustarakenteessa.

Kun kysymyksessä on anioninen polymeeri, etikkahapon vesiliuokset väkevyyksinä 0,5 - n. 75 % ovat sopiva ioninen koagulointiaine anionisia dispersioita varten, ja niitä suositaan väkevempien happojen sijasta niiden suhteellisen helpon käsittelyn, pienen syövyttävän vaikutuksen ja hävitettävyyden takia.

"Ulossuolaus" dispersion koaguloimiseksi lisäämällä neutraalia suolaa on mahdollinen, mutta ei suositeltava tarvittavien suurten suolamäärien takia, jotka ovat n. 10 kertaa hapon konsentraatio, mistä on seurauksena tuotteen saastumisongelmia.

Kun neulattu levy kyllästetään polymeerisellä hartsi-keksinnön mukaisesti, levy upotetaan vesipitoiseen ioniemulsioon tai -dispersioon konsentraatiotasolla, joka riittää antamaan ainakin 70 paino-%:n lisäyksen. Kun levy on upotettu vesiemulsioon tai -dispersioon, sitä voidaan puristaa ilman poistamiseksi, niin että emulsio tai dispersio täysin kyllästää levyn. Tämän jälkeen vesidispersiolla tai -emulsiolla täysin kyllästetty levy johdetaan pyyhkäisytelojen tai sentapaisten läpi liikadispersion tai -emulsion poistamiseksi kyllästetyn levyn pinnalta. Levy upotetaan sen jälkeen vastaionia sisältävään kylpyyn, niin että saadaan aikaan koagulointi levyn läpi tunkeutuvan vastaionia sisältävän aineen avulla diffuusion avulla ja hartsi koaguloituu kuiturakenteen sisällä. Koaguloinnin jälkeen levyä puris-

tetaan liikaveden poistamiseksi, ja levy kuivataan kyllästetyn levyn muodostamiseksi.

Tiettyjä tuotteita valmistettaessa tämä menetelmä on parannus verrattuna US-patentissa 4 171 391 kuvattuun menetelmään. Viitepatentin ja esillä olevan menetelmän välisenä erona on, että levy on täysin kyllästetty, ts. siinä ei ole jäljellä ilmatilaa, jolloin vesidispersio tai -emulsio antaa polymeerisen hartsin lisäyksen ainakin 70 paino-% laskettuna levyn painosta. Näiden erojen takia saadaan uusi rakenne, jossa levyllä on kauttaaltaan tasainen tiheys ja levyn kokonaistiheys on pienempi kuin sen nimellistiheys.

Kyllästetyn levyn rakenteet on esitetty selvemmin oheisissa piirustuksissa, jotka ovat keksinnön mukaisesti valmistetun kyllästetyn levyn ja jäljitellyn nahkalevyaineen poikkileikkauksien mikrovalokuvia.

Oheisissa piirustuksissa

kuvio 1 on tasokuva esimerkin 1 mukaisesti valmistetusta hartsilla kyllästetystä levystä,
kuvio 2 on mikrovalokuva, joka on otettu kuvion 1 levyn paksuuden läpi viivan II-II kautta,
kuvio 3 on 100-kertainen mikrovalokuva kuvion 2 III osasta,
kuvio 4 on 100-kertainen mikrovalokuva kuvion 2 osasta IV,
kuvio 5 on 100-kertainen mikrovalokuva kuvion 2 osasta V,
kuvio 6 on 100-kertainen mikrovalokuva esimerkin I mukaisesti valmistetusta hartsilla kyllästetystä levystä, joka on halkaistu.

Kuvioissa 1-5, joissa samat viitenumerot viittaavat samoihin osiin, on esitetty esimerkin 1 mukaisesti valmistettu hartsilla kyllästetty levy 10. Tarkemmin sanottuna kuviot 2-5 esittävät poikkileikkauksen levyn 10 paksuuden läpi. Levy 10 muodostuu yläpinnasta 12 ja alapinnasta 14. Levyssä 10 on kauttaaltaan huomattava määrä päällystämättömiä kuituja 16,

hartsikonsentraatioita 20, tyhjiä tiloja 18 ja hartsilla päällystettyjä kuituja 22. Rakenne ja niin ollen sen kokonaistiheys on oleellisen tasainen aineen koko paksuudelta, vaikka rakenne mikroskooppisessa mittakaavassa on epähomogeeninen.

Kuvioissa 2-5 esitetyn rakenteen arvellaan johtuvan siitä, että neulattu levy on täysin kyllästetty vesiemulsiolla tai -dispersiolla, minkä jälkeen polymeeri on koaguloitunut levyn ollessa täysin kyllästetty vesipitoisella hartsijärjestelmällä.

Kuviossa 6, joka on 100-kertainen mikrovalokuva, on esitetty halkaistu kyllästetty neulattu levy 24, jolla on kauttaaltaan tasainen tiheys, kuten kuvioissa 1-5 on esitetty. Kyllästytyssä levyssä 24 on huomattava määrä päällystämättömiä kuituja, polymeerimassoja 28, päällystettyjä kuituja 32 ja tyhjiä tiloja 30. Havaitaan, että vaikka kyllästetty levy on epähomogeeninen mikroskooppisessa mittakaavassa, sillä on kauttaaltaan tasainen kokonaistiheys.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaisesti valmistettuja tuotteita.

Esimerkki I

Neulattu levy, joka oli kovetettu lämmössä ja jonka tiheys oli 1200 g/m^2 ja joka koostui polyesteri-, polypropyleeni- ja raionkuiduista ja jonka paksuus oli 7,62 mm kokonaistiheyden ollessa $0,16 \text{ g/cm}^3$, upotettiin polyuretaaniin, joka oli valmistettu US-patenttijulkaisun 4 554 308 esimerkin III mukaisesti. Polymeerisen dispersion kokonaiskiintoainepitoisuus oli 22 %, niin että saatiin 120 %:n lisäys laskettuna levyn painosta. Levy upotettiin polyuretaanidispersioon 10 minuutin ajaksi huoneen lämpötilassa, kunnes kaikki ilma oli poistunut levyn sisältä ja levy oli täysin kyllästetty. Levyn pinta pyyhittiin suoralla terällä molemmilta puolilta liikavesidispersio poistamiseksi, ja levy upotettiin 10 %:seen etikkahappokylpyyn 10 minuutin ajaksi huoneen lämpötilassa. Upotus happoon koaguloi täysin polyuretaanin kuiturakenteen sisällä.

Liikaetikkahappo pestiin pois levystä ja hartsilla kyllästettyä levyä puristettiin liikaveden poistamiseksi. Hartsilla kyllästetty levy halkaistiin neljäksi viipaleeksi paksuutensa läpi, ja kukin viipale kuivattiin 149-177°C:ssa kiertoilmuunissa, niin että muodostui neljä hartsilla kyllästettyä levyä, joiden kokonaistiheys oli 0,41 g/cm³. Lopputuotteen mikrovalokuva oli kuten piirustuksissa on esitetty.

Esimerkki II

Esimerkki I toistettiin paitsi, että 100-% polyesterilevy, jonka tiheys oli 0,13 g/cm³ ja paksuus 5,08 mm, kyllästettiin esimerkin I 22-% kiintoainedispersiolla. Saadulla kyllästetyllä levyllä oli kauttaaltaan tasainen tiheys, suuri eheys ja kokonaistiheys 0,38 g/cm³.

Esimerkki III

Esimerkki I toistettiin paitsi, että 100-% neulattu polyesterilevy, jonka paksuus oli 5,59 mm ja tiheys 0,23 g/cm³, kyllästettiin 32-% kiintoainedispersiolla, niin että saatiin neulattu kyllästetty hartsikuitulevy, jonka kokonaistiheys oli 0,56 g/cm³. Esimerkin III mukaista tuotetta käytettiin kiillotustyynynä. Se oli sitkeä, sillä oli hyvä repäisyjujuus ja joustavuus ja se palautui täysin ennalleen kokoonpuristuksen jälkeen.

Niin ollen esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä ja tuote antavat tulokseksi kyllästetyn kuitulevyn, jolla on suuri eheys ja joka on itsessään käyttökelpoinen tuotteena ja samoin käyttökelpoinen muita tuotteita valmistettaessa. Lisäksi kyllästettyä kuitulevyä voidaan hiertää toivotun viimeistelyn aikaansaamiseksi.

Vaikka keksintöä on selitetty viitaten tiettyihin aineisiin ja tiettyihin menetelmiin, keksintö on rajoitettu vain oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu neulatusta kuitulevystä ja levyyn kauttaaltaan jaetusta polymeerisestä hartsista, jolloin muodostuu hartsilla kyllästetty kuitulevy, että hartsilla kyllästetyn kuitulevyn tiheys on kauttaaltaan sama, että levyn kokonaistiheys on pienempi kuin sen nimellistiheys, jolloin levy on huokoinen, ja että kyllästetyssä levyssä on filamentteja, jotka ovat sekä päällystettyjä että päällystämättömiä polymeerihartsilla ja sen eri konsentraatioilla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että neulatun kuitulevyn kokonaistiheys on pienempi kuin $0,5 \text{ g/cm}^3$ tai pienempi kuin $0,25 \text{ g/cm}^3$, sopivasti välillä $0,12-0,4 \text{ g/cm}^3$.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että neulatun kuitulevyn paksuus on ainakin $0,7617 \text{ mm}$.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että neulattu kuitulevy muodostuu oleellisesti sulamattomista kuiduista.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen hartsi on polyuretaani.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani on veteen dispergoituva polyuretaani.
7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että polyuretaani on verk-koutunut polyuretaani.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen hartsi on polyakrylaatti.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että polymeerisen hartsin määrä on ainakin 70 paino-%, sopivasti n. 200-300 paino-% ja alle n. 400 paino-% laskettuna kuitulevyn painosta.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hartsilla kyllästetty kuitulevy, t u n n e t t u siitä, että sen tiheys on n. $0,75 \text{ g/cm}^3$ ja sopivasti n. $0,4-0,75 \text{ g/cm}^3$.
11. Menetelmä kyllästetyn kuitulevyn valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että neulattu kuitulevy kyllästetään täysin polymeerisen hartsin vesidispersiolla tai -emulsiolla upottamalla se vesidispersioon tai -emulsioon ja puristamalla sitä ilman poistamiseksi kuitulevystä niin, että emulsio tai dispersio täysin kyllästää levyn, täysin kyllästetty neulattu levy saatetaan kosketukseen koagulointiaineen kanssa polymeerisen hartsin koaguloimiseksi vesidispersiosta ja polymeerisen hartsin saostamiseksi neulattuun levyyn ja että neulattu levy ja polymeerinen hartsi kuivataan kyllästetyn kuitulevyn muodostamiseksi, jolla on kauttaaltaan sama tiheys.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neulatun levyn kokonaistiheys on pienempi kuin $0,5 \text{ g/cm}^3$ tai pienempi kuin $0,25 \text{ g/cm}^3$, sopivasti välillä $0,12-0,4 \text{ g/cm}^3$.
13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neulatun kuitulevyn paksuus on vähintään $0,7617 \text{ mm}$.
14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neulattu kuitulevy muodostuu oleellisesti sulamattomista kuiduista.

Patentkrav

1. Hartsimpregnerad fiberskiva, k ä n n e t e c k n a d av att den består av en nålad fiberskiva och ett polymerharts fördelat alltigenom skivan varvid en hartsimpregnerad fiberskiva bildas; att tätheten hos den impregnerade fiberskivan är densamma alltigenom; att skivans bulktäthet är mindre än dess egentliga täthet varvid skivan är porös och att den impregnerade skivan har filament, som är både belagda och icke belagda med polymerharts och olika koncentrationer därav.
2. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den nålade fiberskivans bulktäthet är mindre än $0,5 \text{ g/cm}^3$ eller mindre än $0,25 \text{ g/cm}^3$, lämpligen $0,12-0,4 \text{ g/cm}^3$.
3. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den nålade fiberskivans tjocklek är åtminstone $0,7617 \text{ mm}$.
4. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den nålade fiberskivan består av väsentligen osmältbara fibrer.
5. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polymerhartset är polyuretan.
6. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d av att polyuretanet är vattendispersibelt polyuretan.
7. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d av att polyuretanet är ett tvärbundet polyuretan.
8. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polymerhartset är polyakrylat.

9. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n - n e t e c k n a d av att polymerhartsets mängd uppgår till åtminstone 70 vikt-%, lämpligen ca 200-300 vikt-% och under ca 400 vikt-%, räknat på fiberskivans vikt.
10. Hartsimpregnerad fiberskiva enligt patentkravet 1, k ä n - n e t e c k n a d av att dess täthet är ca $0,75 \text{ g/cm}^3$ och lämpligen ca $0,4-0,75 \text{ g/cm}^3$.
11. Förfarande för framställning av en impregnerad fiberskiva, k ä n n e t e c k n a t av att en nålad fiberskiva helt impregneras med en vattendispersion eller -emulsion av ett polymerharts genom att nedsänka den i vattendispersionen eller -emulsionen och pressa den för avlägsning av luft ur fiberskivan så, att emulsionen eller dispersionen helt impregnerar skivan, den helt impregnerade nålade skivan bringas i kontakt med ett koaguleringsmedel för koagulering av polymerhartset ur vattendispersionen och avsättning av polymerhartset på den nålade skivan och att den nålade skivan och polymerhartset torkas för formning av en impregnerad fiberskiva med alltigenom samma täthet.
12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att den nålade skivans bulkttäthet är mindre än $0,5 \text{ g/cm}^3$ eller mindre än $0,25 \text{ g/cm}^3$, lämpligen $0,12-0,4 \text{ g/cm}^3$.
13. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att den nålade fiberskivans tjocklek är åtminstone 0,7617 mm.
14. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att den nålade fiberskivan består av väsentligen osmältbara fibrer.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 570 602 (39 b 5).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Itävalta-österrike(AT) 257170 (39 b 21).
Ranska-Frankrike(FR) 2 283 984 (D 06 N 3/14). Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 430 126 (C 08 K 3/10). USA(US) 4 171 391 (B 05 D 5/00), 3 860 472 (B 32 b 5/06), 3 940 532 (B 32 B 5/06), 3 708 333 (B 32 b 27/12), 3 384 502 (117-5,5).

71776

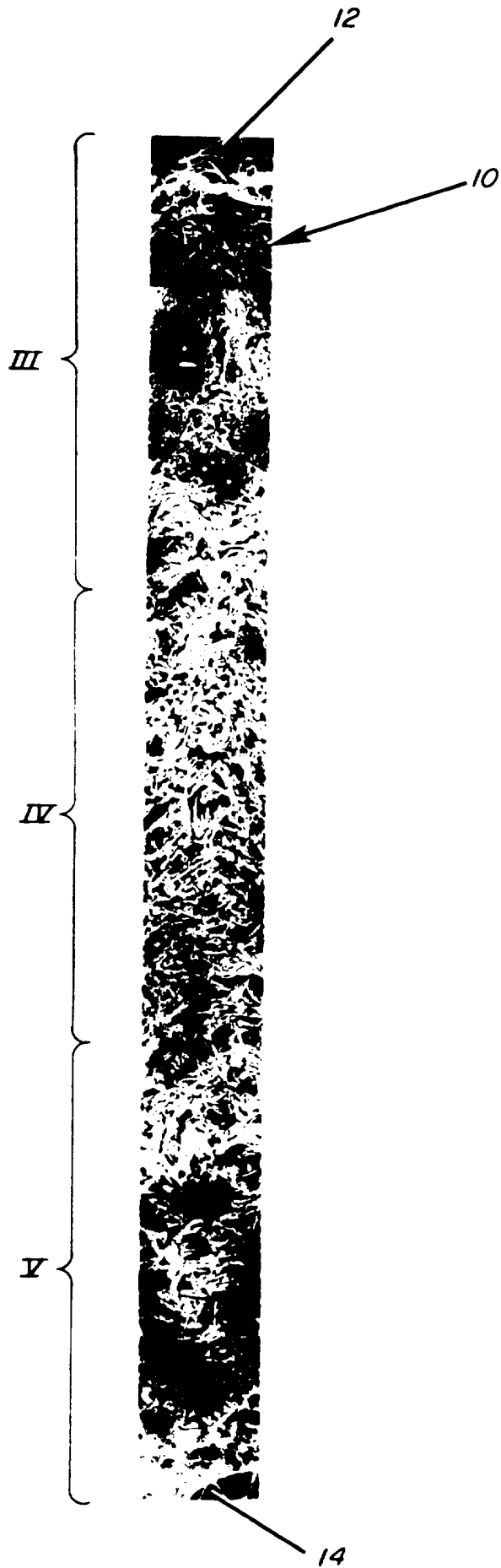


FIG. 2

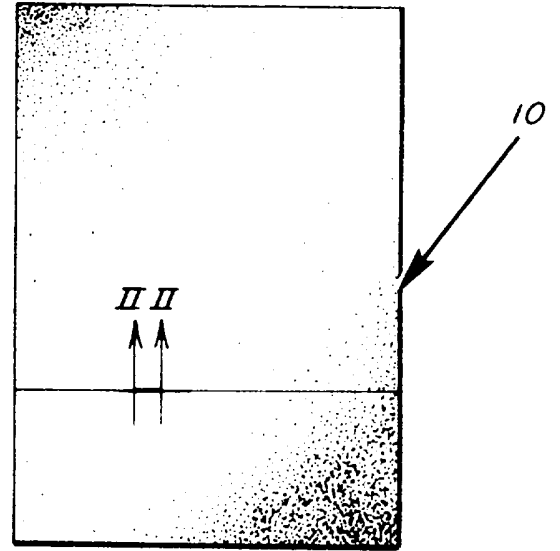


FIG. 1

71776

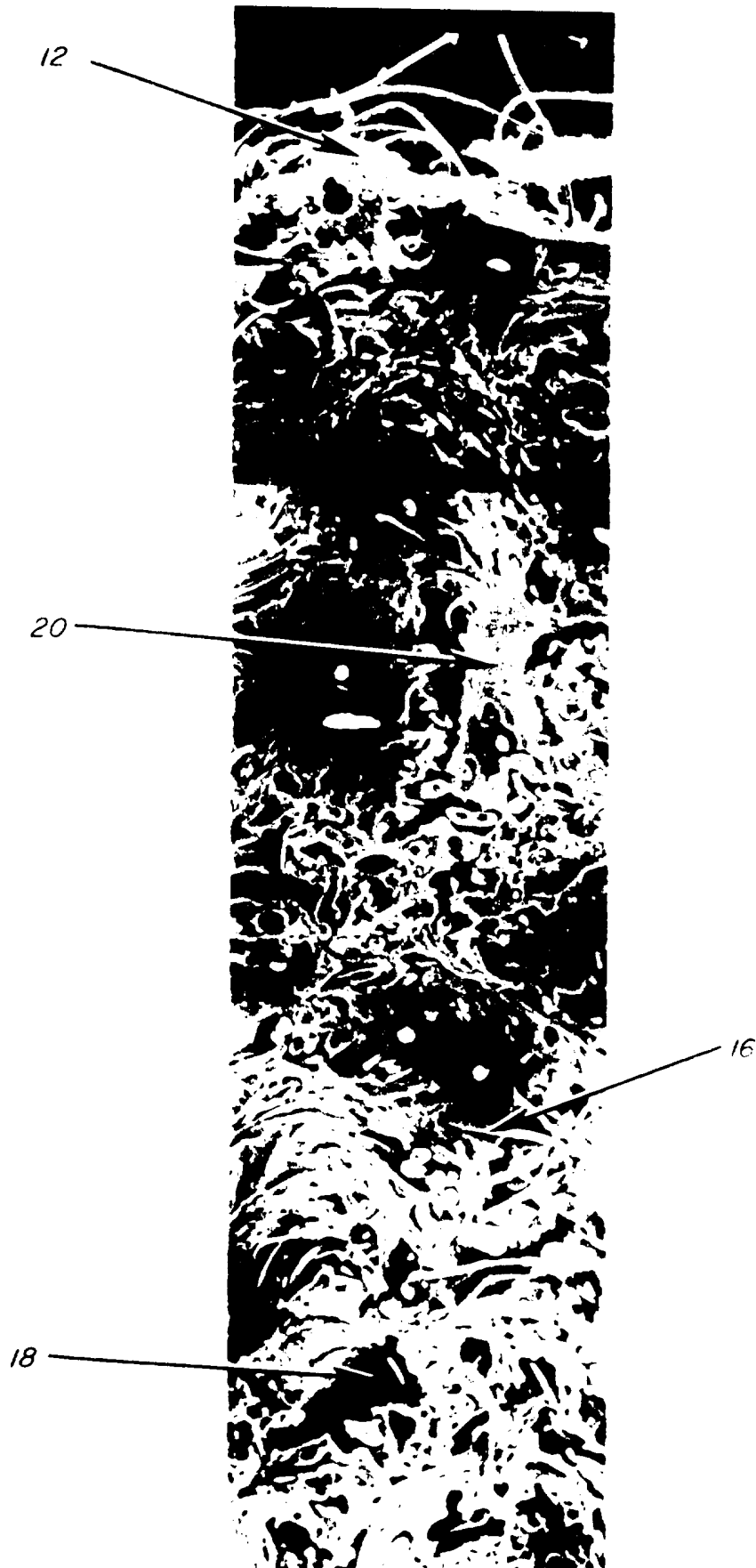


FIG. 3

71776

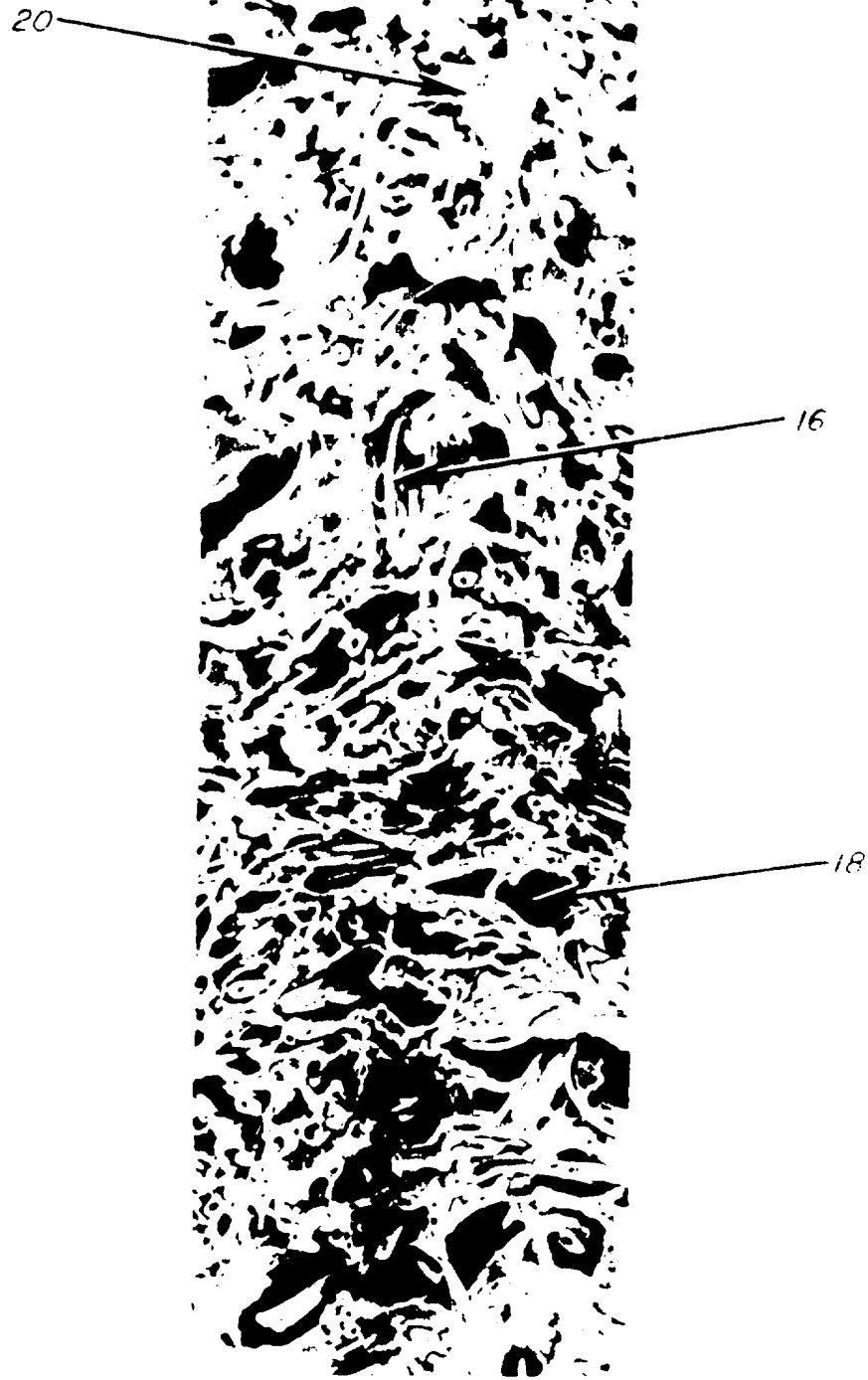


FIG. 4

71776

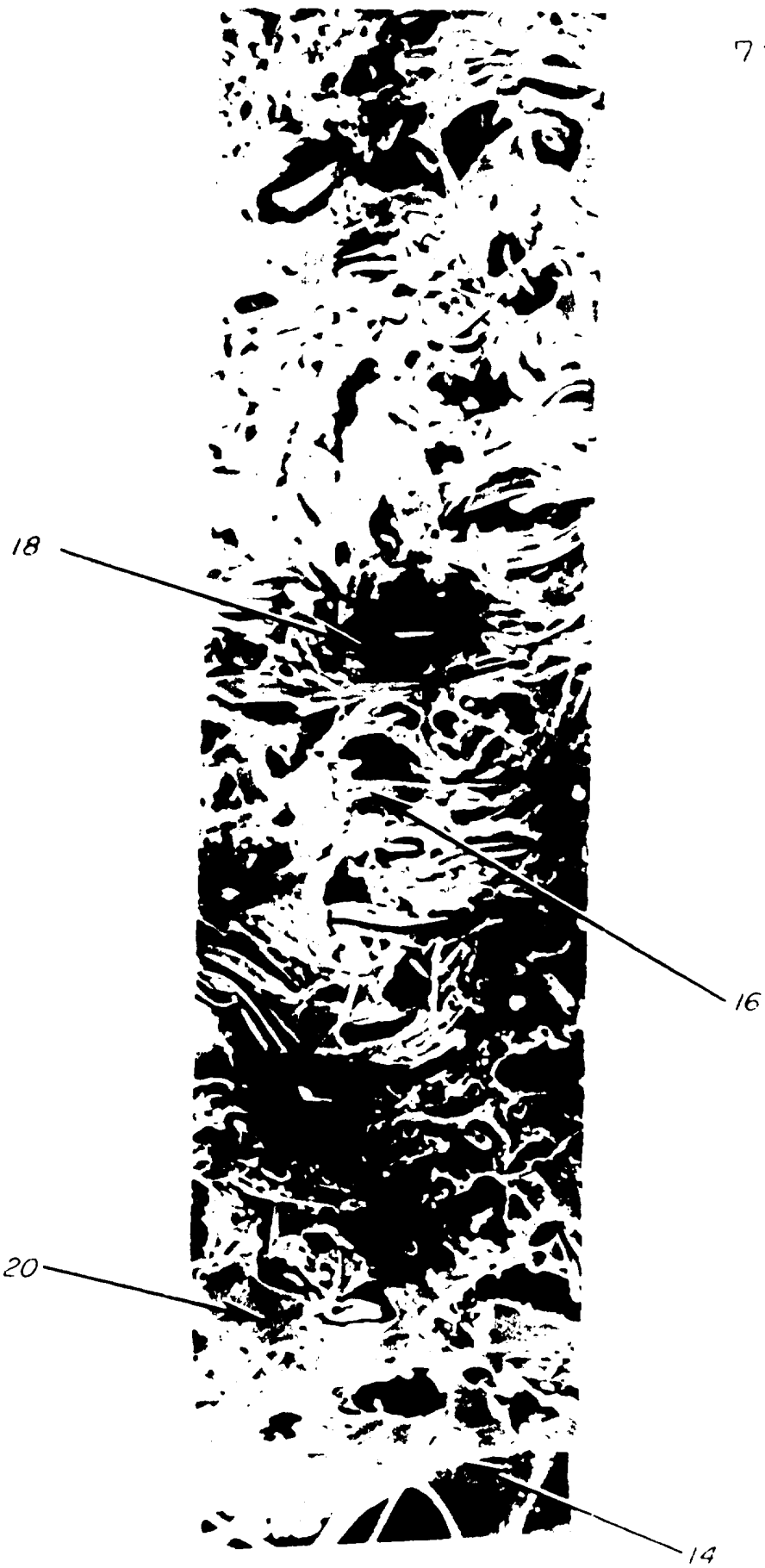


FIG. 5

71776

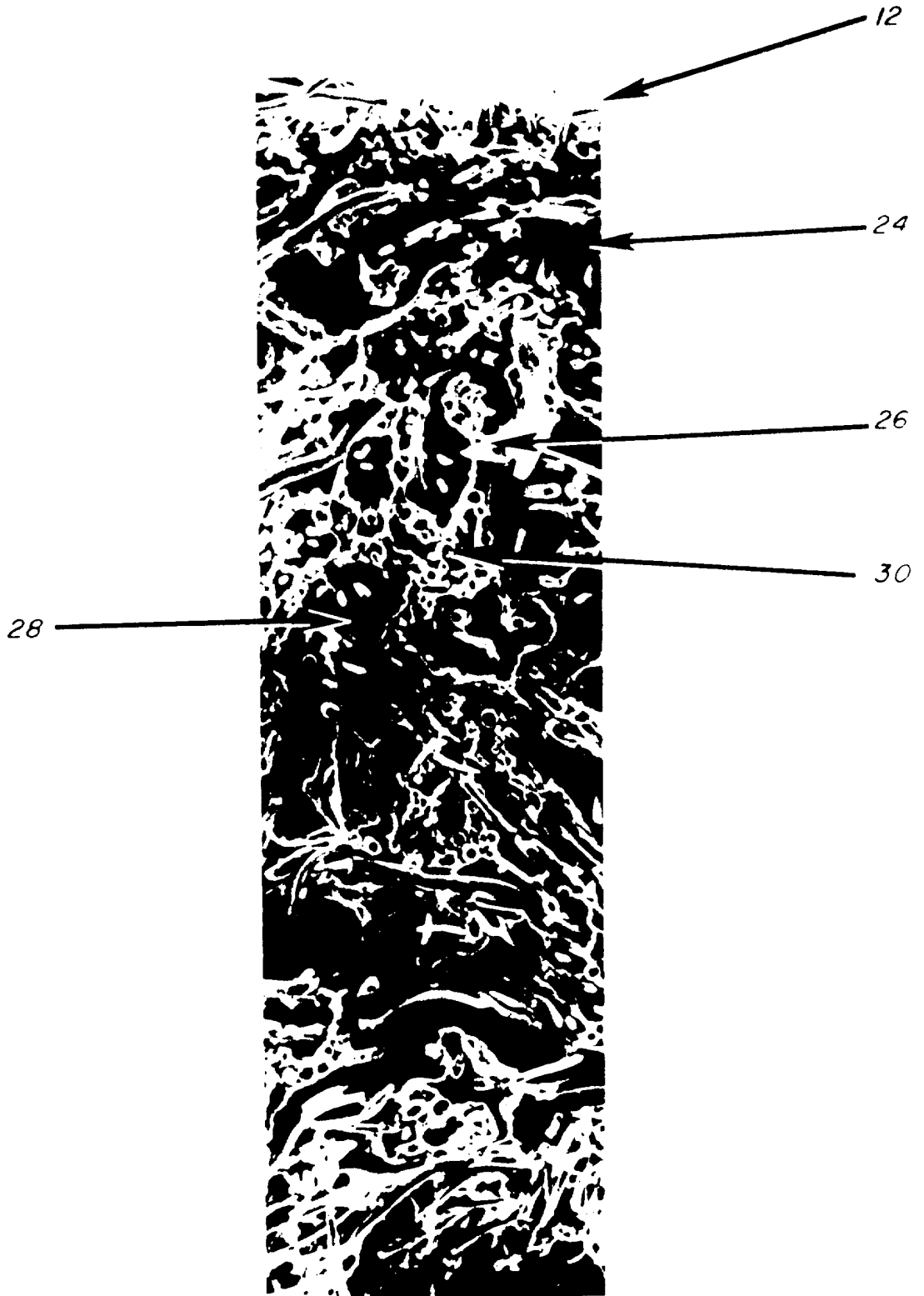


FIG. 6

71776

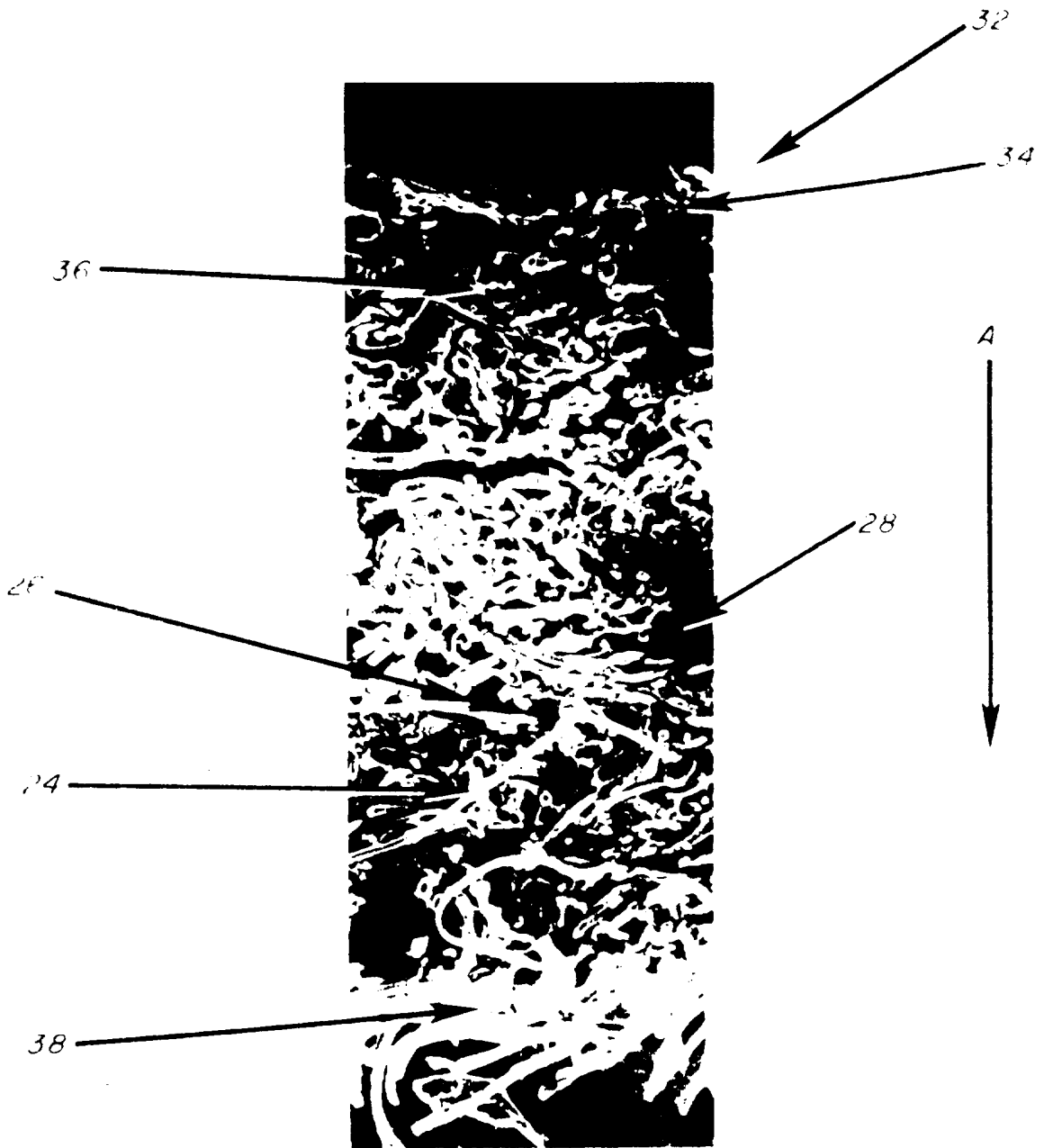


FIG. 7