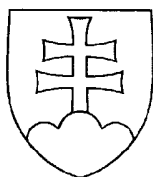


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 026

- (21) Číslo prihlášky: **1340-95**
- (22) Dátum podania: **01.02.1995**
- (31) Číslo prioritnej prihlášky: **A 430/94**
- (32) Dátum priority: **01.03.1994**
- (33) Krajina priority: **AT**
- (40) Dátum zverejnenia: **08.01.1997**
- (45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: **07.11.2000**
- (86) Číslo PCT: **PCT/AT95/00021, 01.02.1995**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 08L 1/02
D 01F 2/00
C 08J 3/09

(73) Majiteľ patentu: Lenzing Aktiengesellschaft, Lenzing, AT;

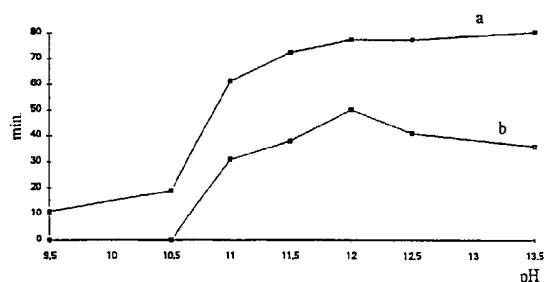
(72) Pôvodca vynálezu: Kalt Wolfram, Lenzing, AT;
Firgo Heinrich, Vöcklabruck, AT;
Männer Johann, Weyregg, AT;
Mülleider Eduard, Linz, AT;
Mangeng Bruno, Linz, AT;
Nigsch Arnold, Vöcklabruck, AT;
Schwenninger Franz, Lenzing, AT;
Schrempf Christoph, BadSchallerbach, AT;

(74) Zástupca: Patentservis Bratislava, a. s., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob výroby celulóзовých tvarových telies**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby celulóзовých tvarových telies, ktorý zahŕňa nasledujúce kroky: rozpúšťanie celulózy vo vodnom roztoku terciárneho aminosidu, najmä N-metylmorfolín-N-oxidu; tvarovanie roztoku celulózy a vedenie vytvarovaného roztoku celulózy do vodného zrážacieho kúpeľa, v ktorom sa celulóza zráža a vytvárajú sa tvarové telesá a použitý zrážací kúpeľ; regenerácia použitého zrážacieho kúpeľa, pričom sa vytvorí regenerovaný vodný roztok aminosidu, ktorý sa opäť použije na rozpúšťanie celulózy, pričom sa v prvom kroku použije regenerovaný vodný roztok aminosidu, ktorý má hodnotu pH v rozsahu, ktorého horná a spodná hranica v závislosti od koncentrácie terciárneho aminosidu je definovaná rovnicou $\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f$, pričom A je koncentrácia terciárnym aminosidom vo vodnom roztoku vyjadrená v % hmotnosti vodného roztoku a spĺňa podmienku $40 \% \leq A \leq 86 \%$, prednostne $70 \% \leq A \leq 80 \%$, a f má pre hornú hranicu hodnotu 1,00 a pre spodnú hranicu hodnotu -1,80, prednostne -1,00.



Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby celulóзовých tvarových telies a regenerovaného vodného roztoku aminoxidu, ktorý sa používa pri výrobe tvarovateľného roztoku celulózy.

Doterajší stav techniky

Už niekoľko desaťročí sa hľadajú postupy výroby celulóзовých tvarových telies, ktoré by nahradili dnes vo veľkej miere používaný viskózový spôsob. Pritom vykryštalizovala nielen pre svoj priaznivejší vplyv na životné prostredie zaujímavá alternatíva, rozpúšťať celulózu bez derivatizácie v organickom rozpúšťadle a extrudovať z tohto roztoku tvarové telesá, napríklad vlákna alebo fólie. Extrudované vlákna takého druhu získali od BISFA /The International Bureau for the Standardization of man made fibers/ druhový názov Lycopell. BISFA považuje organické rozpúšťadla za zmes organickej chemikálie a vody.

Preukázalo sa, že sa na výrobu celulóзовých tvarových telies ako organické rozpúšťadlo veľmi dobre hodí zmes terciárneho aminoxidu a vody. Ako aminoxid sa predovšetkým používa N-metylmorfolín-N-oxid /NMMO/. Iné aminoxidy sú napríklad opísané v EP-A-0 533 070. Spôsob výroby tvarovateľných roztokov celulózy je napríklad známy z EP-A-0 365 419.

Celulóza sa vyrába z roztoku celulózy v zrážacom kúpeli. Pritom sa obohacuje zrážací kúpeľ aminoxidom. Pre hospodárnosť spôsobu je rozhodujúce, aby sa aminoxid získal takmer úplne späť a mohol sa znovu použiť. Spôsob s použitím aminoxidu má preto tieto nasledujúce tri hlavné kroky:

A. Rozpúšťanie celulózy vo vodnom roztoku terciárneho aminoxidu, najmä N-metylmorfolín-N-oxidu /NMMO/ pre získanie tvarovateľného roztoku celulózy,

B. tvarovanie celulóзовého roztoku a zavádzanie vytvarovaného roztoku celulózy do vodného zrážacieho kúpeľa, v ktorom sa celulóza zrazí, čím vzniká tvarové teleso a použitý zrážací kúpeľ,

C. regenerácia, t. j. čistenie a koncentrácia použitého zrážacieho kúpeľa, čím sa vytvára regenerovaný vodný roztok aminoxidu, ktorý sa podľa kroku A. znovu použije na rozpustenie celulózy.

Pod pojmom „regenerácia“ sa rozumie opatrenie, ktoré slúži na prípravu zrážacieho kúpeľa z vodného roztoku aminoxidu, ktorý sa v kroku A. môže znovu použiť. Také opatrenia sú napríklad čistenie, použitie ionexov, koncentrácia atď.

V zrážacom kúpeli sa neobohacuje len aminoxid, ale tiež odbúrané produkty celulózy a aminoxidov. Tieto môžu byť silne sfarbené a pokiaľ sa neodstránia zo zrážacieho kúpeľa, môžu byť príčinou zníženia kvality vyrobených tvarových telies. Navyše sa môžu v zrážacom kúpeli tiež obohacovať stopy kovov, ktoré znižujú bezpečnosť prevádzky.

Na odstránenie týchto odbúraných produktov je z literatúry známych niekoľko návrhov:

DD-A 254 199 opisuje spôsob čistenia vodných roztokov NMMO, podľa ktorého prechádza roztok meničom aniónov, pričom v prvom stupni menič aniónov obsahuje živcový menič iónov styren /divinylbenzol-kopolyméru osadený terciárnymi aminoskupinami typu $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ a druhý stupeň obsahuje ako funkčné skupiny kvartérnej skupiny amónia typu $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$. Opis uvádza, že čistený roztok NMMO je na začiatku čistenia tmavý, po pr-

vom stupni hnedý až žltý, a po druhom stupni svetložltý až číry.

Nevýhodou metódy je, že takto ošetrované roztoky majú vysokú hodnotu pH, následkom ktorej v ďalšom priebehu vznikajú zvýšené na čistenie. K tomu pristupuje, že pri tejto už známej metóde sa neodstraňujú z roztokov alkalické kationy a skupiny alkalických kationov zemín, ako i čiastočne zásadité odbúrané produkty (morfolín, N-metylmorfolín a iné zlúčeniny). Ióny kovov, prípadne alkalické ióny a ióny alkalických kovov zemín vytvárajú nežiaduce usadeniny a kôry, i nerozpustné rušiacie látky v roztoku a spôsobujú zníženie prevádzkovej bezpečnosti. Je síce možné odstrániť tieto látky pridaním zrážacieho prostriedku a nasledujúcou filtráciou alebo inými separačnými prostriedkami, ale tieto procesy vyžadujú opäť ďalšie chemikálie, prípadne ďalšie technické vybavenie.

V FP-A-O 427 701 je opísaný spôsob čistenia vodných roztokov aminoxidov, podľa ktorého sa robí čistenie v jednostupňovom procese s meničom aniónov, ktorý má ako funkčné skupiny výlučne kvartérne skupiny tetraalkylamónia vzorcov $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$ alebo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{X}^-$, pričom X^- je aniónom anorganickej alebo organickej kyseliny, potom sa následne menič aniónov regeneruje vhodným kyslým roztokom. Anión X^- pochádza prednostne z prchavej kyseliny, najmä kyseliny uhličitej, mravčej alebo octovej. Tieto kyseliny sa rovnako navrhujú na regeneráciu meniča aniónov.

V medzinárodnej patentovej prihláške WO 93/11287 sa navrhuje robiť regeneráciu meniča aniónov vodným roztokom silne anorganickej kyseliny a nasledovne lúhom sodným. Ďalej sa navrhuje, aby sa roztok pred prechodom alebo prednostne po prechode meničom aniónov viedol meničom kationov. Uvádza sa, že pri použití silne zásaditého meniča aniónov je sfarbenie živcového meniča iónov prevádzaním roztoku určeného na čistenie také silné, že len regenerácia lúhom sodným nestačí, aby sa živica opäť odfarbila. Aby sa udržala kapacita živice, musí sa navyše ošetriť silnou anorganickou kyselinou.

Spôsob opísaný v WO93/11287 vyžaduje zvýšenú potrebu chemikálií a vynucuje si použitie silne dráždivých látok, napríklad kyseliny soľnej. Navyše vyplýva z príkladu 5 spisu WO93/11287, že i pri použití tohto spôsobu klesla odľavovacia kapacita meniča aniónov po desiatich prietokoch na takmer polovicu pôvodnej hodnoty.

Nevýhodou metódy aminoxidovej v porovnaní s metódou viskózovou je nízka termická stabilita aminoxidov a najmä roztokov celulózy. To znamená, že v roztokoch celulózy pri zvýšených teplotách spracovania (asi 110 - 120 °C) môžu vznikáť nekontrolovateľné, silne exotermické rozkladacie procesy, ktoré za vývinu plynov môžu vyvolať prudké výbuchy alebo explózie, ktoré môžu končiť požiarom.

O nízkej termickej stabilite roztoku celulózy je z literatúry málo známe. Na tento fenomén poukázal najprv Buijtenhuijs et al. 1986. Najmä pri prítomnosti kovových iónov môžu v určitých prípadoch prebiehať rozkladné reakcie v spriadacej hmote. Kovové ióny sa však ku kovovým súčiastkam zariadenia nedajú nikdy vylúčiť.

Tomuto priebehu sa nedá zabrániť ani dnes často ako stabilizátor používaným propylesterom kyseliny gallovej /GPE/ (Buijtenhuijs et al., 1986). Naopak, ako preukázalo skúmanie, zvyšujú dokonca GPE, ale tiež iné aromatické hydroxidové zlúčeniny, s dobrými komplexotvornými vlastnosťami, pri zvláštnych predpokladoch za prítomnosti kovov termickú nestabilitu roztoku celulózy a NMMO; to znamená, že GPE môže (spolu) iniciovať nebezpečný priebeh prípadne explóziu. To je opísané v rakúskej patentovej

prihláške A 1857/93, ktorá bola zverejnená 15. októbra 1994.

Z US-A-4, 324,593 je známa metóda výroby tvarovateľného roztoku, ktorý obsahuje celulózu rozpustenú v rozpúšťadle. Rozpúšťadlo obsahuje terciárny aminosid a zlúčeninu, ktorá zvyšuje rýchlosť rozpúšťania celulózy. Ako také zlúčeniny sa uvádzajú najmä primárne, sekundárne, terciárne amíny, vodný amoniak a hydroxid alkalického kovu, v ktorom sa uprednostňujú terciárne amíny. Autori patentu sa domnievajú, že zrýchľujúce pôsobenia týchto zlúčenín sa dajú zdôvodniť tým, že zvyšujú pH roztoku. Dôkaz o správnosti tejto domnienky sa však nepredkladá a taktiež sa neuvádza, akú hodnotu pH by roztok mal mať. Iba v nároku 27 US-A-4, 324,593 je celkom všeobecne uvedené, že by zrýchľujúca zlúčenina mala mať pH aspoň 7 a v príkladoch XIV a XV sa nastavuje pH zmesi tvorenej pevným terciárnym aminosidom, celulózou a vodou s hydroxidom sodným, prípadne vodným amoniakom na hodnotu 14 prípadne 12,3.

V US-A-4, 324,593 sa navrhuje pridať rozpúšťadlo urýchľujúce zlúčeniny v takom množstve, aby tvorilo 20 % hmotnosti hotového roztoku, pričom má byť množstvo v jednotlivom prípade závislé od použitého aminosidu.

Kvôli zamedzeniu odbúravania NMMO a celulózy je známe z DD-A-O 218 104, že sa pridáva do aminosidu jedna alebo viac zásaditých látok v množstve medzi 0,1 a 10 Mol %, vzťahnuté na roztok celulózy. Ako zásadité látky sa odporúčajú hydroxidy alkalického kovu, napríklad NaOH, zásadito reagujúce soli, napríklad Na_2CO_3 a organické dusíkaté zásady.

Podstata vynálezu

Predložený vynález si stanoví cieľ ďalej rozvinúť aminosidovú metódu tak, aby bola jednoduchšia možnosť zvýšiť termickú stabilitu roztoku celulózy a dosiahnuť čo najmenšie odbúrание celulózy. Cieľom vynálezu je zvlášť odstrániť z procesu uvedené znečistenie a produkty odbúravania, ktoré sa obohacujú v zrážacom kúpeli.

Spôsob výroby celulózových tvarových telies podľa vynálezu má nasledujúce kroky:

A. Rozpúšťanie celulózy vo vodnom roztoku terciárneho aminosidu, najmä N-metylmorfolín-N-oxidu, aby sa vytvoril tvarovateľný roztok celulózy,

B. tvarovanie roztoku celulózy a zavádzanie vytvarovaného roztoku celulózy do vodného zrážacieho kúpeľa, v ktorom sa celulóza zráža, čím vzniká tvarové teleso a použitý zrážací kúpeľ,

C. regenerácia použitého zrážacieho kúpeľa, pričom vzniká regenerovaný vodný roztok aminosidu, ktorý sa v kroku A. použije opäť na rozpúšťanie celulózy a ktorý sa vyznačuje tým,

že sa použije v kroku A. regenerovaný roztok aminosidu s hodnotou pH, ktorej horná a spodná hodnota je definovaná v závislosti od koncentrácie terciárneho aminosidu rovnou

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f,$$

pričom A vyjadruje koncentráciu aminosidu vo vodnom roztoku, vyjadrenú v % hmotnosti vodného roztoku a spĺňa podmienku

$$40 \% \leq A \leq 86 \%,$$

prednostne $70 \% \leq A \leq 80 \%$

a f má pre hornú hranicu hodnotu 1,00 a pre spodnú hranicu hodnotu -1,80, prednostne -1,00.

Vynález spočíva v poznaní, že stabilita roztoku celulózy je do značnej miery závislá od toho, akú hodnotu pH má

na prípravu suspenzie použitý, regenerovaný vodný roztok aminosidu. V zmysle predloženej prihlášky patentu sa považuje roztok celulózy ako stabilnejší, keď jeho stabilita určená pomocou DSC /Diferential Scanning Calorimetry/ je čo najvyššia a súčasne sa odbúra čo najmenej celulózy, čo sa prejaví vo vysokom stupni polymerizácie celulózy a vo vysokej viskozite roztoku celulózy.

Vynález taktiež preukázal, že sa termická stabilita roztokov celulózy skokom zlepšuje, ak sa použije na jej výrobu vodný roztok aminosidu, ktorého pH je 10,5 alebo väčšie. Termodynamicky najstabilnejšie sú roztoky celulózy, ktoré sa zhotovujú z vodného roztoku aminosidu, ktorého pH leží v rozsahu od 11,5 do 12,5, pričom je pri pH 12,0 daná maximálna termická stabilita.

Vynález ďalej spočíva v poznatku, že od hodnoty pH minimálne 10,5 stupeň polymerizácie celulózy klesá výrazne menej, čo znamená, že sa celulóza menej odbúrava. Maximum tohto výhodného pôsobenia leží taktiež v rozsahu pH od 11,5 až 12,5, čo znamená, že najvyššia termická stabilita roztoku celulózy a najvyššia stabilita celulózy proti odbúravaniu sa dosahuje v zodnom rozsahu pH, a preto sa zhodujú. Takisto merania viskozity, uskutočňované pri roztoku celulózy ukázali, že celulóza sa zrejme odbúrava najmenej, ak má použitý roztok aminosidu hodnotu pH minimálne 10,5. Pod 10,5 viskozita silne klesá.

Spôsob vynálezu sa podľa uvedeného prednostne uskutočňuje tak, že regenerovaný vodný roztok aminosidu použitý v kroku A. má hodnotu pH v rozsahu 10,5 až 13,5, prednostnejšie v rozsahu 11,5 a 13,5 a najprednostnejšie v rozsahu 11,5 do 12,5.

Hodnota pH regenerovaného roztoku aminosidu sa môže nastaviť jednoducho tým, že sa použitý zrážací kúpeľ kontaktuje s alkalickým meničom aniónov a prípadne následne s kyslým meničom kationov.

Ďalej sa preukázalo ako výhodné nastaviť hodnotu pH regenerovaného vodného roztoku aminosidu tým, že sa použitý zrážací kúpeľ kontaktuje s adsorpčnou živou modifikovanou alkalickými skupinami, následne s alkalickým meničom aniónov a aspoň čiastočne s kyslým meničom kationov.

S modifikovanou adsorpčnou živou, prípadne s meničmi iónov, sa môže kontaktovať všetok zrážací kúpeľ alebo len jeho časť, čo je prirodzene závislé od rozsahu sfarbenia, obsahu kationov a aniónov a požadovanom konečnom pH regenerovaného roztoku.

Preukázalo sa, že sa použitím adsorpčných živíc a meničov iónov môže jednoducho nastavovať nielen hodnotu pH roztoku NMMO, ale že sa môžu rovnako zvlášť účinne odstraňovať v zrážacom kúpeli, obohatené odbúrané produkty, ktoré spôsobujú sfarbenie. Prídavne je pri uskutočnení s adsorpčnou živou zarúčené, že je možná regenerácia nasledujúceho meniča aniónov v podstate bez prídavných chemikálií, napríklad silne dráždivých kyselín. Adsorpčná živica použitá podľa vynálezu sa líši od slabo zásaditého meniča aniónov, použitého podľa DD-AS-254 199 v prvom stupni tým, že sa nejde o vo vlastnom zmysle slabo zásaditý menič aniónov, ale o živicu, ktorej úlohou nie je výmena, ale adsorpcia látok. Adsorpčná živica má z tohto dôvodu tiež zvláštnu makroporéznu štruktúru pórov. Prídavne je živica modifikovaná slabo zásaditými skupinami, a to v menšom rozsahu, ako je pri meniči aniónov obvyklé.

Preukázalo sa, že použitím takto modifikovanej adsorpčnej živice na regeneráciu zrážacieho kúpeľa sa dosahuje nielen efektívnejšie odstraňovanie sfarbených látok z roztoku, ale že sa dosahuje zreteľne lepšia schopnosť regene-

rácie živice ako je tá, ktorú dosahujú v literatúre opísané meniče aniónov.

Ďalej sa ukázalo, že pri použití adsorpčnej živice nedochádza k ireverzibilným sfarbeniam nadväzujúceho meniča aniónov a že sa preto nevyskytuje podstatná strata kapacity v meniči aniónov, ktorá presahuje údaje výrobcu. To umožňuje dostatočnú regeneráciu meniča aniónov alkalickým lúhom, napríklad lúhom sodným. Prídavné používanie silných kyselín sa preto môže vylúčiť. Ďalšie uprednostnené uskutočnenie spôsobu podľa vynálezu preto používa menič iónov, ktorý sa regeneruje výlučne alkalickým lúhom a/alebo prchavými organickými kyselinami.

Zaradením meniča kationov za menič aniónov sa môže jednoducho a bez prídavných chemických alebo mechanických pomocných prostriedkov doceliť, že sa kompenzuje na základe kontaktu s meničom aniónov vzniknutý a hodnotu pri pH silne zvyšujúci prebytok hydroxidu. Prídavne sa v roztoku odstraňujú kationy.

Prednostne má zásaditými skupinami modifikovaná adsorpčná živica terciárne aminoskupiny ako funkčné skupiny. Terciárne aminoskupiny, ako napríklad skupiny typu $-\text{CH}_2\text{N}(\text{R})_2$, pričom je R alkyl, hydroxyalkyl atď., sú známe ako slabo alkalické skupiny spôsobujúce výmenu iónov a zosilňujúce, v kombinácii s adsorptívnym pôsobením adsorpčnej živice, odfarbovacie pôsobenie.

Ďalej má menič aniónov prednostne ako funkčné skupiny kvartérne skupiny amónia. Tieto skupiny napríklad typu $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ alebo $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})$, sú známe ako silne zásadité funkčné skupiny spôsobujúce výmenu iónov a spĺňajú v spôsobe podľa vynálezu zvlášť efektívne úlohu odstraňovania rušivých aniónov z roztoku.

Menič kationov má ako funkčné skupiny prednostne skupiny sulfónovej kyseliny. Skupiny sulfónovej kyseliny sú v meničoch kationov známe. Stabilita roztoku celulózy sa môže ďalej prídavne zvýšiť tým, že sa pred regeneráciou alebo po regenerácii zrážacieho kúpeľa pridáva mimo alkalické látky antioxidantne pôsobiaca látka, čiže antioxidant.

Pod pojmom antioxidant sa rozumejú všetky látky a zmesi látok, ktoré pôsobia proti oxidatívne a radikálovému odbúrianiu celulózy. Taktiež lapače radikálov a redukčné prostriedky patria prirodzene pod tento pojem. Takými látkami sú napríklad z DE-A-2 000 082 známe fenoly, oxykarbónové kyseliny trioxybenzoly atď. Uprednostnené antioxidanty sú taníny a tie látky, ktoré sú uvedené v EP-B-0 047 929, t. j. glycerinaldehyd a/alebo jedna alebo viac organických zlúčenín, ktoré majú najmenej štyri atómy uhlíka a najmenej dve združené dvojité väzby a najmenej dve hydroxylové a/alebo aminoskupiny s minimálne jedným atómom vodíka. Zvlášť uprednostnené sú pyrokatechín, pyrogallol, kyselina gallová, metylester, etylester, propylester a izopropylester kyseliny gallovej. Tiež hydrochinón a antrachinón, prípadne zlúčeniny s analógickou štruktúrou a deriváty sa môžu používať ako antioxidant.

Vynález sa taktiež týka regenerovaného vodného roztoku terciárneho aminosoxidu, najmä NMMO, na výrobu tvarovateľného roztoku celulózy s hodnotou pH v rozsahu, ktorého horná a spodná hranica je definovaná v závislosti od koncentrácie terciárnym aminosoxidom rovnicou

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f,$$

príчем A udáva koncentráciu terciárneho aminosoxidu vo vodnom roztoku vyjadrenú v % hmotnosti vodného roztoku a spĺňa podmienku

$$40\% \leq A \leq 86\%,$$

prednostne

$$70\% \leq A \leq 80\%$$

a f má pre hornú hranicu hodnotu 1,00 a pre spodnú hranicu -1,80, prednostne -1,00.

Podľa vynálezu regenerovaný roztok aminosoxidu má prednostne hodnotu pH v rozsahu 10,5 až 13,5, najmä v rozsahu 11,5 až 13,5, prednostne v rozsahu od 11,5 do 12,5.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Na výkrese znázorňuje:

obr. 1 priebeh DSC zvláknovacích hmôt nepodrobených /krivka a/ a podrobených /krivka b/ termickému ošetreniu a obr. 2 porovnanie stupňa polymerizácie /DP/ rozpustenej celulózy s hodnotou pH roztoku NMMO /krivka a zvláknovacie hmoty nepodrobenej, krivka b podrobenej technickému ošetreniu/.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález bude nasledujúcimi príkladmi ešte bližšie vysvetlený, pričom sa ako roztok celulózy používajú vždy miesením zvláknenej hmoty, na ktorých výrobu sa používajú vodné roztoky NMMO s hodnotami pH v rozsahu 9,5 až 13,5. Všetky údaje percent sa vzťahujú na hmotnosť.

Meranie hodnôt pH sa robí výlučne elektródou pH v tvare tyčovitého merného článku /Metrohm 6. 0210.100/ pri 50 °C s časom nastavenia 90 sekúnd.

1. Výroba miesením zvláknovanej hmoty

Miesením zvláknované hmoty sa zhotovujú podľa nasledujúceho všeobecného spôsobu.

Do 250 ml nádoby sa navážil propylester kyseliny gallovej a hydroxylamin ako stabilizátory v množstve, ktoré zodpovedalo 0,03 %, prípadne 0,05 % vsadenej buničiny. Potom bolo pridávané 221 g vodného roztoku 72,46 %-ného NMMO s rozsahom pH od 9,5 do 13,5 /hodnota pH bola nastavená NaOH a/alebo H_2SO_4 /, miesenie prebiehalo počas 5 minút pri teplote miestnosti a následne bol roztok daný do laboratórneho miesiča.

Nádobka bola vysušená 25,5 g vláknitou mletou buničinou sušenou vzduchom /ca 94 %/ a potom bola buničina tiež vsadená do miesiča.

Zmes bola suspendovaná 15 minút pri teplote miestnosti a 250 mbaroch a potom ohrievaná /nastavenie termostatu: 130 °C/. Pri ca 90 °C sa oddestilovala prvá kvapka vody, čo označuje vlastne začiatok rozpúšťania. Päť minút neskoršie sa podtlak v zodpovedajúcich časových intervaloch zväčšoval o 25 mbarov až na 50 mbarov. Koniec procesu rozpúšťania bol dosiahnutý po približne jednej hodine.

Po tomto všeobecnom spôsobe bolo zhotovené 7 zvláknovacích hmôt zo siedmich vodných roztokov NMMO, pričom mali jednotlivé roztoky NMMO nasledujúce hodnoty pH: 9,5, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5 a 13,5.

2. Termická stabilita zvláknovacích hmôt

Termická hodnota zvláknovacích hmôt bola určená tak pre čerstvo zhotovené zvláknovacie hmoty, ako tiež pre zvláknovacie hmoty, ktoré boli predtým ohrievané počas 20 hodín na teplotu 110 °C.

Skúmania termickej stability boli uskutočnené podľa Buijtenhijns et al. /The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-methylmorpholin-N-Oxide (NMM) v „Das Papier“, ročník 40, zošit 12, strany 615-619, 1986/ pomocou techniky DSC /differential scanning calorimetry, prístroj Mettler Druck DSC Thermosystem 4000/, pričom bola použitá metóda opísaná v rakúskej prihláške patentu A 0857/93. Konfigurácia Druck DSC: na ovládanie a vyhodnotenie: TA procesor TC 11; vyhodnotenie softvér: TA 72

AT.2. meranie: merný článok Druck ODK DSC 27 HP; použitá tlačiareň: Epson FX 850.

Podmienky pokusu

Skúmaná zvlákňovacia hmota /5,8 mg ± 0,3 mg/ sa naváža v tuhom, vychladnutom stave do viacnásobne dierovaného hliníkového téglika /otvorený systém/ a nasledovne sa kontaktuje povrchovo tesne s homogennou zmesou z deviatich váhových podielov Fe₂O₃ /výrobca Aldrich, číslo druhu 3924/ a jedného váhového podielu kovovej medi /výrobca Merck, číslo druhu 2715/ v pomere 2 : 1 /2 diely zvlákňovacej hmoty : 1 diel zmesi/.

Na uskutočňované meranie DSC bola meracia komora po vložení hliníkového téglika naplnená dusíkom pod tlakom 20 bar. Potom bola rýchlosťou 10 °C/min. vyhriata na teplotu 112 °C /výhodiskový bod 40 °C/. Tak bola následne skúška počas maximálne 120 min. držaná na teplote 112 °C a v priebehu tohto času bola snímaná krivka DSC. Obidve časti programu, ohrev na 112 °C a dodržiavanie tejto teploty, boli vložené do pamäte procesora prístroja DSC a týmto potom spojované za stále rovnakých podmienok.

Ako bod začatia reakcie bol určený v krivke DSC čas, ktorý udáva prvé narastanie do exotermnej oblasti. Ako „Onset“ bol stanovený čas, pri ktorom rezultujúca priamka extrapolácie základnej čiary pred javom pretína tangentu krivky spôsobenej javom.

Následujúca tabuľka 1 porovnáva hodnoty pH roztoku NMMO použitého pri zhotovovaní miesením zvláknenej hmoty s práve platicami príslušnými bodmi iniciácie /IP, v minútach/ a body Onset /OP, v minútach/, pričom sa IP(th) a OP(th) vzťahujú na hodnoty zvlákňovacích hmôt, ktoré boli pred skúšaním podrobené uvedenému termickému ošetreniu.

Tabuľka 1

Hodnota pH	IP	OP	IP (ch)	OP (ch)
9,5	7	21	0	0
10,5	24	39	0	0
11,0	41	61	20	31
11,5	56	72	29	38
12,0	67	77	38	50
12,5	80	77	39	41
13,5	60	80	26	36

Obrázok 1 znázorňuje nájdenú závislosť graficky, pričom je ako abscisa nanosená hodnota pH použitého roztoku NMMO ako ordináta Onsetový bod /v minútach/. Krivka „a“ ukazuje priebeh DSC zvlákňovacích hmôt, ktoré neboli podrobené termickému predbežnému ošetreniu a krivka „b“ ukazuje priebeh DSC termicky predbežne ošetrených zvlákňovacích hmôt. Z hodnôt zapísaných v tabuľke, prípadne z obrázka 1 sa dá určiť, že od hodnoty pH 10,5 použitého roztoku NMMO skokom narastá termická stabilita získanej zvlákňovacej hmoty a že pri pH 11,5 najmä pri termicky predbežne ošetrených zvlákňovacích hmotách stabilita znovu narastá. Najväčšia stabilita sa javí približne pri pH 12,0.

3. Stupeň polymerizácie /DP/ celulózy

Následujúca tabuľka 2 porovnáva stupeň polymerizácie rozpustenej celulózy pred tepelným ošetrením a po tepelnom ošetrení miesením zvlákňovanej hmoty /20 hodín pri 110 °C/ s hodnotou pH roztoku NMMO, použitého pri zhotovení miesením zvláknenej hmoty.

Tabuľka 2

hodnota pH	DP	DP (ch)
9,5	580	450
10,5	590	450
11,0	600	480
11,5	590	520
12,0	600	540
12,5	600	500
13,5	590	490

V tabuľke 2 uvedené hodnoty sú graficky znázornené na obrázku 2, pričom krivka „a“ ukazuje DP celulózy v čerstvo zhotovených zvlákňovacích hmotách a krivka „b“ ukazuje DP celulózy vo zvlákňovacích hmotách, ktoré boli podrobené termickému ošetreniu. Pri krivke „a“ sa dá poznať, že stupeň polymerizácie celulózy v čerstvých zvlákňovacích hmotách prakticky nesisťvisí s hodnotou pH použitého NMMO. Po termickom ošetrení /krivka „b“/ sa však ukazuje, že stupeň polymerizácie klesá menej, ak leží pH použitého roztoku NMMO medzi 10,5 a 13,5, pričom sa najmenšie zníženie sa dá pozorovať opäť pri pH 12,0.

4. Použitie adsorpčnej živice a meniča iónov na nastavenie hodnoty pH a pri čistení

NMMO obsahujúca vodná kvapalina, ktorá sa skladala z použitého zrážacieho kúpeľa a iných procesných vôd spôsobu NMMO a obsahovala približne 15 % NMMO, bola najprv vedená cez adsorpčnú živicu typu XUS 40285.00 (DOWBX), ktorá bola modifikovaná terciárnymi aminskupinami ako funkčnými skupinami. Táto adsorpčná živica bola cyklicky regenerovaná zriedeným lúhom sodným a vodou neutrálne vymývaná.

Adsorpčnou živicom vedená kvapalina bola následne vedená meničom aniónov typu LEWATIT MP 500 (BAYER). Tento menič aniónov obsahuje kvartérne skupiny amónia ako funkčné skupiny. Menič aniónov bol regenerovaný zriedeným lúhom sodným a vymývaný neutrálne vodou. Ukázalo sa, že i po viac cykloch sa nevyškýtko zníženie kapacity meniča aniónov prekračujúce údaje výrobcu.

Následne bola časť roztoku vedená meničom kationov typu LEWATIT SM (BAYER), ktorý obsahoval ako funkčné skupiny skupiny kyseliny sulfónovej. Po tomto ošetrení sa táto časť spojila s ostatnou časťou roztoku, ktorá neprešla meničom kationov. Po zvýšení koncentrácie na obsah NMMO 72 %, mal regenerovaný roztok NMMO hodnotu pH približne 12,0. V tomto roztoku NMMO nebolo už prakticky možné preukázať rušivé látky, prípadne boli prítomné v množstvách, ktoré nie sú rušivé.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby celulóзовých tvarových telies, ktorý obsahuje nasledujúce kroky:

- Rozpúšťanie celulózy vo vodnom roztoku terciárneho aminosidu, najmä N-metyl-morfolín-N-oxidu do vytvorenia tvarovateľného roztoku celulózy,
- tvarovanie roztoku celulózy a zavádzanie vytvarovaného roztoku celulózy do vodného zrážacieho kúpeľa, v ktorom sa celulóza zráža za vytvorenia tvarového telesa a použitého zrážacieho kúpeľa,
- regenerácia použitého zrážacieho kúpeľa, pričom sa vytvorí regenerovaný vodný roztok aminosidu, ktorý sa v kroku A. použije opäť na rozpúšťanie celulózy,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m , že sa použije regenerovaný vodný roztok aminosidu v kroku A., ktorý má hodnotu pH v rozsahu, ktorého horná hranica a spodná hranica v závislosti od koncentrácie terciárneho aminosidu je definovaná rovnicou

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f,$$

pričom A označuje koncentráciu terciárneho aminosídu vo vodnom roztoku vyjadrenú v % hmotnosti vodného roztoku a spĺňa podmienku

$$40 \% \leq A \leq 86 \%,$$

prednostne $70 \% \leq A \leq 80 \%$

a f má pre hornú hranicu hodnotu 1,00 a pre spodnú hranicu hodnotu -1,80, prednostne -1,00.

2. Spôsob výroby celulóзовých tvarových telies, ktorý obsahuje nasledujúce kroky:

A. Rozpúšťanie celulózy vo vodnom roztoku terciárneho aminosídu, najmä N-metylmorfolín-N-oxidu do vytvorenia tvarovateľného roztoku celulózy,

B. tvarovanie roztoku celulózy a zavádzanie vytvarovaného roztoku celulózy do vodného zrážacieho kúpeľa, v ktorom sa celulóza zráža za vytvorenia tvarového telesa a použitého zrážacieho kúpeľa,

C. regenerácia použitého zrážacieho kúpeľa, pričom sa vytvorí regenerovaný vodný roztok aminosídu, ktorý sa v kroku A. použije opäť na rozpúšťanie celulózy,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa používa v kroku A. regenerovaný vodný roztok aminosídu, ktorý má hodnotu pH v rozsahu medzi 10,5 a 13,5.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že regenerovaný vodný roztok aminosídu, ktorý sa použije v kroku A., má hodnotu pH v rozsahu medzi 10,5 až 13,5.

4. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že regenerovaný vodný roztok aminosídu, ktorý sa použije v kroku A., má hodnotu pH v rozsahu medzi 11,5 až 13,5.

5. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že regenerovaný vodný roztok aminosídu, ktorý sa použije v kroku A., má hodnotu pH v rozsahu medzi 11,5 až 12,5.

6. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hodnota pH vodného roztoku aminosídu sa nastavuje tým, že sa pred regeneráciou, počas nej alebo po regenerácii použitého zrážacieho kúpeľa pridáva látka ovplyvňujúca hodnotu pH.

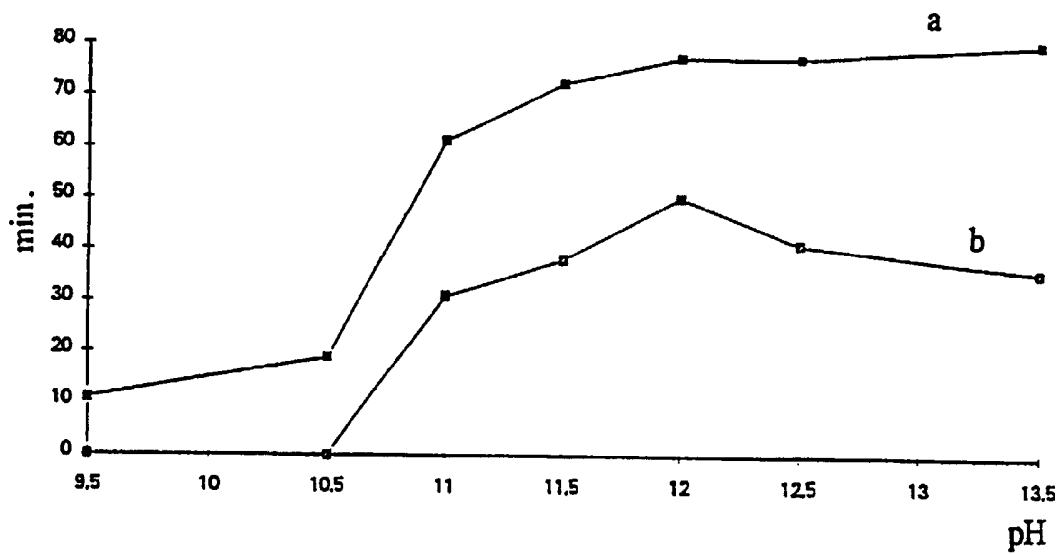
7. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hodnota pH regenerovaného vodného roztoku aminosídu sa nastavuje tak, že sa použitý zrážací kúpeľ kontaktuje s alkalickým meničom aniónov, ktorý vnáša do zrážacieho kúpeľa alkalickú látku a prípadne následne s kyslým meničom kationov.

8. Spôsob podľa jedného z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hodnota pH regenerovaného vodného roztoku aminosídu sa nastavuje tým, že sa použitý zrážací kúpeľ kontaktuje s adsorpčnou živicom modifikovanou alkalickými skupinami, následne s alkalickým meničom aniónov, ktorý prináša do zrážacieho kúpeľa alkalickú látku, a aspoň čiastočne s kyslým meničom kationov.

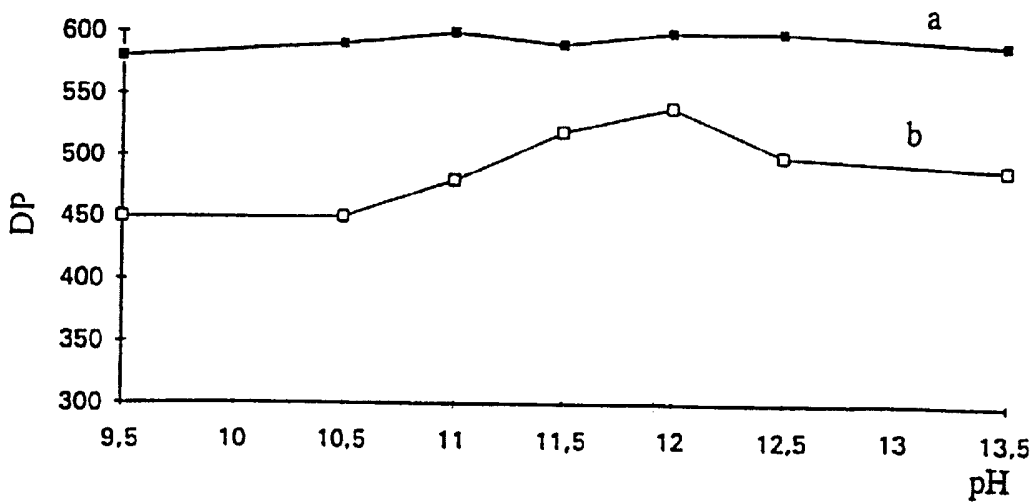
9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa použije menič aniónov, ktorý sa regeneruje výlučne alkalickým lúhom a/alebo prchavými organickými kyselinami.

10. Spôsob podľa jedného z nárokov 7 alebo 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že pred regeneráciou, počas nej alebo po regenerácii zrážacieho kúpeľa sa pridáva antioxidantne pôsobiaca látka.

1 výkres



obr. 1



obr. 2