



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 64603
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Pat. n:o 64603 / 10 1983

Patenttijakelu

(51) Kv.lk. 3 Int.Cl. 3 C 08 B 3/28

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

(21) Patentihakemus - Patentansökningsdag 814209

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 30.12.81

(23) Alkuperäpäivä - Glötgighetsdag 30.12.81

(41) Tulit julkaiksi - Blivit offentlig 01.07.83

(44) Nähtävökalpanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.08.83

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo 15, Suomi-Finland(FI)

(72) Leo Mandell, Porvoo, Vidar Eklund, Porvoo, Kurt Ekman, Porvoo,
Jouko I. Huttunen, Porvoo, Olli T. Turunen, Porvoo, Suomi-
Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Menetelmä selluloosajohdannaisen saostamiseksi -
Förfarande för utfällning av cellulosaderivat

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkalien vesiliuoksesta. Liuos saätetaan kosketukseen rikkihapon vesiliuoksen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa kationia valittuna ryhmästä Na-, Al-, Mg-, Zn- ja Ca-kationit, jolloin saavutetaan selluloosakarbaattia saostettaessa se etu, että kuidun kuiva-ainepitoisuus saadaan riittävän suureksi.

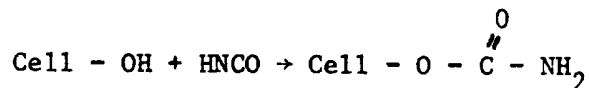
(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för utfällning av cellulosakarbamater ur en alkalivattenlösning. Lösningen bringas i kontakt med en svavelsyrevattenlösning, som innehåller en eller flera katjoner valda ur gruppen Na-, Al-, Mg-, Zn- och Ca-kationer, varvid vid utfällning av cellulosakarbamater uppnås den fördelen att fibertorrsubstanshalten blir tillräckligt stor.

Menetelmä selluloosajohdannaisen saostamiseksi
Förfarande för utfällning av cellulosaderivat

Keksintö koskee menetelmää selluloosajohdannaisen saostamiseksi alkalilin vesiliuoksesta. Erikoisesti keksintö koskee menetelmää selluloosakarbamaatin saostamiseksi sen alkaliliuoksesta kuidun tai kalvon muodossa.

- 5 Suomalaisissa patenttihakemuksissa 793226 ja 810226 on esitetty menetelmä alkaliliukoisen selluloosajohdannaisen valmistamiseksi selluloosasta ja ureasta korotetussa lämpötilassa. Menetelmä perustuu siihen, että kuumennettaessa ureaa sen sulamispisteeseen tai korkeampaan lämpötilaan se alkaa hajota isosyaanihapoksi ja ammoniakiksi.
- 10 Isosyaanihappo ei sellaisenaan ole kovin pysyvä yhdiste, vaan pyrkii trimeroitumaan isosyanuurihapoksi. Edelleen isosyaanihappo pyrkii reagoimaan myös urean kanssa, jolloin muodostuu biurettia. Isosyaanihappo reagoi myös selluloosan kanssa muodostaen alkaliinliukoisen selluloosayhdisteen, jota nimitetään selluloosakarbamaatiksi.
- 15 Reaktio voidaan esittää seuraavasti:



- 20 Syntyvä selluloosayhdiste eli selluloosakarbamaatti voidaan pesun jälkeen kuivata ja varastoida pitkiksikin ajoiksi tai sitten liuottaa esim. kuidunvalmistusta varten alkalin vesiliuokseen. Liuoksesta voidaan valmistaa selluloosakarbamaattikuituja tai -kalvoja kehräämällä tai suulakepuristamalla samaan tapaan kuin viskoosin valmistusprosessissa. Selluloosakarbamaatin säilyvyys ja kuljetusmahdollisuudet
- 25 kuivana antavat erittäin suuren edun verrattuna viskosimenetelmän selluloosaksantaattiin, jota ei voida varastoida eikä kuljettaa edes liuoksen muodossa.

- Haluttaessa esimerkiksi tekstiilikäyttöön soveltuvaa jatkuvaa selluloosakarbamaatista valmistettua kuitua tai lankaa on karbamaatista
- 30 valmistettava ensin liuos alkalin, esimerkiksi natriumhydroksidin vesiliuokseen. Tästä liuoksesta voidaan sitten saostaa kuitua tai kal-

voa samaan tapaan kuin viskoosikuitua valmistettaessa regeneroidaan selluloosaa selluloosaksantaatin NaOH-liuoksesta. Viskoosiprosessissa ksantaattiliuosta kehrätään tavallisesti saostuskylpyyn, joka sisältää laimeata rikkihappoa ja natriumsulfaattia.

5

Vaikka selluloosakarbamaatin saostaminen rikkihappoliuokseen muistuttaa viskoosimenetelmän saostusprosessia, kysymyksessä on kuitenkin periaatteellisesti eri asia. Selluloosakarbamaatti on happamissa olosuhteissa stabiili eikä siten hajoa saostettaessa selluloosaksi, kuten viskoosiprosessissa tapahtuu. Sensijaan karbamaatin alkali-
10 liuoksen saattaminen kosketukseen rikkihapon kanssa johtaa selluloosakarbamaatin saostumiseen ja samalla muodostuu natriumsulfaattia natriumhydroksidin neutraloituessa.

15 Kun selluloosakarbamaatin saostamiseen natriumhydroksidin liuoksesta yritettiin soveltaa samanlaisia saostusliuoksia kuin viskoosin valmistuksessa, niin havaittiin, että saostuvan karbamaattikuidun kuiva-ainepitoisuus jäi paljon pienemmäksi kuin viskoosiprosessissa ja siten aivan liian alhaiseksi. Siitä johtui edelleen, että syntyvän kuitu-
20 tuotteen alkulujuus ei ollut riittävä kestämään kuidun käsittelyssä syntyviä mekaanisia rasituksia. Kuidun pieni kuiva-ainepitoisuus merkitsee myös sitä, että kuidun kuivausvaiheessa joudutaan haihduttamaan paljon enemmän vettä ja kuluttamaan enemmän energiaa.

25 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä, jossa selluloosakarbamaattia saostettaessa kuidun kuiva-ainepitoisuus saadaan riittävän suureksi. Keksinnön mukainen menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkaliliuoksesta on tunnettu siitä, että liuos saatetaan kosketukseen rikkihapon vesiliuoksen kanssa, joka sisältää yhtä tai
30 useampaa kationia valittuna ryhmästä Al-, Mg- ja Zn-kationit yksin tai yhdessä Na-kationin kanssa.

Sopivia Al-, Mg- tai Zn-kationien lähteitä ovat vastaavat sulfaatit, vaikka muitakin suoloja, esimerkiksi klorideja on mahdollista käyttää. Eri kationien välillä on eroja, sillä näyttää siltä, että
35 kolmiarvoiset kationit ovat tehokkaampia kuin kaksi- tai yksiarvoiset kationit. Erittäin suositeltava kationilähde on alumiinisulfaatti, mutta myös magnesiumsulfaatilla, natriumalumiinisulfaatilla eli alu-

nalla sekä sinkkisulfaattilla on saavutettu tuloksia.

5 Samoin kuin viskoosiprosessissa myös selluloosakarbamaatin saostus-
olosuhteita voidaan säädellä ja hallita prosessiolosuhteita muutte-
lemalla. Tällaisia prosessimuuttujia ovat mm. saostuskylvyn koostu-
mus, lämpötila, aika, liuoksen karbamaattipitoisuus, viskositeetti
jne. Rikkihappopitoisuus vaikuttaa mm. karbamaatin saostusnopeuteen,
kun taas kationipitoisuus vaikuttaa lähinnä kuidun kuiva-ainepitoi-
suuteen. Sopiva rikkihappopitoisuus keksinnön mukaisessa menetelmässä
10 vaihtelee yleensä välillä 2-20 p-% ja Al-, Mg- tai Zn-suolan
määrä välillä 0,1-25 p-%. Jatkuvassa prosessissa liuokseen kerääntyy
natriumsulfaattia ja siksi saostusliuosta voidaan tunnetulla tavalla
regeneroida lisäämällä prosessissa kuluvia aineita ja poistamalla
ylimäärin keräytyviä aineita. Siten keksinnön mukaisessa prosessissa
15 natriumsulfaattia voidaan poistaa esim. vettä haihduttamalla ja
saostamalla ja lisätä rikkihappoa ja alumiinisulfaattia tai muuta
sulfaattia. Natriumsulfaatin määrä pidetään normaalisti välillä
3-30 p-%.

20 Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa tavanomaisia vis-
koosimenetelmän laitteita ja prosesseja käyttäen sekä kuituja että
kalvoja. Kuituja valmistettaessa karbamaattiliuosta kehrätään kehruu-
suuttimien läpi saostuskylpyyn ja kalvoja valmistettaessa liuosta pu-
ristetaan rakomaisen suuttimen läpi kalvoksi.

25 Keksinnön mukaisessa menetelmässä selluloosakarbamaatin natriumhydrok-
sidiliuos sisältää 4-15 p-% selluloosakarbamaattia. Sopiva liuoksen
viskositeetti on yleensä välillä 50-500 P.

30 Saostuksen jälkeen kuitujen tai kalvojen jälkikäsittely, kuten pesu,
kuivaus ym. vaiheet voidaan suorittaa käyttäen sinänsä tunnettuja mene-
telmiä ja laitteita, jotka eivät kuulu tämän keksinnön piiriin.

Oheisissa esimerkeissä on kuvattu keksinnön mukaisen menetelmän sovel-
35 tamista selluloosakarbamaattikuitujen kehräykseen, mutta on selvää,

että keksinnön mukainen menetelmä ei rajoitu vain kuidun saostukseen, vaan se soveltuu yhtä hyvin kalvomaisten tai muunlaisten tuotteiden valmistamiseen saostamalla selluloosakarbamaatin alkali-liuoksesta.

5

Esimerkki 1

Valmistettiin selluloosakarbamaattia sekoittamalla 430 g kuivajauhettua valkaistua mäntyselluloosaa (DP 510) ja 35 g Na_2CO_3 kylmään ksyleeniin palautusjäähdyttäjällä varustetussa lasipullossa. Ksyleeni lämmitettiin 10 139°C:een ja lisättiin 500 g rakeista ureaa. Lämmitystä jatkettiin 2 tunnin ajan sekoittaen. Sen jälkeen ksyleeni tislattiin pois alipaineessa ja selluloosakarbamaattituote pestiin vedellä. Karbamaatin typpipitoisuus oli 3,6 p-% ja DP 365.

15

Valmistettiin selluloosakarbamaattiliuos liuottamalla edellä olevalla tavalla valmistettua selluloosakarbamaattia 10 % NaOH-liuokseen. Liuoksen karbamaattipitoisuus oli 5,8 % ja kuulaviskositeetti 53 s.

20 Liuoksen tukkeutumisluku määrättiin menetelmällä, joka on esitetty artikkelissa H. Sihtola, Paperi ja Puu 44 (1962), no. 5, s. 295-300. Liuoksen tukkeutumisluvuksi saatiin 15000. Liuosta puristettiin rikkihappoliuokseen suulakkeen läpi, jossa oli 100 kpl \emptyset 0,09 mm reikää.

25 Rikkihappoliuokseen saostuva kuitukimppu nostettiin saostusliuoksesta telalle. Kuitujen kuiva-ainepitoisuus määritettiin kahdella tavalla. Toisessa tapauksessa kuitukimppu kuivattiin ensin imukartonkien välissä. Tämän jälkeen kuidut punnittiin, pestiin vedellä ja punnittiin uudelleen ja laskettiin kuiva-ainepitoisuus. Toisessa tapauksessa kuituja ei kuivattu imukartonkien välissä ennen ensimmäistä punnitusta.

30

Taulukossa I on esitetty käytettyjen saostusliuosten koostumukset, saostusajat sekä saadut kuiva-ainepitoisuudet.

TAULUKKO I

5	Saostusliuosten koostumus	Saostus- aika (s)	Kuiva-ainepitoisuus	
			kuivattu (p-%)	ei kuivattu (p-%)
	6 % H_2SO_4	16	9,6	5,6
	12 % "	16	9,9	5,6
	10 % " + 7 % Na_2SO_4	16	8,9	5,2
10	12 % " +18 % "	20	10,3	5,1
	12 % " +30 % "	20	8,7	5,5
	20 % " +30 % "	20	8,8	4,6
	10 % " +10 % $Al_2(SO_4)_3$	16	13,4	10,1
	10 % " +15 % "	16	19,7	13,4
15	10 % " +10 % " +15 % Na_2SO_4	16	17,1	12,2
	10 % " +10 % " +15 % "	8	16,8	11,7

20 Esimerkki osoittaa, että selluloosakarbamaatti saostuu pelkässä rikki-
happoliuoksessakin, mutta kuiva-ainepitoisuus jää tällöin alhaiseksi.
Samoin käyttäytyy saostusliuos, jossa on rikkihapon lisäksi natrium-
sulfaattia. Alumiinisulfaatti aiheuttaa oleellisen parannuksen kuidun
kuiva-ainepitoisuudessa.

25 Esimerkki 2

30 Valmistettiin selluloosakarbamaattia seuraavasti: 430 g kuivahajotettua
valkaistua sulfiittiselluloosaa (kuusi-mänty) (DP 400) imeytettiin
liuoksella, jossa oli 3,6 l nestemäistä ammoniakkaa ja 200 g ureaa
35 3 tunnin ajan $-45^{\circ}C$:ssa. Sen jälkeen ammoniakkin annettiin haihtua pois
huoneenlämpötilassa 15 l:n reaktorissa yön yli. Reaktorin lämpötila
nostettiin $135^{\circ}C$:een 3 tunnin ajaksi, jonka jälkeen selluloosakarbamaatti-
tutote (N-pitoisuus 2,4 %, DP 310) pestiin vedellä ja liuotettiin 10 %
NaOH-liuokseen. Liuoksen karbamaattipitoisuus oli 6,5 p-% ja tukkeutu-
misluku 13000.

Suoritettiin saostuskokeita esimerkin 1 mukaisella tavalla, mutta käyt-
tään sinkki- ja magnesiumkationeja. Tulokset on esitetty taulukossa II.

TAULUKKO II

5	Saostusliuoksen koostumus	Saostus- aika (s)	Kuiva-ainepitoisuus	
			kuivattu (p-%)	ei kuivattu (p-%)
	10 % H ₂ SO ₄ + 5 % MgSO ₄	16	13,2	-
	10 % " +10 % "	16	10,8	-
	10 % " + 5 % ZnSO ₄	16	10,4	6,5
10	10 % " + 5 % " +15 % Na ₂ SO ₄	11	9,9	6,7
	10 % " + 5 % " +25 % "	11	10,7	6,4
	9 % " + 9 % " +18 % "	11	9,2	6,3

15 Esimerkki 3

Selluloosakarbamaattia valmistettiin kuten esimerkissä 2, paitsi että ureamäärä oli 300 g. Saadun selluloosakarbamaatin DP oli 320 ja typpipitoisuus 2,2 %.

20

Valmistettiin selluloosakarbamaatin liuos esimerkin 2 mukaisesti. Liuoksen karbamaattipitoisuus oli 6,5 p-% ja tukkeutumisluku oli 1045. Saostuskokeiden tulokset on esitetty taulukossa III.

25

TAULUKKO III

30	Saostusliuoksen koostumus	Saostus- aika (s)	Kuiva-ainepitoisuus	
			kuivattu (p-%)	ei-kuivattu (p-%)
	5 % H ₂ SO ₄ +15 % Al ₂ (SO ₄) ₃	16	14,7	10,0
	10 % " +15 % "	16	20,0	-
	15 % " +15 % "	16	14,2	10,9

Esimerkki 4

Valmistettiin selluloosakarbamaattia esimerkin 3 mukaisesti paitsi että lähtöaineena oli valkaistu sulfiittiselluloosa (mänty), jonka DP oli 380. Karbamaatin typpipitoisuus oli 1,7 % ja DP 290. Karbamaatista valmistettiin NaOH-liuos esimerkin 3 mukaisesti ja tukkeutumisluvuksi saatiin 1900. Taulukossa IV on esitetty käytetyt saostusliuokset. Saostusaika oli 11 minuuttia.

10

TAULUKKO IV

Saostusliuoksen koostumus	Kuiva-ainepitoisuus	
	kuivattu (p-%)	ei-kuivattu (p-%)
10 % H ₂ SO ₄ +5 % Al ₂ (SO ₄) ₃ +20 % Na ₂ SO ₄	12,7	9,9
10 % " +5 % " +25 % "	17,0	11,9
10 % " +7 % " +20 % "	18,5	12,0
10 % " +5 % NaAl(SO ₄) ₂	17,1	12,6

20

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkalien vesiliuoksesta, t u n n e t t u siitä, että liuos saatetaan kosketukseen rikkihapon vesiliuoksen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa kationia valittuna ryhmästä Al-, Mg- ja Zn-kationit yksin tai yhdessä Na-kationin kanssa.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkihappoliuos sisältää 2-20 p-% rikkihappoa, 3-30 p-% natriumsulfaattia ja 0,1-25 p-% alumiini-, natriumalumiini-, magnesium- tai sinkkisulfaattia.
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karbamaatin alkaliliuosta puristetaan rei'itetyn tai rakomaisen suuttimen läpi rikkihappoliuokseen karbamaattikuidun tai -kalvon saostamiseksi.
15
4. Jonkin patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karbamaatin alkaliliuos sisältää 4-15 p-% selluloosakarbamaattia.

Patentkrav

1. Förfarande för utfällning av cellulosakarbamat ur en alkalivatten-
lösning, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen bringas i
kontakt med en svavelsyravattenlösning, som innehåller en eller flera
katjoner valda ur gruppen Al-, Ma- och Zn-katjoner ensamma eller
5 tillsammans med en Na-katjon.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att svavelsyralösningen innehåller 2-20 % v-% svavelsyra, 3-30 v-%
natriumsulfat och 0,1-25 v-% aluminium-, natriumaluminium-, magnesium-
10 eller zinksulfat.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
därav, att karbamataalkalilösningen pressas genom ett perforerat eller
springformat munstycke in i svavelsyralösningen för utfällning av
15 karbamatfiber eller -film.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att karbamataalkalilösningen innehåller 4-15 v-% cellu-
losakarbamat.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 177 236 (D 01 F 2/00).