



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209630

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 J 3/12

/22/ Přihlášeno 23 05 80
/21/ /PV 3634-80/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 25 10 79 /WP C 08 J/216 443/
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 27 02 81

(45) Vydáno 15 02 83

(75)
Autor vynálezu

GENSRICH HEINZ-JÜRGEN dr., GRÜBE VOLKER prof. dr., BARTSCH DIETER dr.,
TELTOW /NDR/, ŠTAMBERG JIŘÍ dr., PEŠKA JAN dr., PRAHA /ČSSR/,
PAUL DIETER dr., TELTOW, HOLTZ MANFRED dr., ROSTOCK /NDR/,
BEREK DUŠAN dr. a NOVÁK IVAN dr., BRATISLAVA /ČSSR/

(54) Způsob výroby celulóзовých kuliček z roztoků xanthogenátu celulózy

Vynález se týká způsobu výroby celulóзовých kuliček z roztoků xanthogenátu celulózy postupem tvarování za mokra. Způsobem podle vynálezu se vyrobí celulóзовé kuličky zpracováním roztoků xanthogenátu celulózy bez dispergace mícháním v dispergačním činidle, při kterém mají kulovitá tělíška jednotný průměr.

Vynález spočívá v tom, že se roztok xanthogenátu celulózy protlačuje dávkovacími otvory do inertní kapaliny, která vytváří s roztokem xanthogenátu celulózy fázové rozhraní, a vzniklé útvary se v této kapalině tepelně koagulují.

Vynález se týká způsobu výroby celulózových kuliček z roztoků xanthogenátu celulózy postupem tvarování za mokra. Tyto kulovité celulózové částice jsou vhodné jako adsorpční média, ale může se jich po chemické úpravě, k níž patří také karbonizace, spojená popřípadě s aktivací, použít obzvláště výhodně, např. jako aktivního uhlí, tam, kde se vyžaduje pro proudící nebo kapalná prostředí nízký odpor při proudění v náplni aktivního uhlí. Kulovité a jako aktivní uhlí upravené útvary mají velmi hladký vnější povrch a hodí se proto na zátěž své odolnosti proti odírání zvláště k léčebným metodám v lékařství, při nichž se musí krev nebo krevní plasma přivádět do styku s aktivním uhlím.

Je známo, že se vyrábějí pevné kulovité útvary z roztoků xanthogenátu celulózy. Připravují se tak, že se roztok polymeru za silného míchání disperguje v kapalině, která se s rozpouštědlem polymeru nemísí. Vytvoření dispergovaných kapiček polymerního roztoku se dosáhne v případě roztoků xanthogenátu celulózy tepelnou koagulací (čs. autorské osvědčení 172 640, DOS 2 523 893). Takto zkoagulované kapičky polymerního roztoku se potom mechanicky oddělí od dispergačního činidla. Uplívající dispergační činidlo se pak odstraní promytím rozpouštědly, která se mísí s dispergačním činidlem, ale nerozpouštějí polymer.

K přípravě celulózových kuliček je dále popsán způsob, při němž se viskóza protlačuje velkou rychlostí tryskami vhodné velikosti a sráží se ve srážecí lázni obvyklého složení (Jap. patenty 73-21 738, 73/60 753). Nevýhodou těchto postupů je, že při dispergování polymerního roztoku v dispergačním činidle vzniká široká distribuce velikosti kapek. Její maximum lze sice ovládat vhodnou volbou veličin, ovlivňujících dispergování, ale vždycky se získá rozsah velikostí polymerních kuliček, který se musí popřípadě dodatečným prosíváním produktu dále zúžit.

Dalšími nevýhodami těchto postupů jsou těžkosti při kontinuálním provedení dispergačního a koagulačního procesu, jakož i skutečnost, že se jen obtížně dají připravit produkty s pravidelnou kulovitou formou o průměrech od 1 do 2 mm. Kuličky těchto průměrů jsou však žádoucí, mají-li se polymerní kuličky dále zpracovávat na aktivní uhlí, např. pro čištění krve, neboť nemá-li dojít v adsorpčních kolonách k filtračním efektům u krevních tělísek, neměl by být průměr kuliček uhlí pod 0,4 až 0,6 mm.

Bylo také navrženo vyrábět kulovité polymerní částice tím, že se polymerní roztok protlačuje tryskou do kapaliny, která se nemísí s polymerním roztokem a ve které kapalně kuličky stoupají, přičemž ke koagulaci dochází ve druhé kapalině, kterou je zprvu jmenovaná kapalina převrstvena (US patent 2 543 928).

Nevýhodou tohoto postupu je, že kapičky roztoku prodlévají delší čas na rozhraní mezi oběma kapalinami, takže se tímto způsobem dosáhne jen nízké produktivity.

Cílem vynálezu je připravit z roztoků xanthogenátu celulózy pevná kulovitá tělíska. Tato kulovitá tělíska mají mít průměr od 500 μ m výše, přičemž průměr vznikajících kuliček má být jednotný. Způsob výroby těchto kuliček má být přístrojově jednoduchý, bez velkých nákladů a kontinuální.

Úkolem vynálezu je vyvinout způsob výroby pevných kulovitých tělísek zpracováním roztoků xanthogenátu celulózy bez dispergace mícháním v dispergačním činidle, při kterém mají kulovitá tělíska kromě toho jednotný průměr.

Bylo nalezeno, že úkol lze vyřešit, jestliže se roztok xanthogenátu celulózy protlačuje dávkovacími otvory do kapaliny, která vytváří s roztokem xanthogenátu celulózy fázové rozhraní (inertní kapalina), přičemž se tvoří kuličky, a potom se kapalně kuličky polymerního roztoku zkoaguluji tepelným odštěpením části xanthogenátových skupin. S výhodou se postupuje tak, že proces tvorby kuliček probíhá zdola nahoru, hustota inertní kapaliny musí být pak větší než hustota roztoku xanthogenátu celulózy. Proces ale může také probíhat shora dolů. V tomto případě musí být hustota inertní kapaliny menší než hustota roztoku xanthoge-

nátu celulózy. Postupuje se přitom tak, aby inertní kapalina měla vyšší teplotu, s výhodou od 70 do 100 °C. Přitom může mít veškerá kapalina tutéž teplotu. V případě, že proces tvorby kuliček probíhá zespodu nahoru, může se ale také postupovat tak, že se použije teplotního gradientu, a to tak, aby vznášející se kuličky byly vystaveny kontinuálně vyšší teplotě. Doba, kterou kuličky potřebují ke koagulaci v inertní kapalině, závisí především na koloidně-chemické zralosti roztoku xanthogenátu celulózy a na teplotě inertní kapaliny. Aby nebylo třeba používat příliš vysokých kapalinových sloupců, je výhodné pracovat s roztokem xanthogenátu celulózy o nízkém koloidněchemickém stupni zralosti až do 8 °H.

Koagulované kuličky xanthogenátu celulózy se na opačném konci trubky, než je dávkování, kontinuálně vyplachují kapalinou. Ve zvláštním pracovním postupu se oddělí xanthogenátové kuličky do inertní kapaliny, k rozložení xanthogenátu celulózy se nechají zreagovat s kyselinou a promyjí se. Produkt se může použít ve vlhkém stavu nebo se suší odpařením vody nebo záměnou rozpouštědla.

Podstatné výhody tohoto postupu záleží v tom, že velikost kuliček je velmi jednotná a může se měnit a že se během procesu zabrání průchodu rozhraním mezi dvěma kapalinami. Velikost kulovitých kapiček polymerního roztoku závisí na průměru dávkovacího otvoru, na ploše materiálu, který obklopuje dávkovací otvor, na vztlaku - který je úměrný rozdílu mezi hustotou inertní kapaliny a hustotou roztoku xanthogenátu celulózy -, na viskozitě polymerního roztoku, jakož i na mezipovrchovém napětí mezi kapalinou a polymerním roztokem.

Další výhodou postupu podle vynálezu je, že se mohou připravit také kuličky s menším jednotným průměrem, když se dávkovacím otvorem vibruje.

Jako dávkovací otvor může být v nejjednodušším případě použita skleněná trubka vytažená do kapiláry. K dopravě polymerního roztoku dávkovacím otvorem lze použít zubových čerpadel osvědčených v průmyslu chemických vláken. Pro laboratorní přípravu se hodí také injekční stříkačky s jehlou různého průměru, anebo se polymerní roztok dopravuje tlakem vzduchu.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je, že vyrobené pevné kulovité polymerní částičky mají jednotný průměr a hladký vnější povrch a tak se obzvláště hodí jako výchozí materiál pro aktivní uhlí.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Roztok xanthogenátu celulózy v hydroxidu sodném, který obsahuje 5 % celulózy a 4 % hydroxidu sodného, jakož viskozita je 2,8 Pa.s a hustota 1,08, se protlačil při koloidně-chemické zralosti 5 °Hottenroth kapilárou při 95 °C do nitrobenzenu (hustota 1,203 při 20 °C) (vedení procesu zezdola nahoru). Otvor kapiláry měl průměr 0,5 mm, síla stěny na kapilárním konci skleněná trubice 0,3 mm. Výška kapalinového sloupce 1200 mm. Získaly se kuličky xanthogenátu celulózy o průměru 1,6 mm. Po rozložení xanthogenátu celulózy 1 N kyselinou sírovou a promytí vodou byl jednotný průměr celulózových kuliček 1,4 mm.

P ř í k l a d 2

Postup byl jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že roztok xanthogenátu celulózy se protlačoval při 20 °C do nitrobenzenu a nitrobenzen se zahříval až nad tryskou, takže se při výšce kapalinového sloupce 1400 mm teprve ve výši 400 mm nad tryskou dosahovalo u nitrobenzenu teploty 95 °C. Získaly se kuličky xanthogenátu celulózy o průměru 2,4 mm, po rozkladu xanthogenátu celulózy a promytí byl jednotný průměr 2,1 mm.

P ř í k l a d 3

Roztok xanthogenátu celulózy v hydroxidu sodném, který obsahoval 5 % celulózy a 4 % hydroxidu sodného a jehož viskozita byla 2,8 Pa.s a hustota 1,08, se protlačoval při ko-
loidněchemické zralosti 5 °Hottenroth kapilárou při 95 °C do n-oktanu (hustota 0,703 při
20 °C) (proces postupem shora dolů). Otvor kapiláry měl průměr 0,5 mm, síla stěny na kapi-
lárním konci skleněné trubice 0,3 mm. Výška kapalinového sloupce byla 1200 mm. Získaly se
kuličky xanthogenátu celulózy o průměru 1,9 mm. Po rozložení xanthogenátu celulózy a promytí
vodou měly kuličky celulózy jednotný průměr 1,7 mm.

P ř í k l a d 4

Postup byl jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že kapilární trubice upevněná gumou byla
vibrována vibrátorem. Průměr celulózových kuliček byl po rozložení a promytí jednotný 0,4 mm.

P ř í k l a d 5

Postup byl jako v příkladě 3 s tím rozdílem, že kapilární trubice byla vibrována vibrá-
torem. Průměr celulózových kuliček po rozložení a promytí byl 0,6 mm.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby celulózových kuliček z roztoků xanthogenátu celulózy, vyznačený tím,
že se roztok xanthogenátu celulózy protlačuje dávkovacími otvory do inertní kapaliny, která
vytváří s roztokem xanthogenátu celulózy fázové rozhraní, a vzniklé kulovité útvary se
v této kapalině tepelně koagulují.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se tělesem, které je opatřeno dávkovacími
otvory, vibruje.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije inertní kapaliny, jejíž hustota
je větší než hustota roztoku xanthogenátu celulózy, přičemž dávkovací proces probíhá zespou-
du nahoru.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije inertní kapaliny, jejíž hustota
je menší než hustota roztoku xanthogenátu celulózy, přičemž dávkovací proces probíhá sesho-
ra dolů.

5. Způsob podle bodů 1 a 3, vyznačený tím, že se jako inertní kapaliny použije nitro-
benzenu.

6. Způsob podle bodů 1 a 4, vyznačený tím, že se jako inertní kapaliny použije n-oktanu.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se tepelná úprava provádí při teplotě
70 až 100 °C.