



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 60569  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty 10 02 1982  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 B 16/00

**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                              |          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansökning                                                        | 800962   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                            | 28.03.80 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag                                                               | 28.03.80 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                    | 29.09.81 |
| (44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.10.81 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                           |          |

(71) Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Vuorimiehentie 5, 02150 Espoo 15,  
Suomi-Finland(FI)

(72) Olli Aaltonen, Espoo, Martti Alkio, Espoo, Suomi-Finland(FI)

(54) Menetelmä regeneroitujen selluloosat tuotteiden valmistamiseksi ja  
liuotuskemikaalien talteenottamiseksi - Förfarande för tillverk-  
ning av regenererade cellulosaprodukter och återvinning av lös-  
ningskemikalier

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä regeneroitujen sel-  
luloosat tuotteiden valmistamiseksi selluloosasta, joka on liuotet-  
tu dimetyylisulfoksidin ja formaldehydin tai paraformaldehydin  
seokseen, ja liuotuskemikaalien talteenottamiseksi.

Tunnetun menetelmän (US 4 097 666) mukaan erilaiset selluloosa-  
laadut, kuten puuvillalintteri, liukoselluloosat tai paperimassat  
voidaan liuottaa dimetyylisulfoksidin (DMSO) ja paraformaldehydin  
(PF) tai formaldehydin seokseen 120 - 130 °C:n lämpötilassa. Liu-  
okset ovat jäähdyttyään hyvin stabiileja ja ne voivat sisältää  
selluloosaa yli 10 %. Selluloosa voidaan regeneroida liuoksesta  
saattamalla liuos kosketukseen veden tai lyhytketjuisen alkoholin  
kanssa. Menetelmä tekee mahdolliseksi selluloosakuitujen,

-kalvojen tai -kappaleiden valmistukseen.

On kuitenkin todettu (ks. esim. MacDonald, D.M., A.C.S. Symp., Ser. 58. s. 25 - 39), että selluloosan regeneroituminen pelkkään veteen on esim. kuitujen teollista valmistusta varten liian hidas-ta.

Selluloosan regeneroitumisen nopeuttamiseksi on saostushauteessa ehdotettu käytettäväksi monia lisäaineita, jotka reagoivat kemiallisesti selluloosaan sitoutuneen formaldehydin kanssa aiheuttaen selluloosan nopean regeneroitumisen liuoksesta. Ne tekevät mahdolliseksi esim. hyvänlaatuisten selluloosakuitujen valmistuksen (DOS 26 21 166). Tällaisia aineita ovat esim. ammoniakki, ammoniumsuolet, natriumsulfidi, natriumsulfiitti ja eräät amiinit. Näillä lisäaineilla on kuitenkin se vakava haitta, ettei niiden kanssa pysyviksi yhdisteiksi reagoinutta formaldehydiä voida yksinkertaisesti palauttaa takaisin selluloosan liuotukseen. Jos sitoutunut formaldehydi menetetään, ei esim. kuidunvalmistusprosessi ole taloudellisesti mahdollinen. Tähän ongelmaan ei kirjallisuudessa ole esitetty ratkaisua.

On myös esitetty, että edullinen saostushaude olisi 1 - 5 % NaOH:ta tai 20 %  $\text{NaCO}_3$ :a sisältävä vesiliuos (ranskalainen patentti-hakemus 78 10144 ja MacDonald).

Selluloosan liuotuskemikaalien talteenotto saostushauteesta tapahtuu edullisesti siten, että vesi haihdutetaan alennetussa paineessa, jolloin DMSO ja formaldehydi jäävät haihdutusjäännökseen, joka käytetään uudelleen selluloosan liuotukseen.

On kuitenkin havaittu, että esitettyjä emäs- ja alkalisuolamääriä käytettäessä formaldehydi ei jääkään haihdutusjäännökseen vaan menetetään osaksi tisleen mukana ja osaksi alipainejärjestelmään. Lisäksi haihdutusjäännös samenee ja jakaantuu kahteen osaan: vesi-NaOH ja vesi-DMSO (ns. ulossuolautuminen). Nämä seikat tekevät tunnettujen menetelmien käytön mahdottomaksi käytännön prosesseissa.

Toisaalta on todettu, ettei selluloosan regeneroitumisnopeus olekaan

riippuvainen hauteeseen lisätyistä, formaldehydin kanssa reagoivista nukleofiileistä (ammoniakki ym.), vaan tekijä, joka määrää regeneroitumisenopeuden, on hauteen pH. Hauteen pH:n on oltava suurempi kuin 9, eikä ole merkitystä, miten tämä arvo on saavutettu. Formaldehydin kanssa reagoivat nukleofiilit ovat kyllä emäksisiä, mutta jos pH:n säätö suoritetaankin ns. vahvalla emäksellä, esim. alkali- tai maa-alkalihydroksidilla, kuten NaOH:lla, KOH:lla tai  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :lla tai alkalikarbonaatilla kuten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :lla tai  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :lla, sitä tarvitaan vain määriä, jotka ovat miljoonasosien luokkaa hauteen kokonaismäärästä. Näin pieni emäsmäärä ei juurikaan vaikuta hauteen tislautumiseen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä regeneroitujen selluloosat tuotteiden, kuten kuitujen, kalvojen tai kappaleiden valmistamiseksi selluloosan DMSO/formaldehydi-liuos saatetaan kosketukseen sellaisen vesiliuoksen kanssa, jossa pH on formaldehydin kanssa reagoimattoman alkali- tai maa-alkalihydroksidin tai formaldehydin kanssa reagoimattoman alkalikarbonaatin avulla saatettu vähintään arvoon 9. Alkali- tai maa-alkalihydroksidin tai alkalikarbonaatin pitoisuus saostusliuoksessa on vähemmän kuin 0,1 %, edullisesti korkeintaan 0,01 % ja tyypillisesti noin 0,001 %. Saostusliuos haihdutetaan alennetussa paineessa siten, että DMSO, formaldehydi sekä alkali- tai maa-alkalihydroksidi tai alkalikarbonaatti jäävät haihdutusjäännökseen, joka mahdollisen puhdistuksen jälkeen käytetään uudelleen selluloosan liuottamiseen.

**Keksinnön etuja tunnettuihin menetelmiin verrattuna ovat seuraavat:**

1. Kohottamalla saostusliuoksen pH vähintään arvoon 9 nopeutetaan selluloosan regeneroitumista oleellisesti niin, että käytännöllinen kuidun- tai kalvonvalmistus tulee mahdolliseksi. Koska prosessin taloudellisuuden kannalta on edullista pitää saostusliuoksen DMSO-pitoisuus mahdollisimman korkeana, saavutetaan saostusliuoksen pH:n nostamisella se merkittävä etu, että sen DMSO-pitoisuus voi olla jopa 50 % ilman kuidunvalmistuksessa alemmassa pH:ssa tapahtuvaa säikeiden yhteenliimautumista.

2. Vältetään formaldehydiä sitovien aineiden aiheuttamat vaikeudet formaldehydin palauttamisessa selluloosan liuotukseen tai taloudellisesti kestämaton paraformaldehydin menetys sivutuotteiden mukana.

3. Käyttämällä saostusliuoksessa hyvin pieniä määriä emästä tai alkalisuoloja selluloosan liuotuskemikaalit voidaan ottaa talteen yksinkertaisella alipainehaihdutuksella ja vältetään suurehkojen (yli 0,1 %) emäs- tai suolamäärien käytöstä aiheutuva formaldehydin menetys ja haihdutusjäännöksen jakaantuminen samentuneisiin faaseihin, joita ei voida käyttää selluloosan liuotukseen.

Keksintöä selostetaan seuraavassa lähemmin viitaten oheiseen piirustukseen, joka esittää lohkokaaavana regeneroidun selluloosakuidun valmistusta keksinnön mukaisella menetelmällä.

Kuviossa esitetyssä sovellutusesimerkissä käytetään saostusvaiheen 1 hauteen pH:n säätämiseen pientä määrää natriumhydroksidia (NaOH). Liuotusvaiheesta 2 saatu selluloosan DMSO/formaldehydi-liuos johdetaan suodatus- ja ilmanpoistovaiheen 3 kautta saostusvaiheeseen 1, jossa liuos kehrätään kuiduksi saostushauteessa, joka veden lisäksi sisältää DMSO:ta, formaldehydiä ja NaOH:ta. Saostusvaiheesta poistuva liuos johdetaan haihdutusvaiheeseen 4, jossa kemikaalit erotetaan. Erotetut kemikaalit johdetaan uudelleenkäyttöä varten liuotusvaiheeseen. Haihdutusvaiheesta saatu vesi johdetaan pesuvaiheeseen 5, jossa kuidut pestään. Pesun jälkeen kuidut vietään kuivausvaiheeseen 6. Pesuvaiheesta poistuva neste johdetaan saostusvaiheeseen.

Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on havainnollistettu seuraavissa esimerkeissä.

#### Esimerkki 1. Selluloosaliuoksen valmistus

83 g ilmakeiävää, esihydrolysoitua koivusulfaattiselluloosaa,  $DP_n = 380$ , 83 g teknistä paraformaldehydiä ja 1100 g dimetyylisulfoksidiä lämmitettiin 2000 ml:n lasiastiassa  $120^\circ\text{C}$ :seen noin 1,5 tunnin aikana. Syntynyttä kirkasta liuosta pidettiin vielä 2,5 tuntia  $120^\circ\text{C}$ :ssa ylimääräisen formaldehydin poistamiseksi. Liuos suodatettiin kuumana nailonkankaan läpi. Liuoksen viskositeetti  $20^\circ\text{C}$ :ssa oli 165 P ja formaldehydi/selluloosa-moolisuhde 1,2.

**Esimerkki 2. Selluloosan kehruu veteen**

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettua selluloosaliuosta syötettiin hammasrataspumpulla kehruusuulakkeen läpi veteen, jonka pH oli 7,5. Suulakkeessa oli 200 kpl  $\varnothing$  0,08 mm reikiä. Suulakkeesta tuleva osittain regeneroitunut kuitukimppu johdettiin pystysuoraan ylöspäin 200 mm:n matkan ja edelleen pyörivälle telalle, jonka kehänopeus oli 20 m/min. Kuitukimppu oli hyvin turvonnutta ja heikkoa eikä kestänyt venytystä. Säikeet pyrkivät liimaantumaan yhteen.

**Esimerkki 3. Selluloosaliuoksen kehruu alkaaliseen veteen**

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettu selluloosaliuos kehrettiin kuiduksi esimerkissä 2 kuvatulla laitteistolla käyttäen saostushauteena vettä, johon oli lisätty 0,0004 % NaOH:ta. Liuoksen pH oli 9,5. Suulakkeesta tuleva kuitukimppu venytettiin 16 % kahden eri nopeudella pyörivän telan välissä, pestiin ja kuivattiin.

**Esimerkki 4. Selluloosaliuoksen kehruu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /vesi-seokseen**

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettu selluloosaliuos kehrettiin kuiduksi käyttäen saostushauteena vettä, johon oli lisätty 0,001 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :a. Liuoksen pH oli 9,5. Suulakkeesta saatu kuitukimppu venytettiin 16 %, pestiin ja kuivattiin.

**Esimerkki 5. Selluloosaliuoksen kehruu vesi/DMSO/NaOH-liuokseen**

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettu selluloosaliuos kehrettiin kuiduksi käyttäen saostushaudetta, jonka koostumus oli 45 % DMSO:ta, 0,001 % NaOH:ta ja loput vettä. Liuoksen pH oli 10,3. Kuitukimppu venytettiin 16 %, pestiin ja kuivattiin.

**Esimerkki 6. Kalvonvalmistus veteen**

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettua selluloosaliuosta levitettiin pienellä kalvonvalulaitteella lasilevyille. Lasilevy upotettiin 30 s:n ajaksi veteen, jonka pH oli 7,2. Selluloosaliuos oli regeneroitunut vain pinnaltaan eikä kalvoa voitu poistaa lasilevyiltä ehjänä.

**Esimerkki 7. Kalvonvalmistus alkaliseen veteen**

Esimerkissä 6 esitetyllä tavalla päällystetty lasilevy upotettiin

30 s:n ajaksi veteen, johon oli lisätty 0,001 % NaOH:ta. Liuoksen pH oli 10,2. Kalvo voitiin poistaa levyltä ehjänä, pestä ja kuivata.

Esimerkit 8, 9, 10, 11 ja 12. Liuotuskemikaalien talteenotto saostusliuoksista

Esimerkeissä 8 ja 9 on käytetty tunnetuissa menetelmissä esitettyjä saostusliuoksia. Esimerkeissä 10, 11 ja 12 on käytetty tämän keksinnön mukaisia liuoksia. Talteenottokokeet on tehty laboratorio-ohutfilmihaihduttimella (Rotavapor) panoshaihdutuksina. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

| Esimerkki                                      | 8                | 9                | 10     | 11     | 12     |
|------------------------------------------------|------------------|------------------|--------|--------|--------|
| Haihdutettavan saostus-<br>hauteen koostumus:  |                  |                  |        |        |        |
| H <sub>2</sub> O %                             | 89,0             | 87,8             | 89,8   | 89,5   | 89,6   |
| DMSO %                                         | 9,7              | 9,9              | 9,8    | 10,2   | 10,1   |
| CH <sub>2</sub> O %                            | 0,4              | 0,4              | 0,4    | 0,4    | 0,4    |
| NaOH %                                         | 1,0              | 2,0              | 0,01   | 0,001  | 0,0002 |
| Paine, mmHg                                    | 12               | 12               | 12     | 12     | 10     |
| Höyryn lämpötila haihdu-<br>tuksen lopussa, °C | 40               | 45               | 42     | 42     | 37     |
| CH <sub>2</sub> O-jakauma:<br>jäännös/tisle    | -                | -                | 0,3    | 1,3    | 4,7    |
| Haihdutusjäännös:                              |                  |                  |        |        |        |
| DMSO-pit. %                                    | 75               | 83               | 98     | 93     | 99     |
| CH <sub>2</sub> O-saanto %                     | <1               | <1               | 11     | 41     | 83     |
| Jäännös                                        | samea<br>2 faas. | samea<br>2 faas. | kirkas | kirkas | kirkas |

Esimerkeistä näkyy, miten epäedullisesti tarpeeton NaOH-ylimäärä vaikuttaa DMSO:n ja formaldehydin talteenottoon saostushauteesta.

**Esimerkki 13.** Kemikaalien uudelleenkäyttö selluloosan liuotuksessa

Esimerkissä 11 saatu haihdutusjäännös jäähdytettiin 0 °C:seen, jossa se kiteytyi täydellisesti. Kiteytyneen haihdutusjäännöksen annettiin hitaasti lämmetä, jolloin osa aineesta sulii. Sulanut vesipitoinen osa kaadettiin pois. Loppuosan (250 g) sulatuksen jälkeen siihen lisättiin 14 g paraformaldehydiä täydennykseksi ja 17,5 g ilmakuivaa selluloosaa. Seos käsiteltiin kuten esimerkissä 1, jolloin syntyi kirkas viskoosi liuos.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä regeneroitujen selluloosat tuotteiden valmistamiseksi selluloosasta, joka on liuotettu dimetyylisulfoksidin ja formaldehydin tai paraformaldehydin seokseen, ja liuotuskemikaalien talteenottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että a) selluloosaliuos saateetaan kosketukseen vesiliuoksen kanssa, jonka pH on vähintään 9 ja pH:n säätö on saatu aikaan formaldehydin kanssa reagoimattoman alkali- tai maa-alkalihydroksidin tai formaldehydin kanssa reagoimattoman alkalikarbonaatin avulla, joiden pitoisuus saostusliuoksessa on vähemmän kuin 0,1 painoprosenttia, siten, että tuote saostuu ja regeneroituu halutussa muodossa, kuten kuituna, kalvona tai kappaleina, b) saostusliuos haihdutetaan siten, että selluloosaliuoksen dimetyylisulfoksidi ja formaldehydi jäävät haihdutusjäännökseen, ja c) haihdutusjäännös käytetään uudelleen, tarvittaessa puhdistettuna selluloosaliuoksen valmistukseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkali- tai maa-alkalihydroksidin tai alkalikarbonaatin pitoisuus on n. 0,01 painoprosenttia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkali- tai maa-alkalihydroksidin tai alkalikarbonaatin pitoisuus on n. 0,001 painoprosenttia.



## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av regenererade cellulosaprodukter ur cellulosa som har lösts i en blandning av dimetylsulfoxid och formaldehyd eller paraformaldehyd, samt för återvinning av lösningskemikalierna, k ä n n e t e c k n a t därav, att a) cellulosalösningen bringas i kontakt med en vattenlösning, vars pH är minst 9 och pH-justeringen har skett med hjälp av en med formaldehyd oreagerbar alkali- eller jordalkalihydroxid eller med ett med formaldehyd oreagerbart alkalikarbonat, vars halt i fällningslösningen understiger 0,1 viktprocent, sålunda att produkten faller ut och regenereras i önskad form t.ex. i form av fibrer, folie eller stycken, b) fällningslösningen indunstas så, att dimetylsulfoxiden och formaldehyden från cellulosalösningen kvarstannar i indunstningsåterstoden och c) indunstningsåterstoden brukas på nytt, vid behov i renad form för framställning av cellulosalösningen.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att halten av alkali- eller jordalkalihydroxid eller alkalikarbonat är ca 0,01 viktprocent.

3. Förfarande enligt patentkrav 1 k ä n n e t e c k n a t därav, att halten av alkali- eller jordalkalihydroxid eller alkalikarbonat är ca 0,001 viktprocent.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-

