



**NORGE**

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 164838

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> C 07 G 1/00, C 08 H 5/02,  
C 08 L 97/00

(21) Patentsøknad nr.	843330	(86) Internasjonal søknad nr.	-
(22) Inngivelsesdag	21.08.84	(86) Internasjonal inngivelsesdag	-
(24) Løpedag	21.08.84	(85) Videreføringssdag	-
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.		(41) Alment tilgjengelig fra	02.05.85
(71)(73) Søker/Patenthaver	WESTVACO CORPORATION, 299 Park Avenue, New York, NY 10171, US.	(44) Utlegningsdag	13.08.90
		(72) Oppfinner	PETER DILLING, Isle of Palms, SC, US.

(74) Fullmektig CURD AS, Lundamo.

(30) Prioritet begjært 31.10.83 US, nr. 547119.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FRAMGANGSMÅTE FOR FARGEREDUKSJON  
FOR IKKE-SULFONERT TRESTOFF.**

(57) Sammendrag Fargereduksjon av ikke-sulfonert lignin på mer enn 90 prosent og i noen tilfeller så høyt som 95 prosent oppnås ved en tretrinns prosess som omfatter (1) metylolering eller kryssbinding av lignin, (2) blokkering av fenolgruppene på ligninmolekylet med blokkeringsmidler fulgt av (3) oksidasjon med klordioksid. De lettfargete lignin-dispergentene som dannes i samsvar med oppfinnelsen framviser svært svak farge- og lav azofargereduksjon, god varmestabilitet, bestandighet av fargen overfor slitasje og dispersjonsstabilitet.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Den foreliggende oppfinnelsen angår en framgangsmåte for avfarging av ikke-sulfonerte lignin-dispergenter fra kraft- og sulfittprosesser. Denne framgangsmåten omfatter nærmere beskrevet en tretrinns  
5 prosess som omfatter (1) metyloering eller kryssbinding av lignin, (2) blokkering av fenolfunksjonene fulgt av (3) oksidative reaksjoner.

Lignin har lenge vært kjent for utmerkete dispergeringsegenskaper, men deres mørke farge har ute-  
10 lukket dem fra spesiell bruk. For eksempel kan lignin ikke brukes som tekstilfargedispergent ved flere tekstiler siden de kan føre til svak farging eller at følsomme sjatteringer mørkner. Når vannløselig, sulfonert alkalilignin (fra kraft- eller soda-celluloseprosessen) eller lignosulfonat  
15 (fra sulfitt-celluloseprosessen) brukes som fargedispergent, behandles det med en kulemølle i form av en tørr kake, og blandingen blir så brukt til farging av naturlige eller syntetiske fibre. I løpet av fargeprosessen kan noe lignin absorberes på tekstilfibre og fordreie den  
20 virkelige fargen på fargestoffet. Problemet størrelse avhenger av fargen på ligninmaterialet.

Lignin blir også brukt i blekk og særlig i trykksverte, som beskrevet i US patentskriftene 2 525 433 og 2 690 973. Ulike tekstilfargesystemer som generelt er  
25 vandige og krever vannløselige dispergenter, trykksverte eller blekk er generelt basert på organiske løsningsmidler, og vannløselighet er ikke nødvendig. Derfor kan alkalilignin anvendes i sin naturlige eller ikke-sulfonerte form og ligninsulfonater som er utsatt for desulfonering kan  
30 brukes. I standard trykksverte eller blekk er ligninfarge ikke uegnet. US patentskrift 3 503 762 omtaler en sverte som omfatter et ligninprodukt som en farge bestående av dette framfor en dispergent, bindemiddel eller vanntapsre-  
duserende middel.

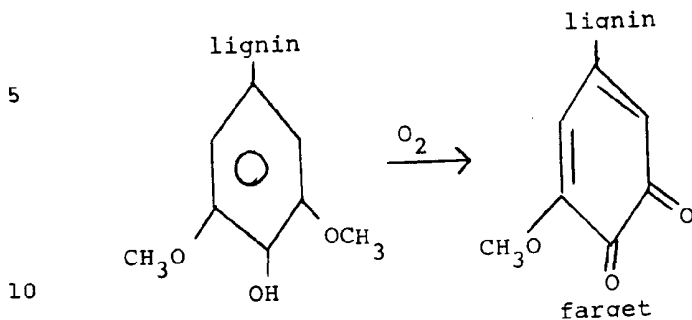
35 Imidlertid har avansert trykke- og blekkteknologi øket bruken av farget sverte som kan skades av den mørke fargen på lignindispergenter.

Derfor eksisterer et behov for svakt fargete lignindispergenter som kan brukes i fargekjeler eller i dispergerte fargestoff for tekstiler, såvel som i sverte eller blekk, særlig farget sverte eller blekk.

5 Lignin er i sin naturlige tilstand nesten fargeløs. Årsaken til den brune fargen på alkalilignin (fra kraft- og sodacelluloseprosesser) og ligninsulfonat (fra sulfitt-celluloseprosessen) og mekanismen for dannelsen av kromofore under celluloseprosessen er ikke fullstendig kjent, 10 selv om mange antakelser er gjort i årenes løp.

Hoveddelen av kromoforstrukturene i alkalilignin og lignosulfonater synes å være et system av konjugert type som inneholder kinon og sidekjede-dobbelbindinger. Disse konjugerte systemene kan kløyves av oksidative prosesser 15 eller bli mettet ved reduktive prosesser for å oppnå noe reduksjon av ligninfarge. Reduktive prosesser endrer kinoner til fargeløse catecholstrukturer, som imidlertid ikke er stabile ved påvirkning av oksygen (luft) og sollys.

På den annen side omdanner oksidative prosesser 20 kinon-strukturer til fargeløse alifatiske syrer. Den oksidative prosessen forårsaker også kløyving av umettete karbon-karbon-bindinger i propan sidekjedene på ligninmolekyler. Ved å gjøre dette, blir noen omfattende konjugerte systemer (kromoforer) ødelagt, noe som resulterer i 25 noe reduksjon av ligninfarge. En fordel med den oksidative prosessen er at fargeløse sluttprodukter i oksidasjonsreaksjonene er stabile og det dannes ikke kromoforer fra dem. Imidlertid gir ukontrollerte oksidative forhold tilfeldig ødeleggelse av ligninaromatisitet og gir opphav til 30 konkurrerende dannelsen av fargelegemer. For eksempel blir fargete kinonhalvdeler dannet i lignin ved følgende oksidative demetyleringsrute:



Det er vist at fargen på lignin kan reduseres i  
 15 noen grad ved å blokkere de frie fenolhydroksylgruppene i  
 lignin. Flere blokkeringsmetoder er kjent, så som i US  
 patentskrift nr. 3 672 817 hvor ligninfargen ble redusert  
 så mye som 44 % ved å blokkere fenolhydroksylgruppen med en  
 alkylenoksid- eller halogen inneholdende alkylalkohol. I US  
 20 patentskrift nr. 3 763 139 ble ligninfarge redusert ved  
 blokkering av fenolhydroksylgruppen med reagenser, så som  
 klor-metansulfonat, klormetanfosfonat, 2-kloretanol og  
 liknende.

I US patentskrift nr. 3 769 272 ble ligninfarge  
 25 redusert ved blokkering med  
 3-klor-2-hydroksypropan-1-sulfonat. Og i US patentskrift nr.  
 3 865 803 ble fenolhydroksylgruppen blokkert med et  
 blokkeringsmiddel av typen  $x(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ , hvor x er halogen,  
 aktivert dobbeltbinding, epoksidring eller halohydrin, Y er  
 30 sulfonat, fosfonat, hydroksyl, sulfid, eller sekundært  
 eller tertiært amin, og (n) er et helt tall fra 1 til 5. US  
 patentskrift nr. 4 184 845 omfatter til slutt en totrinns  
 prosess for reduksjon av ligninfarge ved først å blokkere  
 fenol-hydroksylgruppen og deretter oksydere det blokkerte  
 35 lignin ved å utsette det for luft, molekylært oksygen eller  
 hydrogen-peroksid.

Også i US patentsøknad nr. 438.391, hvor opp-

finnere er medopptinner, er det omtalt en framgangsmåte for reduksjon av fargen i sulfonert lignin og lignosulfonater ved en tottrinns prosess som omfatter først å blokkere 80 % av ligninets fenolfunksjoner fulgt av oksidasjon av det blokkerte lignin med klordioksid.

Selv om hver av de ovenfor nevnte metodene ga noe reduksjon av fargen på alkalilignin eller lignosulfonat, har ingen redusert fargen i en slik grad som metoden i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen.

Formålet med oppfinnelsen er således å gi en framgangsmåte for avfarging av ikke-sulfonerte lignin-dispergenter fra kraft- og sulfittcelluloseprosesser.

Oppfinnelsen er angitt i den karakteriserende del av patentkravet.

Det er funnet at avfarging av ikke-sulfonert lignin på mer enn 90 prosent, og i noen tilfeller så mye som 95 prosent, er oppnådd ved en tretrinns prosess som omfatter (1) metylobering eller kryssbinding av lignin, (2) blokkering av fenolgrupper på ligninmolekylet med blokkeringsmidler, så som etylenoksid og propylenoksid fulgt av (3) oksidasjon med klordioksid. De svakt fargete lignin-dispergentene som dannes ved framgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen framviser svært lav farge og lav azofarge-reduksjon, god varmestabilitet, fargestabilitet mot slitasje og dispersjonsstabilitet.

Lignin er en polymersubstans av substituerte aromatiske forbindelser funnet i plante- og grønnsaksvev assosiert med cellulose og andre plantebestanddeler. I cellulose og papirindustrien er lignininnholdende materiale så som tre, halm, korn, stalker, sukkerrør og andre grønnsaks- og plantevev brukt for å utvinne cellulosefibre eller cellulose. Resten av cellulosevæsken som inneholder lignin som biprodukt er således en av hovedkildene for lignin. Lignin oppnådd fra sulfittprosessen er vannløselig lignosulfonat. Alkalilignin oppnådd ved kraft- eller sodaprosessen er ikke sulfonert og er, i syreform, uløselig i vann. Imidlertid er alkalilignin

blitt trinnvis sulfonert ved forskjellige metoder for å danne egnete dispergenter. En metode for sulfonering av kraft-lignin er vist av Adler et al. i US patentskrift nr. 2 680 113. På samme måte har lignosulfonater blitt

5 underlagtdesulfoneringsprosesser. I denne oppfinnelsen refererer ikke-sulfonerte lignin til alkalilignin som ikke er blitt utsatt for sulfonering og lignin som ikke er blitt utsatt for sulfonering og lignosulfonat fra sulfittcellulosevæsker som er blitt utsatt for

10 desulfonering.

Framgangsmåten for avfarging av lignin i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen omfatter tre essensielle kjemiske trinn: 1) metylolering eller kryssbinding av lignin, 2) eterdannelse (blokkering) av fenolgrupper i

15 lignin, og 3) bleking av det blokkerte lignin ved bruk av klordioksid ( $\text{ClO}_2$ ) som oksidasjonsmiddel.

I ikke-sulfonert lignin er naboposisjonen til fenol-hydroksylgruppen på den aromatiske ringen ikke okkupert. Ved å utsette lignin for blokkeringsreaksjoner

20 fulgt av oksidasjon, er en større mengde blekningsingredienser ( $\text{ClO}_2$  og NaOH) nødvendig enn det som er nødvendig for sulfonert eller sulfometylert lignin for å oppnå samme fargeverdier. De tilsatte reaktantene resulterer i større mengde uønsket uorganisk materiale. Det oppstår også

25 problemer med fargestabilitet som resultat av utstrakt lagring av ikke-sulfonert lignin som er utsatt for konvensjonell avfarging.

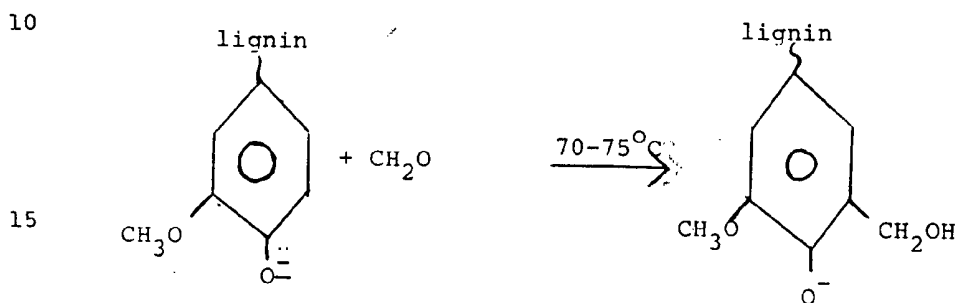
Det er imidlertid funnet at ved å la ikke-sulfonert lignin i en vandig grøt av fra 1% til 60% faste stoffer

30 reagere med formaldehyd før trinnene hvor det skjer en blokkering av fenol-hydroksylgruppene og bleking, reduserer blekningsingrediensene som er nødvendig tilstrekkelig og resulterer i tilfredsstillende grad av uorganisk materiale for anvendelse i f.eks. trykksverte.

35 Formaldehydbehandlingen før blokkeringen og blekningsreaksjonene gir også forbedret fargestabilitet. Formaldehydbehandlingen kan resultere i enten metylolering

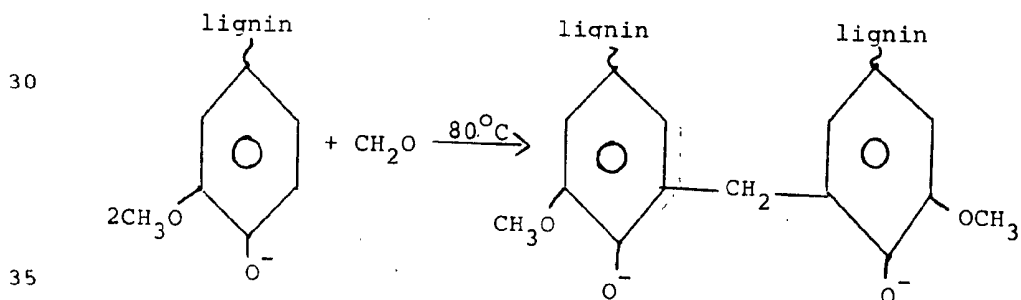
eller kryssbinding av ligninmolekylet. Reaksjonsproduktet er avhengig av reaksjonstemperaturen. En reaksjonstemperatur på opp til 80°C vil gi metylolert ligning, og en reaksjonstemperatur over 80°C vil resultere i kryssbinding. I begge tilfellene blir orto-posisjonen på den aromatiske ringen okkupert, og produktet fra farge-reduksjonstrinnene blir som resultat forbedret.

Metylolerling skjer i samsvar med følgende reaksjon:



20

Fra 0.1 til 5.0 mol formaldehyd pr. 1000 gram lignin kan brukes, men 2.5-3.0 mol foretrekkes for å minke degradasjonsreaksjoner. Den ønskete temperaturen for metylolerling er omtrent 70-75°C. Skulle reaksjonstemperaturen overskride 80°C, skjer kryssbinding i samsvar med den følgende reaksjonen:



Eterdannelse:

Etter metylolering eller kryssbinding, blir blokkering av fenol utført med etylenoksid eller propylenoksid for å oppnå passende løselighet av lignin. Til-

5 førselen av hydrofobe blokkeringsreagenser, så som dimetylsulfat eller dietylsulfat, eller kryssbindingsreagenser, så som epiklorhydrin, med fravær av et eller flere hydrofile blokkeringsmidler forårsaker ligninutfelling. Kombinasjoner av et eller flere blokkeringsmidler kan benyttes. Blokker-

10 ingsreagendet bør være reaktivt nok til å blokkere minst 80% av fenolfunksjonene i det ikke-sulfonerte lignin. Fortrinnsvis blir 90% av fenolfunksjonene blokkert. Reagenser av ikke-ionisk type slik som etylenoksid reduserer elektronresonansen av ligninmolekylet og ble funnet bedre

15 skikket til å redusere elektrolyttinnholdet sammenliknet med reaktanter som inneholder ioniserbare endegrupper.

Propylenoksid som den elektrolyttproduserende forbindelse, danner imidlertid NaOH som er egnet til det videre blekingstrinnet som krever et medium med alkalisk pH

20 uansett. En del natrium blir bukt til ionisering av karbonsylgrupper som opptrer i løpet av oksidasjonen.

Blokkering av en mengde på minst 80% av de tilgjengelige fenoler er nødvendig for å oppnå fargestabile lignindispergenter som vist ved testing ved høy pH,

25 temperatur og trykk. Under dette nivået kan fargereversjon opptre, noe som resulterer i fiberfarge og azofarge-reduksjon. Lignindegdringsreaksjoner som resulterer i forringelse av varmestabilitet er også assosiert med bleking av delvis blokkerte ligninderivater under prosess-

30 betingelsene. Fargestabilitet er best når minst 90% av de tilgjengelige fenoler er blokkert.

Reaksjonstemperatur-profiler indikerer at reaksjonen av propylenoksid med lignin forløper like godt ved temperaturer mellom 25°C og 100°. Høyeste grad av

35 blokkering av kryssbundet lignin er oppnådd ved å bruke 5 mol propylenoksid og 0.2-1.2 mol, fortrinnsvis 0.5 mol, dietylsulfat pr. 1000 gram lignin.

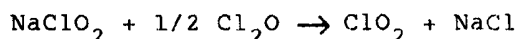
164838

8

Bleking:

Klordioksid er det mest effektive oksidasjonsreagenset ved reduksjon av fargen i ikke-sulfonert lignin under prosessbetingelsene. I tillegg var den oppnådde fargen stabil overfor pH, trykk og temperatur, forutsatt at minst 80% av fenolhydroksylgruppene gjennomgikk eterdannelse før klordioksid ble tilført og at oksidasjonen ble utført ved omgivelsestemperatur ved en pH på 5-13. Klordioksid-blekingen kan utføres enten trinnvis eller i et kontinuerlig system. Typisk blir ved hver type prosess i liten skala klordioksid dannet ved å føre 10% klor i 90% nitrogengass opp gjennom en eller flere kolonner pakket med tørt, granulært natriumklorid. Klordioksid blir dannet ved følgende reaksjon.

15



I den trinnvise prosessen når klordioksidgassen en lignininneholdende kolonne i bunnen av kolonnen via en porselensplate, og vandrer oppover og reagerer med den 25% faste stoff ligninløsning. I en kontinuerlig prosess er den lignininneholdende kolonnen en pakket kontaktkolonne, og ligninløsningen kommer inn i kolonnen i toppen og går nedover mens klordioksidgassen kommer inn i kolonnen i bunnen og går oppover. Det avfargete ligninproduktet strømmer ut av bunnen i kolonnen.

Mengde klordioksid som har reagert med lignin kan bestemmes av en totrinnsprosess. Først gir blindprøveeksperiment informasjon om mengde klordioksid som dannes over en gitt tid, ved å bruke en standard strømningshastighet av klogass. Mengden samlet i flere kolber er bestemt ved kjente titreringsmetoder. I andre trinnet blir lignin bleket under identiske betingelser som ved blindprøven. Den totale mengde klordioksid som dannes i løpet av tiden nødvendig for tilstrekkelig bleking av lignin blir dermed målt. Dette skulle samsvare med fra 0.1 til 8 mol pr. 1000 gram lignin, fortrinnsvis 1 til 3

mol, og helst 2.2 mol. På grunnlag av løselighets-  
betraktninger, blir pH i løpet av oksidasjonen først holdt  
over pH=11, hvorefter pH gradvis tillates å avta idet  
karbonsylgruppene dannes, idet lignin i løsning holdes på  
5 de lavere pH-nivåene. Løseligheten, ved bleking, er svært  
god for de fleste vanlige fargestoff-relaterte anvendelser.

Også ved 25% faststoffskonsentrasjon kan full-  
stendige løsninger ved pH-verdier så lave som 5.5 oppnås.  
Lignin kan også renses om nødvendig for bruk i saltfølsomme  
10 anvendelser (trykking, for eksempel) ved å senke pH-verdien  
videre til omtrent 2.5 hvor lignin felles fullstendig ut.  
Etter varmekoagulering, filtrering og et vannvaskingstrinn,  
blir produktet så tørket eller gjenoppløst med generelle  
hydroksider, så som natrium, ammonium eller et amin for  
15 dannelse av deres respektive salter og så tørket. Opp-  
finnelsen blir så ytterligere beskrevet i de følgende  
eksempler.

#### Eksempel 1

20 Som et eksempel på framgangsmåten i samsvar med  
oppfinnelsen for avfarging av ikke-sulfonert lignin,  
reagerte en alkalisk grøt (32.85% faste stoffer) av  
kraft-furulignin (Westvaco Corporation's INDULIN AT) med  
1.8 mol formaldehyd pr. 1000 gram lignin i tre timer ved  
25 70°C og pH 11. Det metyloerte lignin reagerte så med fem  
mol propylenoksid ved 25°C ved først å tilsette 2 mol  
propylenoksid og la reaksjonen gå over natten, tilsette 2  
nye mol neste morgen og tilsette det femte mol propylen-  
oksid om ettermiddagen. Reaksjonen med propylenoksid ga  
30 blokkering av 91.8% av fenolfunksjonene. Det blokkerte  
metyloerte lignin lot så reagere med 0.25 mol dietyl-  
sulfat, noe som resulterte i blokkering av 93.7% av fenol-  
funksjonene. Det blokkerte ligninproduktet ble bleket med  
klordioksid i samsvar med spesifikasjonene, inntil den  
35 svake fargen av lignin var konstant i pH-området fra 7-10.  
Det svakfargete lignin ble utfelt (ved reduksjon av pH til  
2), sentrifugert, vasket og varmetørket.

Eksempel 2

I dette eksempelet blir det ikke-sulfonerte lignin kryssbundet med to mol formaldehyd fulgt av blokkering med fem mol propylenoksid og et mol dietylsulfat, fulgt av  
5 bleking med klordioksid.

Fire hundre (400) gram kraft-furulignin-grøt (29.7% faststoff, 2.2% askeinnhold), inneholdende 116.2 gram lignin, ble hevet til pH=11 med 50 % natriumhydroksid-løsning, og etter at temperaturen ble  
10 hevet til 95°C, ble 2 mol formaldehyd tilført. Reaksjonen gikk i 2 timer ved 95°C.

Etter at blandingen ble avkjølt til romtemperatur, ble 5 mol propylenoksid tilsatt og reaksjonen fortsatte natten over. Reaksjonensproduktet var 72% blokkert. Der-  
15 etter ble 1 mol dietylsulfat tilført, og reaksjonen fortsatte ved 25% i to dager til. Det kryssbundete lignin hadde nå 97% av fenolfunksjonene blokkert.

Bleking ble utført med klordioksid, og ved utfelling ble 70% utbytte av svakt farget lignin oppnådd.  
20

Eksempel 3:

I den følgende ikke-sulfonert lignin farge-reduksjon-reaksjonssekvensen, ble det tatt prøver ved forskjellige trinn for å bestemme blokkeringseffektiviteten.  
25 Kraft-furulignin-grøt i en mengde av 3029 gram (31% faststoff, 1.2% aske) ble fortynnet til 30% faststoff, og 2.8 mol formaldehyd ble tilsatt (210.6 gram HCHO-løsning). pH-verdien ble justert til 11 og temperaturen ble hevet til 65°C og holdt der i 2 timer. Prøve nr. 1 ble tatt og  
30 blokkeringsverdien (B.V) for det ublokkerte, metyloerte lignin ble bestemt ved beregning av effektiviteten av trinnvise blokkeringsreaksjoner. Temperaturen ble hevet til 95°C for å gjøre kryssbindingen effektiv, og prøve nr. 2 ble tatt. Prøve nr. 3 og 4 ble også tatt etter henholdsvis  
35 15 og 30 minutter av reaksjonstiden ved 95°C. Alle prøvene ble trinnvis blokkert med propylenoksid (P.O.) ved 25°C over natten og med 0.5 mol dietylsulfat (DES) ved 25°C den neste dagen. Blokkeringseffektiviteten er vist i tabell I.

Tabell I

prøve nr.	B.V.	Blokkert %
5		
1.	24.5	
+ 5 M P.O.	3.18	87
+ 0.5M DES	1.01	96
2.+ 5 M P.O.	3.14	87
10 + 0.5M DES	1.40	94
3.+ 5 M P.O.	3.11	87
+ 0.5M DES	1.23	95
4.+ 5 M P.O.	0.84	97
+ 0.5M DES	0.84	97
15		

Eksempel 4

Tabell II, nedenfor, viser en sammenlikning av egenskapene av det svakt fargete ikke-sulfonerte lignin framstilt ved framgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen og kommersielt sulfonert lignin brukt som dispergenter for fargestoff og trykksverte. Det svakt fargete ikke-sulfonerte lignin framviser sammenliknbare eller forbedrete egenskaper ved hver anvendelse.

164838

12

Tabell II

Produkt	REAX <sup>®</sup> 85	REAX <sup>®</sup> 83	svakt farget ikke-sulfonert lignin
Grad av sulf.	1.0	1.7	0
Viskositet, pH 7, 25°C	175 cps (s.*25%)	5520cps(s.*39%)	1775 cps (s.*36%)**
Løsning pH 5% fast stoff	10.0	10.0	4.0
Konduktans, pH 7 5% fast stoff	9200 m mhos	12400 m mhos	3600 m mhos
Farging - lys refl.sjonsfaktor pH 4 lignin:nylon forhold 1:1	50%	66%	80%
Varmestabilitet stabilitet pH 5			
blå 333	31.5 mg	82.8 mg	9.9 mg
rød 1	5.0 mg	9.4 mg	9.1 mg
blå 118	2.9 mg	5.1 mg	9.3 mg
gul 88	2.7 mg	4.6 mg	4.9 mg
Trykke gel vis pH 7 8g lignin: 30 g gel	1500 cps	1000 cps	12,200 cps

® Registrert varemerke, Westvaco Corporation

\* % faststoff i løsning

\*\* pH 8

**Patentkrav**

Framgangsmåte for avfarging av ikke-sulfonerte lignin-dispergeringsmidler fra kraft- og sulfittcellulose-  
5 prosesser.

k a r a k t e r i s e r t ved:

(a) reagere lignin med fra 0.1 til 5.0 mol formaldehyd per 1000 gram lignin,

(b) blokkere minst 80% av ligninets fenolgrupper  
10 med blokkeringsmidler slik som etylenoksid, propylenoksid, dimetylsulfat og/eller dietylsulfat, og

(c) oksidere det blokkerte ligninet med fra 0.1 til 8 mol klordioksid per 1000 gram lignin, hvorved pH-verdien under oksidasjonen i begynnelsen holdes over 11.