

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 750282 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **750282**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08H 5/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.01.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.01.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.08.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • RAUMA-REPOLA OY, TOWN UNKNOWN, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Lindberg, J. Johan, Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Turunen, Johannes, Rauma, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 • Hortling, Bo, Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Ruska & Co Oy, Runeberginkatu 5, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Ligniinistä valmistettu polymeeri ja sen valmistusmenetelmä

Av lignin framställd polymer och förfarande för dess framställning

Rauma-Repola Oy
Helsinki
Osoite: Rauman Tehtaat, Rauma

Ligniinistä valmistettu polymeeri ja sen valmistusmenetelmä
Av lignin framställd polymer och förfarande för dess framställning

Lisäys patenttiin no 50933 (patenttihakemukseen no 518/74)

Tämä keksintö koskee patentin no 50933 (patenttihakemuksen no 518/74) mukaisen polymeerin ja sen valmistusmenetelmän lisäsovellutuksia.

Pääpatentin mukaiselle polymeerille on pääasiassa tunnusomaista se, että se on amorfinen, veteen ja tavanomaisiin orgaanisiin liuottimiin käytännöllisesti katsoen liukenematon, sisältää tioetterisidoksia ja mahdollisesti niistä hapettamalla ja/tai hapettumalla syntyneitä sulfoksidi ja/tai sulfoniryhmiä sekä mahdollisesti hiili-hiilisidoksia aromaattisten renkaiden ja/tai sivuketjujen välillä sekä mahdollisesti ligniinille tyypillisiä muita sidoksia ja sen lämpöstaabiilisuus on vähintään 200°C, ja että se on saatu ligniinistä, joka on liuennettua tai liuentamatonta, kloorattua tai klooraamatonta, puhdistettua tai joka sisältää sellun jäteliuoksen muita komponentteja, kuumentamalla 160 - 350 °C:ssa sopivimmin pääasiassa typpi- ja/tai vesihöyryatmosfäärissä polymeerin muodostamiseen riittävä aika rikin ja/tai epäorgaanisen tai orgaanisen rikkiyhdisteen kanssa, jolloin reaktioseokseen on haluttaessa lisätty ligniinin aromaattisia renkaita sisältäviä hajoamistuotteita tai vastaavanlaisia synteettisiä yhdisteitä, joissa on sopiva aktivoiva substituentti.

Pääpatentin mukaiselle polymeerin valmistusmenetelmälle on pääasiassa tunnusomaista se, että ligniiniä, joka on liuennettua tai liuentamatonta, kloorattua

tai klooraamatonta, puhdistettua tai sellun jäteliuoksen muita komponentteja sisältävää, kuumennetaan rikin tai orgaanisen tai epäorgaanisen rikkiyhdisteen kanssa paineessa tai ilman painetta sopivimmin pääasiassa typpi- ja/tai vesihöyryatmosfäärissä liuottimen kanssa tai ilman liuotinta noin 160-350°C lämpötilassa polymeerin muodostumiseen riittävä aika, jolloin ligniinin fenyylipropaniyyksikköjen tai niiden muuttumistuotteiden aromaattisten renkaiden vetyatomit korvautuvat kokonaan tai osittain tioetterisidoksilla, ja että reaktioseokseen mahdollisesti lisätään katalysaattoreita ja ligniinin aromaattisia renkaita sisältäviä hajoamistuotteita tai vastaavalaisia synteettisiä yhdisteitä, joissa on sopiva aktivoiva substituentti, ja että syntyneen polymeerin tioetterisidokset haluttaessa hapetetaan tunnetuilla tavoilla kokonaan tai osittain sulfoksidi- ja/tai sulfoniryhmiksi, ja että polymeeristä mahdollisesti poistetaan reagoimaton rikki ja/tai rikkiyhdisteet sekä muut haitalliset yhdisteet sinänsä tunnetulla tavalla.

On todettu, että jalostettavana ligniininä voidaan käyttää myös esim. tioglykoolihappoligniiniä tai vastaavaa rikkipitoista ligniiniä.

Ligniiniin lisättävänä rikkiyhdisteenä voidaan käyttää jotain epäorgaanista rikkiyhdistettä, esim. H_2S , $(NH_4)_2S$, alkali- tai maa-alkalisulfidia tai niiden seosta. Orgaanisia rikkiyhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat esim. synteettinen tai ligniiniä hajottamalla saatu alifaattinen tai aromaattinen merkaptani, sulfidi tai disulfidi ja/tai näiden seos sisältäen sopivimmin korkeintaan kolme aromaattista rengasta tai vastaavan määrän hiiliatomeja alifaattisessa yhdisteessä.

Kuumennettaessa seosta, syntyneet kaasumaiset tuotteet voidaan laskea osittain tai kokonaan pois tai niitä voidaan kierrättää reaktioseoksen läpi.

Ligniinin ohella reaktioseokseen voidaan lisätä ligniinin purkautumistuotteita tai vastaavia synteettisiä yhdisteitä, joissa on aktivoivana substituenttina induktiivisen efektin omaavia ryhmiä kuten hydroksyyli-, metoksyyli- ja tioetteriryhmiä.

Reagoimaton rikki ja/tai rikkiyhdisteet sekä muut haitalliset yhdisteet voidaan poistaa tuotteesta esimerkiksi hapottamalla tai pesemällä orgaanisella liuottimella ja/tai vedellä.

Seuraavassa on esitetty esimerkki keksinnön soveltamisesta.

Esimerkki

0,38 g tioglykolihiappoligniiniä ja 0,18 g rikkiä sekoitettiin ja sijoitettiin suljettuun lasiampulliin typpi-atmosfäärissä. Reaktioseoksen annettiin reagoida 20 tuntia 242 °C:ssa.

Veteen liukenematonta tuotetta oli 0,22 g ja tästä tolueniin liukenematonta tuotetta 0,21 g (I). (I) liuotettiin huoneenlämpötilassa DMSO:iin, liuenut aine saostettiin 0,5 M HCl:lla ja pestiin vedellä, tummaa kuivaa tuotetta (II) oli 0,12 g. Näin saatu tuote (II) sisälsi 16,4 % rikkiä ja sen terminen stabiilisuus ilmenee taulukosta 1.

DMSO:iin liukenematonta tuotetta (III) oli 0,07 g ja sen terminen stabiilisuus heikempi kuin (II):n (vrt. taulukko 1).

Taulukko 1

Lämpötila	Painojäännös %:ssa eri lämpötiloissa ¹⁾		
	Tioglykolihiappoligniini	II	III
200°C	96,8	98,7	96,3
250	90,3	97,4	94,0
300	67,6	94,4	90,1
350	58,6	90,3	80,1
400	49,6	81,5	67,2
450	37,5	62,8	37,3
500	16,7	18,2	5,7

1) Terminen stabiilisuus määrettiin ilmassa ja lämpötilan nousunopeus oli 10°C/min.

L2

Patenttivaatimukset

1. Patentin no 50933 (patenttihakemuksen no 518/74) mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että epäorgaaninen rikkiyhdiste on $H_2S, (NH_4)_2S$, alkali- tai maa-alkalisulfidi ja/tai niiden seos.
2. Patentin no 50933 (patenttihakemuksen no 518/74) mukainen polymeeri, tunnettu siitä, että orgaaninen rikkiyhdiste on synteettinen tai ligniiniä hajottamalla saatu alifaattinen tai aromaattinen merkaptani, sulfidi tai disulfidi ja/tai niiden seos sisältäen sopivimmin korkeintaan kolme aromaattista rengasta tai vastaavan määrän hiiliatomeja alifaattisessa yhdisteessä.
3. Patentin no 50933 (patenttihakemuksen no 518/74) mukainen menetelmä, tunnettu, siitä, että ligniinin ohella lisätään reaktioseokseen polymeerin ominaisuuksien modifioimiseksi yhdestä sopivimmin kolmeen aromaattista rengasta sisältäviä ligniinin purkautumistuotteita tai vastaavia synteettisiä yhdisteitä, joissa on aktivoivina substituentteina induktiivisen efektin omaavia ryhmiä kuten hydroksyyli-, metoksyyli- ja tioeetteriryhmiä.

737282

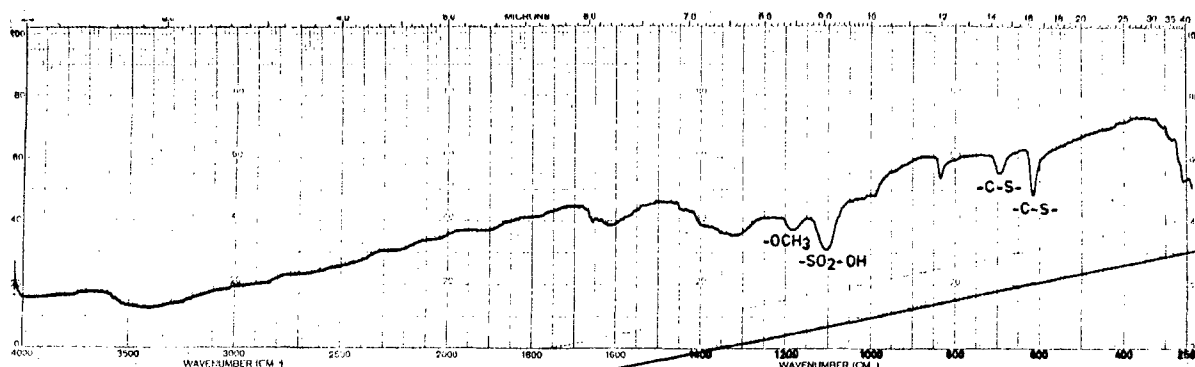


Fig. 1

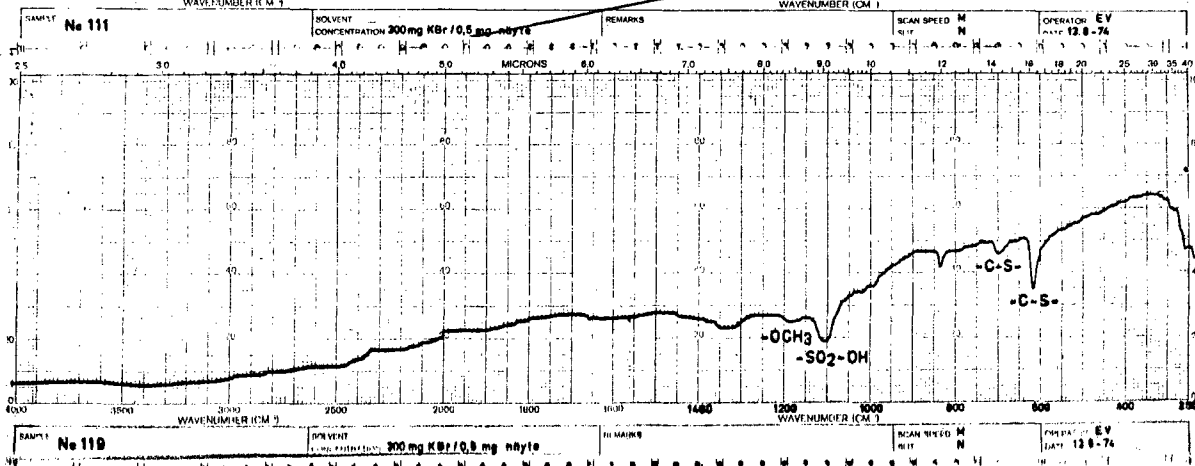
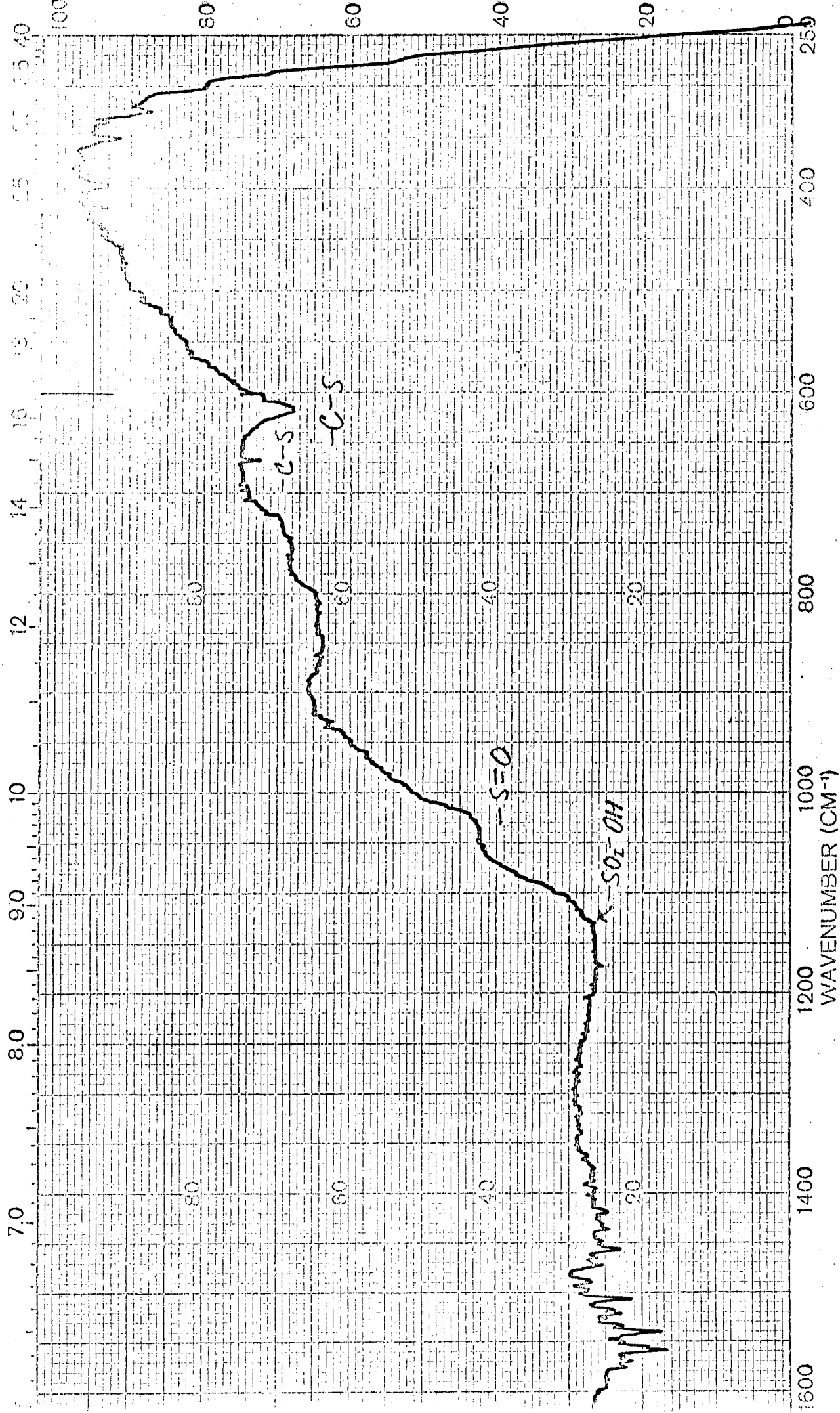


Fig. 2



REMARKS

129 hapettanaton

Fig. 3

SCAN SPEED *M*

SUIT

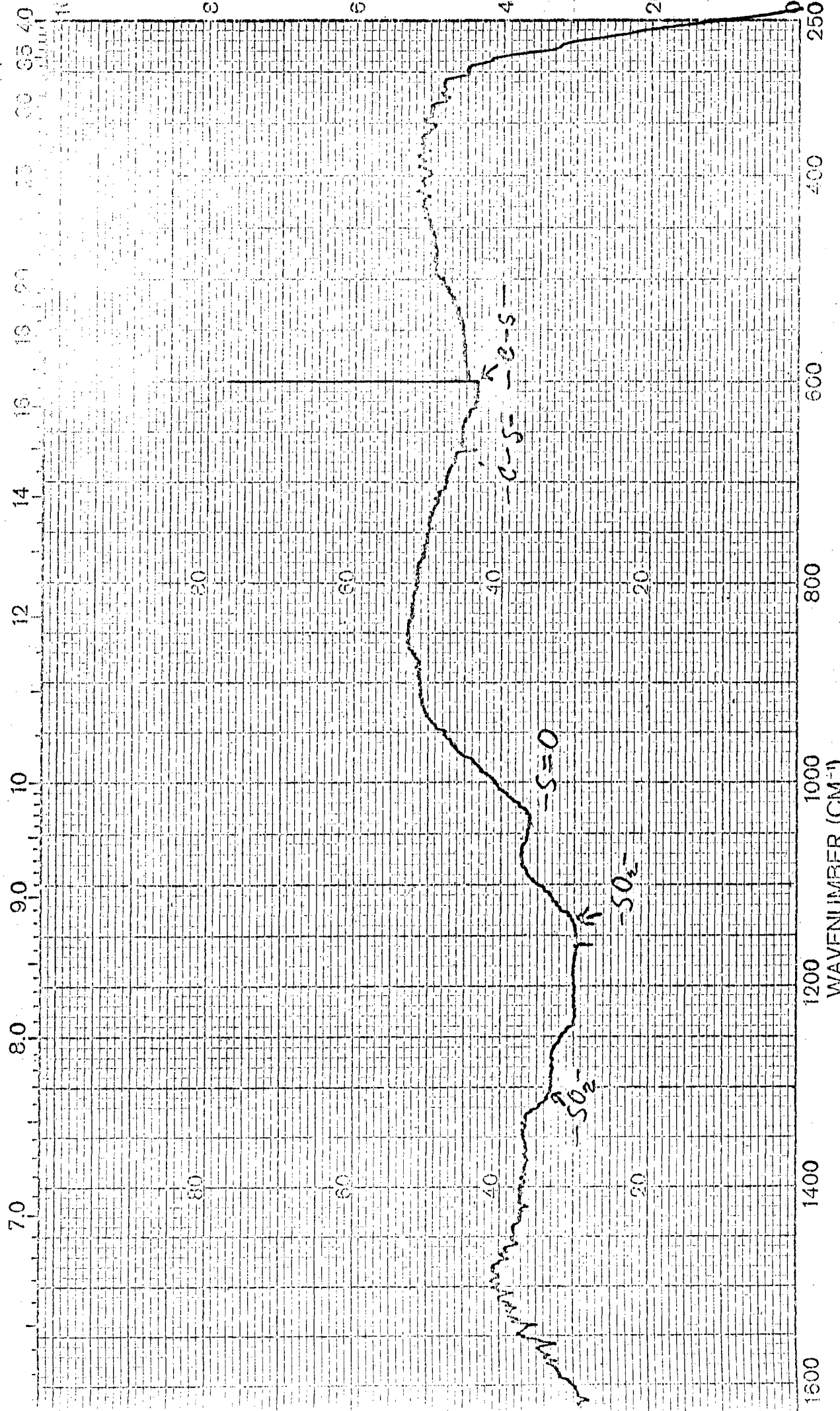
OPERATOR

DATE

PERKIN-ELMER

PART NO. 457 - 5001

REF. No.



REMARKS	SCAN SPEED	OPERATOR
	SLIT	DATE
129 hapetetty keittämällä 1/2 tuntia 30% H ₂ O ₂ :ssä		REF. No.

Fig. 4

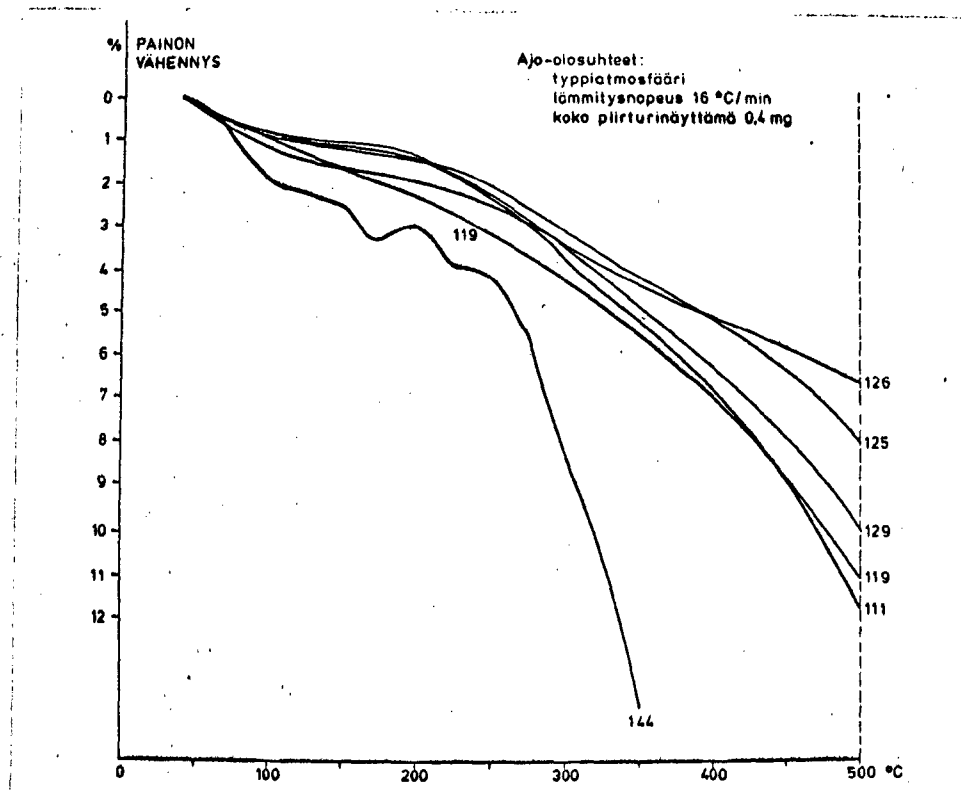


Fig. 5