



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210701

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 01 77
(21) (PV 189-77)

(51) Int. Cl.³
C 08 B 16/00

(40) _____
(45) Vydáno 15 08 83

(75)
Autor vynálezu

ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, MUSIL VÁCLAV, MLEJNEK JAROMÍR,
ÚSTÍ nad Labem, PEŠKA JÁN ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby sférických celulóзовých částíček

1

Vynález se týká způsobu výroby sférických celulóзовých částíček.

Předmětný vynález navazuje na způsob přípravy perlové celulózy podle čs. autorského osvědčení č. 172 640, kde je popsána příprava perlové celulózy zahříváním suspenze viskózy v kapalinách s vodou nemísitelných na zvýšenou teplotu 30 až 100 °C. Za těchto podmínek dojde k sol-gel přechodu a původně kapalná viskóza se v disperzi změní v gelový produkt složený ze sférických částic.

Podle dalších postupů popisovaných ve zmíněném autorském osvědčení je možné pokračovat v regeneraci celulózy, aniž by došlo k nežádoucí deformaci sférického tvaru jednotlivých částíček. Ukazuje se zvláště na možnost použití kyselé regenerace vedoucí rychle k rozkladu xanthogenanových skupin a zpětnému získání celulózy.

Postup podle čs. autorského osvědčení č. 172 640 přesvědčivě dokládá užitečnost nového postupu k přípravě perlové celulózy, založeného na solidifikaci disperze ve stacionárních hydrodynamických podmínkách tepelně vyvolaným sol-gel přechodem, má však také některé nevýhody, zvláště pokud se týká podmínek doporučených pro regeneraci celulózy.

I když je z popisu a předmětu citovaného autorského osvědčení zřejmé, že regenerace tepelně solidifikovaného perlového produktu není specifickým prvkem vynálezu, a tím se nevyklučuje použití různých regeneračních lázní k dosažení podobného konečného výsledku, přesto se klade zvláštní důraz na kyselou regeneraci. Kyselé regenerační lázně pracují sice rychle, ale jejich nevýhodou je vznik nepříjemně zapáchajících plyných reakčních zplodin, jako sirouhlíku a sirovodíku.

Kyselé prostředí při regeneraci způsobuje rychlé štěpení xanthogenanových skupin, tj. náhlou změnu polyelektrolytu v neutrální hydrofilní polymer. Celulóza s xanthogenanovými skupinami ve formě disociované sodné soli se chová jako aniontový polyelektrolyt. V původní kapalně viskóze obsahuje celulóza tak vysoký počet dosociovaných xanthogenanových skupin, že je ve vodném prostředí rozpustná.

Tepelným sol-gel přechodem dochází ke snížení obsahu disociovaných skupin, což se projevuje poklesem rozpustnosti a vznikem omezeně botnajícího gelového systému. Nicméně zbývající disociované skupiny udržují vysoký stupeň nabotnění solidifikovaných částic ve vodě, která je obsažena již v původní viskóze. Kyselé regenerační lázně způsobují rychlou likvidaci aniontových skupin náhlé snížení botnacích tlaků v xanthogenanových ionexových strukturách solidifikovaného perlového produktu.

Porézní struktury, které jsou významné pro využití perlové celulózy, vznikají jako výsledek výše popisovaných změn a zřejmě za nerovnovážných podmínek s ohledem na možné časem podmíněné změny v prostorovém uspořádání individuálních polysacharidických řetězců.

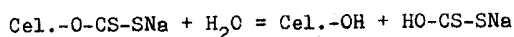
Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby sférických celulózových částic podle čs. autorského osvědčení č. 172 640 dispergací viskózy v kapalině s vodou nemísitelné a koagulací zahříváním na zvýšenou teplotu 30 až 100 °C, vyznačený tím, že koagulací vzniklé gelové částice ve sférické formě se přivedou ve styk s nadbytečnou vodou za teploty 5 až 100 °C, za průtokových podmínek nebo za statických podmínek postupnými výměnami vodné fáze, až dojde k odstranění vodorozpustných složek.

Dalším význakem vynálezu je, že se koagulací vzniklé částice umístí na filtru a promývají se kontinuálně vodou o teplotě 5 až 100 °C, s výhodou 70 až 100 °C, až do vyprání všech vodorozpustných složek.

Podle předmětného vynálezu se provádí regenerace celulózy z perlového produktu způsobem, který odstraňuje výše zmíněné nevýhody.

Podobně jako čs. autorském osvědčení č. 172 640 se perlový produkt připraví solidifikací disperze viskózy v kapalině s vodou nemísitelné využitím tepelného sol-gel přechodu. Zbývající xanthogenanové skupiny v gelových částicích se však neodstraňují kyselým štěpením, které je provázeno rychlými chemickými reakcemi a vznikem sodné soli příslušné kyseliny, sirovodíku, sirouhlíku, kysličníku siřičitého, kysličníku uhličitého příp. dalších sloučenin typických pro kyselý rozklad.

Podle nového postupu se k likvidaci xanthogenanových skupin využívá jejich polymeranalogická hydrolýza, kterou je možno kineticky lépe ovládat než kyselé štěpení a která neposkytuje nepříjemně zapáchající plynné reakční zplodiny. Hydrolýza xanthogenu celulózy se popisuje hlavní rovnicí



která je podle pH regenerační lázně provázena hydrolýzou sodných solí xanthogenu, příp. sulfothiouhličitanu a dalšími vedlejšími reakcemi. Hydrolýza xanthogenanových skupin se provádí v alkalickém až neutrálním prostředí a za těchto podmínek ani vedlejší reakce neposkytují zapáchající plynné zplodiny.

Hydrolytické štěpení xanthogenu celulózy v perlovém produktu závisí na iontovém složení botnací kapaliny v gelové fázi, resp. jeho změnách, na teplotě a čase. Postupné snižování koncentrace hydroxidu sodného a vodorozpustných hydrolytických složek způsobuje pokračování polymeranalogické hydrolýzy. Zvýšení teploty obecně urychluje hydrolytické děje. Naopak snížením teploty nebo uvedením vhodných elektrolytů se hydrolytický rozklad zpomaluje.

Je známo např., že zinečnaté soli dávají poměrně stálé xanthogenany zinečnaté. Přebytek hydroxidu sodného v gelové fázi zamezuje vznik velmi nestálé xanthogenové kyseliny potlačením hydrolýzy sodné soli, a tím zpomaluje regeneraci celulózy.

Způsobem podle vynálezu je možno s výhodou dosáhnout úplné regenerace celulózy pouhým postupným zvyšováním koncentrace vody v gelové botnací kapalině solidifikovaného perlového produktu a soustavným odváděním ostatních vodorozpustných složek z gelové fáze. Použije-li se horká voda, např. 80 až 100 °C, je možno pouhým promýváním trvajícím nejvýše desítky minut získat regenerovanou celulózu v perlové formě, s vysokou porézností, obsahující 80 až 90 % vody.

Významný technický účinek nového vynálezu spočívá v tom, že podle navrhovaného způsobu regenerace je možno značně zjednodušit výrobu celulózy v perlové formě, která je předmětem v popisu vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 172 640. Podle nových regeneračních postupů se získá i vysoce porézní sférická celulóza jednodušším postupem a technologicky výhodnějším, s menšími materiálovými náklady a za vyloučení úniku reakčních zplodin, které by ohrožovaly zdraví pracovníků, zvláště sirovodíku, sirouhlíku a kysličníku siřičitého.

V dalším je vynález objasněn, nikoliv však omezen, několika příklady provedení.

P ř í k l a d 1

500 ml technické viskózy bylo dispergováno v 1 500 ml motorové nafty v 3 l reaktoru, mícháním kotvovým míchadlem při 260 ot/min. Vzniklá suspenze byla zahřívána 30 minut na 90 °C, tak jak je to popsáno v popisu vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 172 640. Zbotnalý gel byl oddělen odsátím a promýván na filtru vroucí vodou tak dlouho, až byly odstraněny všechny barevné sloučeniny a promývací voda byla zcela neutrální. Obsah síry, vztažený na sušinu, nebyl v produktu větší než 0,2 %.

P ř í k l a d 2

Disperze 500 ml viskózy v 1 500 ml chlorbenzenu získaná při 750 ot/min byla zpracována jako v příkladu 1. Po 30 minutách zahřívání na 90 °C byla do kotle přidána horká voda, kapalina odsáta ponornou nučí, načež bylo přidávání horké vody a odsávání opakováno tak dlouho, až promývací kapalina nebyla zbarvená a měla stejné pH jako použitá voda. Obsah síry nebyl větší než 0,2 % v sušině.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby sférických celulózových částic dispergací viskózy v kapalině s vodou nemísitelné a koagulací zahříváním na zvýšenou teplotu 30 až 100 °C, vyznačený tím, že koagulací vzniklé gelové částice ve sférické formě se přivedou ve styk s nadbytečnou vodou za teploty 5 až 100 °C, za průtokových podmínek nebo za statických podmínek postupnými výměnami vodné fáze, až dojde k odstranění vodorozpustných složek.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že se koagulací vzniklé částice umístí na filtru a promývají se kontinuálně vodou o teplotě 5 až 100 °C, s výhodou 70 až 100 °C, až do vyprání všech vodorozpustných složek.