



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233502

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 30 07 80
(21) (PV 5332-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 B 1/00

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

LOTH FRITZ dr., DAUTZENBERG HORST dr., TELTOW, (NDR),
ŠTAMBERG JIRÍ ing. CSc., PEŠKA JAN ing. CSc., PRAHA (ČSSR),
BERTRAM DIETER dr., LETTAU HERBERT dr., LIPSKO (NDR)

(54) Způsob výroby suchých porézních celulózových tvarovaných výrobků

Vynález se týká způsobu výroby suchých porézních celulózových tvarovaných objektů působením organických rozpouštědel na mokré celulózové tvarované objekty a následným sušením produktů zvlhčených rozpouštědlem.

Úkol a cíl vynálezu spočívají ve snížení technických a ekonomických nákladů na odstranění vody pomocí organických rozpouštědel při současném zachování porozity celulózových tvarovaných objektů. Podle vynálezu se toho dosáhne tím, že se na mokré celulózové objekty působí jen jediným, s vodou neomezeně nebo omezeně mísitelným organickým rozpouštědlem, které je však schopno přijmout nejméně 5 % vody nebo směsi, skládající se z organického rozpouštědla s vodou mísitelného a z organického rozpouštědla s vodou nemísitelného, která je však schopna přijmout nejméně 5 % vody, v 2 až 200násobném množství vztaženém na objem mokrých celulózových objektů, při teplotách od laboratorní do bodu varu rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel.

Vynález se týká způsobu přípravy suchých porézních celulózových tvarovaných objektů - jako vláken, fólií, granulí, částic, perel apod. - sušením, tj. odstraněním vody z vlhkých porézních celulózových objektů. Produkty vysušené podle tohoto způsobu mohou být použity jako sorpční materiály nebo nosiče v chemickém, farmaceutickém a kosmetickém průmyslu nebo v biochemii a v analytice.

Přímé sušení porézních celulózových produktů ze stavu, ve kterém jsou zvlhčeny vodou, vede v důsledku většího či menšího zhroucení póru k v podstatě neporézním produktům. Také při odstranění vody azeotropickou destilací s benzenem, xylenem nebo chloridem uhlíčitým se původní porozita nezachová. Jestliže se však suší po odstranění vody postupnou záměnou rozpouštědel o postupně klasající polaritě, pak se do značné míry zhroucení pórů zabrání.

Výměna rozpouštědel je však velmi nepříhodná a časově náročná. Kromě toho vyžaduje tento způsob sušení velké náklady na oddělení a regeneraci rozpouštědel. Další známá možnost sušení při zachování pórů je sušení metodou tzv. kritického bodu (Critical Point Drying). Také zde je nutná několikastupňová výměna rozpouštědel. Podstatnou nevýhodou je přitom také nutnost použití zvýšených tlaků.

Za určitých podmínek (např. prudkým ochlazením kapalným dusíkem a sublimací vody za velmi nízkých teplot) je možno do značné míry zachovat póry při sušení mrazovou sublimací. K tomu potřebná chladicí technika je však velmi nákladná.

Účelem vynálezu je vypracování jednoduchého a v technickém měřítku proveditelného způsobu přípravy suchých porézních celulózových tvarovaných objektů, který vyžaduje ve srovnání se známými laboratorními postupy jen malé technické a ekonomické náklady.

Úkolem vynálezu bylo vypracovat způsob přípravy suchých celulózových tvarovaných objektů, zachovávající do značné míry porozitu ve vodou zvlhčeném stavu, pomocí výměny rozpouštědel, který využívá jako vodu vyměňující kapalinu jediného rozpouštědla nebo jediné směsi rozpouštědel a poskytuje produkt s vysokou a definovaně nastavitelnou porozitou.

Bylo zjištěno, že k zachování porozity celulózových tvarovaných objektů při sušení není nutno provádět výměnu řadou organických rozpouštědel s postupně klesající polaritou, nýbrž že je možno splnit úkol vynálezu tím, že se nechá přes celulózové objekty proudit rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel, které dostatečně odnímají vodu, v dostatečném množství, případně s vysoušením v uzavřeném okruhu. Rovněž se ukázalo, že je možno odstranit vodu ze systému při zachování porozity také destilačně, použije-li se vhodných kapalin omezeně s vodou mísitelných, které však přijímají více než 5 % vody: totiž vhodných rozpouštědel nebo rozpouštědlových směsí složených z rozpouštědla s vodou neomezeně mísitelného a rozpouštědla s vodou nemísitelného. V obou případech se voda odstraní z pórů celulózových tvarovaných objektů a nahradí se organickým rozpouštědlem nebo rozpouštědlovou směsí, které při svém následném odstraňování zabrání zhroucení pórů. Vhodnou volbou rozpouštědel a způsobů provedení je možno v širokém rozmezí měnit míru zachování pórů, a tím nastavit definovanou porozitu konečného produktu.

Při způsobu podle vynálezu se mokrá celulózový produkt přicházející z výroby s výhodou předem zbaví hlavního množství vody, např. odstředěním, odsátím a nebo také jedno nebo několikanásobným promytím, pokaždé asi stejným objemem organického rozpouštědla s vodou neomezeně nebo omezeně mísitelného nebo směsí organického rozpouštědla s vodou mísitelného a nemísitelného.

Při jednom způsobu provedení se takto předem upravené celulózy objekty umístí např. do vhodné výměnné kolony apod. a nechá se přes ně proudit organické rozpouštědlo s vodou neomezeně nebo omezeně mísitelné nebo směs rozpouštědla s vodou mísitelného a nemísitelného při laboratorní teplotě nebo při teplotách nižších bodu varu rozpouštědla. Přitom je třeba volit složení rozpouštědlové směsi tak, aby voda zadržovaná v celulóзовých objektech nezpůsobila oddělování fází. Použité rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel, v množství 2 až 200násobku objemu celulóзовých objektů, je možno případně kolonou protlačovat nebo prosávat.

Vodou obohacené rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel je možno zbavit vody destilací a nebo také sorpcí, např. na vhodných molekulárních sítích, a znovu přivést do kolony s celulózou. Po úplné záměně vody organickým rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel se tyto z celulóзовých objektů odstraní, např. odpařením za normálního tlaku nebo ve vakuu při bodu varu nebo vytěsněním proudem inertního plynu jako vzduchu nebo přehřáté páry.

Podle jiného způsobu provedení se celulózy objekty, z nichž bylo s výhodou odstraněno hlavní množství zadržované vody, převedou do vhodné destilační nádoby, jako např. kotle s míchadlem, bubnové sušárny nebo baňky rotační odparky. Pak se přidá s vodou částečně mísitelné organické rozpouštědlo nebo směs organického rozpouštědla s vodou mísitelného a nemísitelného v množství 2 až 200násobku objemu mokrých celulóзовých objektů a voda zbylá v celulóзовých objektech se odstraní ze systému celulóza/rozpouštědlo destilačně. Při použití rozpouštědlové směsi je třeba volit množství obou komponent, tak aby voda zadržovaná v celulóзовých objektech nezpůsobovala během destilace oddělování fází. Přitom z destilátu, po oddělení fází, se s výhodou fáze s vodou nemísitelná vrací k celulóзовým objektům zvlhčeným rozpouštědlem a konečné sušení se provede až tehdy, když i rozpouštědlo mísitelné s vodou je z větší části z celulóзовých objektů odstraněno. Odpaření zbylého rozpouštědla se provede opět ve vakuu nebo při normálním tlaku.

Jako s vodou mísitelná organická rozpouštědla se používají alkoholy s jedním až třemi atomy uhlíku, přednostně ethanol nebo 2-propanol, případně ketony, přednostně aceton, jakožto s vodou částečně mísitelná organická rozpouštědla přednostně 1-butanol, 2-butanol nebo 2-butanon a jako s vodou nemísitelná organická rozpouštědla aromatické uhlovodíky nebo jejich deriváty, přednostně benzen, toluen, xylen nebo chlórbenzen nebo cykloalifatické uhlovodíky, přednostně cyklohexan nebo methylcyklohexan.

Způsob podle vynálezu je dále blíže objasněn v příkladech provedení.

Příklad 1

Mokrý sférické celulózy částice o středním průměru 450 μm byly nejprve zbaveny hlavního množství zadržované vody odsátím a dvojnásobným promytím pokaždé takovým množstvím acetonu, které odpovídá objemu mokré celulózy. 20 g takto předem upraveného produktu bylo dáno do výměnné kolony a při laboratorní teplotě dalším acetonem, který se na celulózy částice kontinuálně přikapával. Vodou obohacené rozpouštědlo pak protékalo druhou kolonou naplněnou molekulovým sítím (10 g). V této koloně byl aceton zbaven vody a znovu přiveden na celulózy materiál. Přečerpávání acetonu trvalo 2 hodiny, což odpovídá asi 3 l protékajícího acetonu. Nakonec byl z nyní prakticky bezvodých celulóзовých částic zadržovaný aceton odsát a jeho zbytek odstraněn odpařením ve vakuu. Měřítkem porozity byla zadrž. vody (určená centrifugační metodou) 1,9 ml/g. Produkt, který byl promýván stejným množstvím acetonu, ale bez sušení, měl zadrž. vody 1,1 ml/g. Tato hodnota odpovídá přibližně produktu sušeného přímo z vody.

P ř í k l a d 2

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, v množství 20 g, byly převedeny do extrační patrony Soxhletova přístroje. Pod extrakční nádobu byl umístěn další Soxhletův extraktor, jehož patrona byla naplněna 10 g molekulového síta. Do destilační baňky bylo předloženo 500 ml acetonu, který byl odpařován a kondenzován tak, aby kapal na částice celulózy. Aceton protékal celulózou a přitom se obohacoval vodou, pak protékal molekulovým sítem, kde byl vysušen a vrátil se do destilační baňky. Po pětinasobném odtažení acetonu v soxhletu byly celulózové částice odsáty a zbylý aceton odstraněn odpařením ve vakuu. Takto získaný produkt vykazuje zádrž vody 2,0 ml/g.

P ř í k l a d 3

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody odsátím na fritě byly v množství 20 g zbaveny vody a vysušeny analogicky jako v příkladu 2 pomocí 2-propanolu. Zádrž vody suchých celulózových částic byla 3,2 ml/g.

P ř í k l a d 4

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití denaturovaného 96% ethanolu jako promývací kapaliny, byly v množství 20 g zbaveny vody a vysušeny analogicky jako v příkladu 2 pomocí denaturovaného 96% ethanolu. Zádrž vody získaného produktu byla 2,4 ml/g.

P ř í k l a d 5

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití 2-butanonu jako promývací kapaliny, byly v množství 20 g zbaveny vody a vysušeny analogicky jako v příkladu 2 pomocí 2-butanonu. Získané celulózové částice měly zádrž vody 2,0 ml/g.

P ř í k l a d 6

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody odsátím na fritě byly v množství 20 g zbaveny vody a vysušeny analogicky jako v příkladu 1 pomocí směsi ethanolu a cyklohexanu v objemovém poměru 5:1. Získané celulózové částice měly zádrž vody 2,4 ml/g.

P ř í k l a d 7

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití denaturovaného 96% ethanolu jako promývací kapaliny, byly v množství 100 g převedeny do destilační baňky rotační odparky spolu se směsí složené ze 100 ml ethanolu a 500 ml benzenu. Potom byly voda a ethanol oddestilovány spolu s benzenem při normálním tlaku. Zbylé rozpouštědlo bylo oddestilováno ve vakuu vodní vývěvy. Takto vysušené celulózové částice vykazovaly zádrž vody 3,5 ml/g.

P ř í k l a d 8

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití denaturovaného 96% ethanolu jako promývací kapaliny, byly v množství 100 g převedeny do destilační baňky rotační odparky spolu se směsí složené ze 100 ml ethanolu a 500 ml cyklohexanu. Pak byly voda a ethanol oddestilovány spolu s cyklohexanem. Zbylé rozpouštědlo bylo oddestilováno ve vakuu vodní vývěvy. Zadrž vody celulózových částic byla 4,5 ml/g.

P ř í k l a d 9

Celulózové částice zbavené hlavního množství zadržované vody odsátím na fritě byly v množství 100 g převedeny do destilační baňky rotační odparky spolu s 500 ml směsí složené z 2-propanolu a cyklohexanu v objemovém poměru 1:5. Pak byly voda a 2-propanol oddestilovány spolu s cyklohexanem. Zbylé rozpouštědlo bylo oddestilováno ve vakuu vodní vývěvy. Zadrž vody celulózových částic byla 4,0 ml/g.

P ř í k l a d 10

20 g mokré celulózové fólie o zadrži vody 4,1 ml/g bylo převedeno do baňky rotační odparky a po přidání 200 ml 1-butanolu zbaveno vody destilací při normálním tlaku a na konec sušeno ve vakuu. Zadrž vody takto vysušené fólie je 2,7 ml/g, zatímco folie vysušená z vody měla zadrž vody pouze 1,5 ml/g.

P ř í k l a d 11

Částice perlové celulózy o průměru 3 mm byly zbaveny hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití 2-butanolu jako promývací kapaliny, v množství 100 g dále převedeny do destilační baňky rotační odparky spolu s 500 ml 2-butanolu, zbaveny vody destilací a vysušeny. Získaný produkt měl zadrž vody 3,3 ml/g.

P ř í k l a d 12

Celulózové tvarované objekty zbavené hlavního množství zadržované vody jako v příkladu 1, avšak za použití denaturovaného 96% ethanolu jako promývací kapaliny, byly v množství 100 g převedeny do destilační baňky rotační odparky spolu se 100 ml ethanolu a 100 ml cyklohexanu. Pak byla oddestilována část rozpouštědlové směsi a z destilátu vyloučená nevodná fáze byla po 500 ml vrácena do destilační baňky. Tento postup byl opakován ještě desetkrát. Potom se z destilátu již nevylučovala voda jako oddělená fáze. Zbylé rozpouštědlo zadržované v celulózových částicích bylo odstraněno v horkovzdušné sušárně při 80 °C. Získané produkty měly zadrž vody 4,0 ml/g.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby suchých porézních celulózových tvarovaných výrobků působením organických rozpouštědel a následným sušením produktu zvlhčeného rozpouštědlem, vyznačený tím, že před sušením se z celulózových objektů odstraní voda působením jediného, s vodou neomezeně nebo omezeně mísitelného organického rozpouštědla, které je schopno přijmout nejméně 5 % vody, nebo pomocí směsi složené z organického rozpouštědla s vodou mísitelného a z organického rozpouštědla s vodou nemísitelného, která je schopna přijmout nejméně 5 % vody, v 2 až 200násobném množství vztaheném na objem mokřích celulózových objektů, při teplotách od laboratorní do bodu varu rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se voda odstraní pomocí rozpouštědla destilačně.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se přes celulózové tvarované objekty nechá proudit nebo se protlačuje organické rozpouštědlo s vodou neomezeně nebo omezeně mísitelné nebo směs složená z organického rozpouštědla s vodou mísitelného a z organického rozpouštědla s vodou nemísitelného, rozpouštědlo se oddělí, vysuší a znovu převede na celulózové objekty.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se pracuje s homogenní kapalnou fází.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že z destilátu nebo eluátu oddělená, s vodou nemísitelná fáze se vrací zpět v uzavřeném okruhu.

6. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že organická rozpouštědla mísitelná s vodou jsou alkoholy s jedním až třemi atomy uhlíku, zejména ethanol nebo 2-propanol, příp. ketony, přednostně aceton, organická rozpouštědla omezeně mísitelná jsou přednostně 1-butanol, 2-butanol nebo 2-butanon a organická rozpouštědla nemísitelná s vodou jsou aromatické uhlovodíky nebo jejich deriváty, s výhodou benzen, toluen, xylen nebo chlórbenzen nebo cykloalifatické uhlovodíky, přednostně cyklohexan nebo methylcyklohexan.