

4334/02
Dr. Somfai Éva.
szabadalmi ügyvivő
SOMFAI & Társai Iparjogi Kft.
H-1137 Budapest, Pozsonyi út 38.

Tel: (361) 3493-298;
Fax: (361) 3502-623

KIVONAT

Eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására pulp
kezelésével.

Bejelentő: Edward Mendell Co. Inc.
Patterson, Amerikai Egyesült Államok

Eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek során pulpot elegendő mennyiségű aktív oxigénnel savas közegben egy-lépcsős eljárásban hidrolizálunk és kinyerjük a mikrokristályos cellulózt, amikor is a kinyert mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L^*) nagyobb, mint a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*).

Dr. Somfai Éva.
szabadalmi ügyvivő
SOMFAI & Társai Iparjogi Kft.
H-1137 Budapest, Pozsonyi út 38.

Tel: (361) 3495-228.
Fax: (361) 3502-623

1334/02

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására cellulóz-
pulpból.

Bejelentő(k):	Edward Mendell Company, Patterson, USA
Bejelentés napja:	2000.06.30
Feltalálók:	SCHAIBLE David, Gardiner NY, USA SHERWOOD Bob, Amenia, NY, USA
Alapszám:	
<u>Unió</u> /Belső elsőbbség:	1999.07.02 60/142.222USA
Nemzetközi bejelentés:	PCT/US00/18127 2000.06.30
Közzététel:	2001.01.11 WO 01/02441
Képviselő:	Dr. Somfai Éva szabadalmi ügyvivő Somfai & Társai Iparjogi Kft., Budapest



Eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására
cellulóz-pulpból.

A feldolgozott cellulózok egyikét, a mikrokristályos cellulózt, széles körben használják a gyógyszer-, élelmiszer- és papíriparban.

A gyógyszeriparban a mikrokristályos cellulóz közvetlen tablettázási hordozóként használható szilárd készítményekben és a kereskedelemben EMCOCEL[®] márkaneven szerezhető be a Penwest Pharmaceuticals Co.-tól. A mikrokristályos cellulózt jobb tablettázási és dezintegrációs tulajdonságúnak tekintik, mint a más közvetlenül tablettázható hordozókat.

Az élelmiszeriparban a mikrokristályos cellulóz mint stabilizátor, texturáló anyag és zsírpótló használható. Sok termékben használják, mint például csökkentett zsírtartalmú salátaöntetekben, tejipari termékekben, beleértve sajtokat, fagyasztott desszerteket és felvert habokat és sütőipari termékeket.

A mikrokristályos cellulózt hagyományosan oldható minőségű faköszörület ásványi savakkal történő hidrolízisével gyártották. Például jellemzően 92% - 98% alfa-cellulóz tartalmú, 92-95 szín-világossági fokú (ISO) faköszörületeket használtak kiindulási anyagként. Egy tipikus reakcióban a faköszörületet hőközlés mellett és túlnyomás alatt kezelték savoldattal. A faköszörületben lévő cellulóz-polimereket így rövidláncú polimerekre vagy mikrokristályokra csökkentették. A keletkező mikrokristályos cellulóz legalább 98% alfa-cellulóz és szín-világossági foka a kiindulási nyersanyagéval azonos. A mikrokristályos cellulózt ezután a csomagolás előtt mosták és szárították.

Ismertettek továbbá egy eljárást mikrokristályos cellulóz előállítására oly módon, hogy cellulóz kiindulási anyagot gőzrobbantásos kezelésnek vetettek alá, extrahálták a gőzzel kezelt cellulózos anyagot a hemicellulóz és lignin eltávolítása céljából és kinyerték a mikrokristályos cellulózt, amit lényegében kolloid részecske méretűként és alapvetően rostos cellu-



lőztől mentesként írtak le (5769934 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás).

Ismertették továbbá az alábbi lépésekből álló eljárást mikrokristályos cellulóz előállítására: cellulóz rostok létrehozása cellulóz rostot termelő, az *Acetobacter* genus-hoz tartozó baktériumok táptalajba helyezésevel. A baktériumok által termelt cellulóz rostokat azután eltávolították a táptalajból és a felesleges közeget eltávolították a rostoktól. A rostokat ezután meghatározott időre egy bázis vizes oldatába merítették, majd ezután a rostokat savas oldatba merítéssel semlegesítették. A rostokat ezután meleg savas kezelésnek vetették alá és dezintegrálták a mikrokristályos cellulóz előállítása céljából (4745058 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás).

A mikrokristályos cellulóz előállításának a technika korábbi állása szerinti ilyen eljárásainál a cellulóz kiinduló anyagot (például faköszörület) adott esetben szintelenítették és fehéritették peroxisavakkal magas pH értéken. A cellulóznak ez a hidrolízis előtti előzetes fehéritő lépése nagyobb világossági fokú mikrokristályos cellulóz végterméket eredményezett.

Egy további ismert eljárás szerint a cellulóz monoperoxidénsav-sókkal réz(II)-ionokat tartalmazó lúgos reakciókeverékekben fehérithető. A reakciónak körülbelül 12 és körülbelül 12,9 között tartott pH értéknél kell történnie (4756800 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás).

Alternatív megoldásként a mikrokristályos cellulóz végtermék fehéritése és tisztítása történhet a hidrolizáló lépés után. Így ismertettek egy eljárást mikrokristályos cellulóz előállítására cellulóz tartalmú anyag savas hidrolízisével és a kapott kristályos tömeg dezaggregálásával. Ekkor a savas hidrolízist egyidejűleg végezték az anyag kémiai dezaggregálásával. A már nem aggregált anyagot azután fehéritették és tisztították, előnyösen peroxisavval egy külön lépésben (3954727 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírásban).



Szükség van tehát olyan eljárásra mikrokristályos cellulóz előállítására különféle minőségű cellulózokból, amely a hidrolízis és fehérítés során megfelelő termék eléréséhez kiküszöböl több lépést. Egy ilyen módszer ideálisan tudná elvégezni egylépcsős eljárásban a cellulóz hidrolízisét és fehérítését és jó minőségű mikrokristályos cellulóz terméket eredményezne, a kiindulási cellulóz pulp minőségétől függetlenül.

Jelen találmány célja új eljárást adni mikrokristályos cellulóz előállítására.

A találmánynak tárgya eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására különböző minőségi osztályú pulpokból.

A találmány további tárgya eljárás nagy szín-világosságú mikrokristályos cellulóz előállítására kis szín-világosságú cellulóz pulpok felhasználásával.

A találmány további tárgya eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására aktív oxigén felhasználásával savas környezetben a cellulóz hidrolízisével és fehérítésével.

A találmány további tárgya eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynél a pulp hidrolízisére/fehérítésére peroxisavat használunk.

A találmány további tárgya, hogy a cellulózt aktív oxigénnel hidrolizáljuk savas környezetben a polimerizációs fok alá, vagy mikrokristályos cellulózzá, amelynek polimerizáció-foka körülbelül 350 alatti.

A találmány további tárgya cellulóz hidrolízise aktív oxigénnel savas környezetben a polimerizáció foka alá, vagy olyan mikrokristályos cellulózzá, amelynek polimerizációs foka körülbelül 250 alatti.

A találmány további tárgya cellulóz hidrolízise peroxisavakkal savas környezetben a polimerizáció foka alá, vagy olyan mikrokristályos cellulózzá, amelynek polimerizáció-foka körülbelül 350 alatti.

A találmány további tárgya cellulóz hidrolízise peroxisavakkal savas környezetben a polimerizációs foka alá, vagy



olyan mikrokristályos cellulózzá, amelynek polimerizáció-foka körülbelül 250 alatti.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelyben a mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L^*) nagyobb, mint a kiindulási pulp szín-világossági foka (L^*).

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek zöld - vörös színértéke (a) közelebb van a 0-hoz, mint a kiindulási anyag pulp zöld - vörös színértéke (a).

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek kék - sárga színértéke (b) közelebb van a 0-hoz, mint a kiindulási anyag pulp kék - sárga színértéke (b).

A találmány további tárgya eljárás nagy szín-világossági fokú mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek szín-világossági foka (L^*) előnyösen nagyobb, mint körülbelül 90, még előnyösebben nagyobb, mint körülbelül 95, kiindulási anyagként alacsony minőségű cellulóz pulpot használva.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek szín-világossági foka (L^*) nagyobb, mint körülbelül 90, olyan kiindulási cellulóz felhasználásával, amelynek szín-világossági foka (L^*) kisebb, mint körülbelül 70.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek szín-világossági foka (L^*) nagyobb, mint körülbelül 85, olyan kiindulási cellulóz felhasználásával, amelynek szín-világossági foka (L^*) kisebb, mint körülbelül 80.

A találmány további tárgya eljárás olyan nagy szín-világossági fokú mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek zöld - vörös színértéke (a) előnyösen körülbelül -1 és körülbelül 1 közötti, még előnyösebben körülbelül -0,5 és körülbelül 0,5 közötti, kiindulási anyagként alacsony minőségű cellulóz pulpot használva.



A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek zöld - vörös színértéke (a) - 0,5 és 0,5 közötti, olyan kiindulási cellulóz pulp felhasználásával, amelynek zöld - vörös színértéke (a) nagyobb, mint körülbelül 1.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek zöld - vörös színértéke (a) -1 és 1 közötti, olyan kiindulási cellulóz pulp felhasználásával, amelynek zöld - vörös színértéke (a) nagyobb, mint körülbelül 2.

A találmány további tárgya eljárás nagy szín-világossági fokú mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek kék - sárga színértéke (b) előnyösen körülbelül -5 és körülbelül 5 közötti, még előnyösebben körülbelül -2,5 és körülbelül 2,5 közötti, kiindulási anyagként alacsony minőségű cellulóz pulpot használva.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek kék - sárga színértéke (b) kisebb mint kb. 10, olyan kiindulási cellulóz pulp felhasználásával, amelynek kék - sárga színértéke (b) nagyobb, mint körülbelül 10.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek kék - sárga színértéke (b) -5 és 5 közötti, olyan kiindulási cellulóz pulp felhasználásával, amelynek kék - sárga színértéke (b) nagyobb, mint körülbelül 10.

A találmány további tárgya eljárás olyan mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynek kék - sárga színértéke (b) - 2,5 és 2,5 közötti, olyan kiindulási cellulóz pulp felhasználásával, amelynek kék - sárga színértéke (b) nagyobb, mint körülbelül 10.

A találmány további tárgya olyan mikrokristályos cellulóz gyártó eljárás, amely alacsony minőségű kiindulási cellulóz pulp felhasználásával olyan'végterméket eredményez, amelynek



minősége hasonló ahhoz, amit magas szín-világossági fokú cellulóz pulp anyagból kiindulva gyártottak.

A találmány további tárgya olyan készítmény előállítása, amely az itt ismertetett eljárások szerint gyártott mikrokristályos cellulózt tartalmaz.

A találmány fenti tárgyait és céljait alapvetően úgy valósítjuk meg, hogy mikrokristályos cellulóz előállítására aktív oxigént használva savas környezetben a kiindulási cellulózt egylépcsős eljárásban fehéritjük és hidrolizáljuk.

A jelen leírásban a "kiindulási cellulóz" kifejezés minden, fából vagy bármely más növényi anyagból készült rostos cellulóz anyagra vonatkozik. Az anyag készülhet bármely, a szakmában ismert eljárással, például kémiai feltárással (mint szulfit-, szóda- vagy organoszolv-eljárással), termo-mechanikus eljárásokkal (például gőzös robbantás) és mechanikus eljárásokkal (például csiszolás).

A kiindulási pulp lehet bármilyen minőségű és a kiindulási szín-világossági foka (L^*) lehet kevesebb, mint 70, kevesebb, mint 80, kevesebb, mint 90 és kevesebb, mint körülbelül 93. Az alkalmas kiindulási anyagokra példa a fehéritetlen Kraft-pulp (karton gyártására használják), facsiszolat-pulp vagy "Northern Bleached Softwood Kraft" (puhafa-cellulóz fajta).

A jelen leírásban az "egylépcsős eljárás" jelentése tartalmazza a hidrolízist és fehéritést és nem értendő bele bármely kapcsolódó megelőző vagy utólagos lépés.

A jelen leírásban a szín-világossági fok (L^*) kifejezés a koloriméterrel (például Minolta® Chroma Meter®) meghatározott szín-világosság mértékére utal. A meghatározott érték 0 és 100 közötti, minél világosabb a szín, annál nagyobb az L^* érték.

A jelen leírásban a "zöld - vörös színérték (a)" koloriméterrel (például Minolta® Chroma Meter®) meghatározott zöld - vörös szín-világosság mértéket jelent. A zöld színnek (0-60) negatív értéke, a vörös színnek pedig (0-60) pozitív értéke van.



A jelen leírásban a "kék - sárga színérték (b)" koloriméterrel (például Minolta® Chroma Meter®) meghatározott kék - sárga szín-világosság mértéket jelent. A kék színnek (0-60) negatív értéke, a sárga színnek pedig (0-60) pozitív értéke van.

A fenti definíció szerint az abszolút fehér színnek L*ab 100-0-0 szín-értékűnek kellene lennie.

A találmány egyik megvalósítási módja eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására, amelynél cellulózt elegendő mennyiségű aktív oxigénnel savas közegben egylépcsős eljárásban hidrolizálunk és kinyerjük a mikrokristályos cellulózt; a kinyert mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L*) nagyobb, mint a kiindulási anyagként használt cellulóz szín-világossági foka (L*). Ezen eljárás reakcióját kellő mennyiségű alkalmas reagens közegben, előnyösen vizes közegben, például H₂O végezzük.

Az aktív oxigén a szakemberek előtt ismert más forrásokból is nyerhető, ilyenek az oxigén, ózon, szerves peroxidok, hidroperoxidok, peroxi-savak, peroxi-észterek és ezek keverékei. Ezt a felsorolást nem tekintjük kizárólagosnak. A jelen találmány szerint aktív oxigént szolgáltató specifikus szernek tekintjük többek között a benzoil-peroxidot, oxaloil-peroxidot, lauroil-peroxidot, acetyl-peroxidot, t-butyl-peroxidot, t-butyl-peracetátot, t-butyl-peroxi-pivalátot, kumol-hidroperoxidot, dikumol-peroxidot, 2-metil-pentanoil-peroxidot és/vagy hidrogén-peroxidot és ezek keverékeit.

Előnyös megvalósításokban mind az aktív oxigént, mind a savas közeg egy alkalmas aktív oxigén vegyülettel, például egy peroxi-savval biztosítjuk. További sav is bevihető a közegbe; ez lehet ásványi sav vagy szerves sav vagy ezek kombinációja, például sósav vagy ecetsav. A savasság előnyösen körülbelül pH 5 érték alatti.

A jelen találmányban használható peroxi-savak közé tartoznak a peroxi-savak sói is, mint például az általában Caro-féle savként ismert peroxi-monokénsav-alkálifém-sók. Az OXONE® egy a



kereskedelemben kapható, kálium-hidroxid Caro-féle savval történő semlegesítéséből származó termék. Az OXONE® körülbelül 49% kálium-peroxi-monoszulfátot tartalmaz töltési egységenként. Más hasznos sók között van az ammónium-peroxi-diszulfát, a kálium-peroxi-diszulfát, a nátrium-peroxi-monokarbonát, kálium-peroxi-difoszfát, kálium-peroxi-dikarbonát, a peroxi-monofoszforsav sói, kálium-peroxi-difoszforsav, peroxi-oxálsav, peroxi-titánsav, peroxi-ónsav, peroxi-germániumsav, peroxi-krómsav, peroxi-hangyasav, peroxi-benzoésav és peroxi-ecetsav.

Alternatívaként a peroxi-savat előállíthatjuk a reakcióközegben oly módon, hogy valamely savból elegendő mennyiséget reagáltatunk egy peroxid elegendő mennyiségével és ezt a reagenst hozzáadjuk elegendő mennyiségű reagáló oldószerhez, amely lehet egy vizes oldószer, például víz. A sav lehet valamely ásványi sav vagy valamely szerves sav vagy ezek kombinációi. Az ásványi sav lehet sósav, kénsav, foszforsav, bórsav, salétromsav és ezek keverékei. A szerves sav lehet karbonsav, például ecetsav, hangyasav, oxálsav és ezek kombinációi. A peroxid lehet például hidrogén-peroxid. Ennél a megvalósításnál előnyös a savat csepegtetni a peroxidba. A peroxid lehet tiszta vagy lehet hígított oldat.

Ha hígított peroxid oldatot használunk, ez legyen legalább 50% peroxid tartalmú, mivel a peroxisav keletkezését negatívan befolyásolja a peroxid hígításának növelése. Ez kitűnik a 9. példából, ahol kénsavat és hidrogén-peroxidot adtunk a vízhez anélkül, hogy a fent említett csepegtetős eljárást alkalmaztuk volna. Ennél az eljárásnál csökkent a peroxisav termelés és a végtermék világossága is csökkent.

A végső reakcióközeg elegendő mennyiségű aktív oxigént és hatékony mennyiségű savat fog tartalmazni a cellulóz fehérítésére/hidrolízisére, előállítva a találmány szerinti mikrokristályos cellulózt. Az aktív oxigén és sav arányának további optimalizálása a szilárd anyaghoz képest könnyen megállapítható a szakmában jártas által a mellékelt példák kapcsán.

A cellulóz peroxisavakkal savas pH mellett történő hidrolízisét és fehérítését előnyösen végezhetjük a reakció fűtése

5554

mellett például, forrási hőmérsékleten. A reakciót tetszés szerint elvégezhetjük megnövelt nyomáson is. Az optimális melegített és megnövelt nyomású állapotot a szakmában jártas meg tudja határozni.

A következő példák csak a szemléltetés célját szolgálják és azokat semmiképpen nem szántuk az igények korlátozására. A példákkal kapcsolatban könnyen érthető a technikában jártas számára, hogy az L^*ab értékek változhatnak az ellenőrzés tényezői következtében, például hogy a mikrokristályos cellulózt tablettává préselik-e, milyen keménységű a tablettá és hogy a mérést a cellulóz lemez alakján végzik-e, vagy a mikrokristályos cellulóz szárított lepény alakján.

Ha nem említjük másként, a cellulóz kiindulási anyag lemez alakú és a késztermék szárított lepény alakú. Az L^*ab értékeknek ezért ezekre a világosan meghatározott fizikai formákra vonatkozó eltérései lehetnek.

1. példa.

Facsiszolat-cellulóz fehéritése és hidrolízise peroxikénsavval.

A perkénsavas fehéritésre és hidrolízisra vonatkozó első kísérletet facsiszolat-cellulózon végezzük a következő körülmények mellett: 40g cellulóz + 3 liter 2 normál kénsav + 10 g Oxzone®, forralás 90 percen át. Közben facsiszolat-cellulózt hidrolizálunk 2 normál sósavval is, ilyen körülmények között a hidrolízis után a cellulózt kiszűrjük, melegvízzel mossuk, aztán fagyasztva szárítjuk.

A hidrolizált cellulózt tablettává préseljük és elvégezzük a szín-világosság mérést egy Chroma Meter® segítségével. Az L^*ab értékeket a perkénsavval hidrolizált facsiszolat-cellulózra és a sósavval hidrolizált facsiszolat-cellulózra vonatkozóan a következő táblázatban tüntetjük fel. A perkénsavas hidrolízis szemmel láthatóan növeli a cellulóz szín-világosságát.

DCM extraktum: A hidrolizált facsiszolat-cellulózt diklórmetánnal extraháljuk és gravimetrikusan meghatározzuk és az extrahált mennyiséget feltüntetjük a következő táblázatban.



1. táblázat. Hidrolizált facsiszolat-cellulóz színmérése.

Szín paraméterek	Hidrolízis sósavval	Oxone® fehéritéssel	Emcocel® 50M	Emcocel® 90M
L*	94,38	98,63	98,30	97,87
a	0,72	-0,32	-0,32	-0,19
b	2,81	2,46	2,31	3,05
DCM extraktum	0,08%	0,07%	/	/

2. példa.

Fehéritetlen Kraft cellulóz fehéritése és hidrolízise peroxi-kénsavval.

Délvidéki fenyőből készített fehéritetlen Kraft cellulózt hidrolizálunk 2 normál sósavval, illetve 2 normál kénsav + 0,2M Oxone®-nal forrási hőmérsékleten 90 percen át, ezután 1% nátrium-hidroxiddal extraháljuk forrási hőmérsékleten 60 percen át, a termékeket kiszűrjük és meleg vízzel kimossuk, majd fagyasztva szárítjuk. A szín-világosság mérést a fent leírtak szerint végezzük és az eredményeket a következő táblázatban tüntetjük fel.

2. táblázat. Hidrolizált fehéritetlen Kraft-cellulóz szín-mérése.

Szín paraméterek	Hidrolízis sósavval	Kénsav + Oxone®	Emcocel® 50M	Emcocel® 90M
L*	70,84	96,46	98,30	97,87
a	5,19	0,39	-0,32	-0,19
b	16,87	1,92	2,31	3,05
Hozam		58%		

Az adatok azt mutatják, hogy a fehéritetlen Kraft-cellulóz szín-világossága a [kénsav + Oxone®] segítségével végzett hidrolízis és 1% nátrium-hidroxiddal végzett extrahálás után nagyon közel van a kereskedelmi mikrokristályos cellulóz termékek szín-világosságához. Ez azt sugallja, hogy mikrokristályos cel-

5504

lulóz közvetlenül előállítható olcsó fehérítetlen Kraft-cellulózból vagy más fehérítetlen cellulózból.

A fenti kísérletben a peroxi-kénsavat "Oxone®" mono-peroxi-szulfát termékből állítjuk elő és a költség magas lehet. Ezért a peroxi-kénsav előállításának kereskedelmileg inkább lehetséges módját, vagyis a hidrogén-peroxid és koncentrált kénsav reagáltatásával történőt vizsgáljuk. 30 ml 70%-os hidrogén-peroxidot jeges-vizes-fürdőben lehűtjük, azután hozzáadunk 72 ml koncentrált kénsavat (96%) és jeges-vizes-fürdőben jól összekeverjük. A keveréket 1 literre hígítjuk, mielőtt cellulóz a hidrolíziséhez használjuk és délvidéki fenyőből készített lágyítatlan Kraft-cellulózt hidrolizálunk 90 percen át forrási hőmérsékleten, ezután 1% nátrium-hidroxiddal extraháljuk és fagyasztva szárítjuk. Megmérjük a termék szín-világosságát és az értéke: $L^* = 96,72$, $a = 0,38$, $b = 1,94$, ami nagyon közel van a kereskedelmi mikrokristályos cellulóz termékek szín-világosságához.

3. példa.

1407 kiindulási polimerizációs fokú fehérítetlen Kraft pulpot hidrolizálunk sósavval és peroxi-monokénsavval külön kísérletekben és összehasonlítjuk az eredményeket. A sósavval hidrolizált mikrokristályos cellulózra eredményként kapott polimerizációs fok 224 és a peroxisavval hidrolizált mikrokristályos cellulózra eredményként kapott polimerizációs fok pedig 218. Ezeket az eredményeket a fenti példák 90 perces hidrolízisi körülményei alkalmazásával érjük el.

4. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehérítését végezzük nyers fehérítetlen fa pulpon, amelynek L^*_{ab} értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

72 ml kénsavat csepegtetünk 42 ml 50%-os hidrogén-peroxidba a peroxisav készítéséhez. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk

5554

a cellulózt és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 70°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 245

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 91 - 43 - 6,5

5. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5 volt.

72 ml kénsavat csepegtetünk 42 ml 50%-os hidrogén-peroxidba peroxisav készítéséhez. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshoz, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os, körülbelül 100°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 248

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 91 - 53 - 6,1

6. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

63 ml kénsav és 24 ml ecetsav keverékét csepegtetjük 27 ml 50%-os hidrogén-peroxidba a peroxisav készítéséhez. Ezután

5554

szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a cellulózt és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os, körülbelül 100°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 257

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 85 - 1,6 - 13,5

7. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5 volt.

36 ml kénsavat csepegtetünk 21 ml 50%-os hidrogén-peroxidba a peroxisav készítéséhez. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük körülbelül 100°C-on. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 266

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 86,5 - 1,3 - 10,2

8. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

5504

Szükséges mennyiségű vizet keverünk 72 ml kénsavval, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os, körülbelül 100°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 291

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 68,8 - 5,5 - 20,2

Ez a kísérlet nem tartalmaz sem peroxisavat, sem oxigént és azt bizonyítja, hogy az aktív oxigén tartalom szükséges a fehéritéshez.

9. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végeztük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

Szükséges mennyiségű vizet keverünk 72 ml kénsavval, hogy 1 litert nyerjünk. Ez jelentős peroxisav termelés nélküli keveréket eredményez. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük körülbelül 100°C-on. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 222

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 87,5 - 1,3 - 9,1



10. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L^*ab értéke $67,2 - 5,7 - 19,5$.

72 ml kénsavat csepegtetünk 21 ml 50%-os hidrogén-peroxid-ba a peroxisav készítéséhez. Ezután 51 ml ecetsavat csepegtetünk ebbe a reagensbe. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük körülbelül 100°C -on. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 240

L^*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) $92,9 - 4,8 - 4,1$

11. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük nyers fehéritetlen fa pulpon, amelynek L^*ab értéke $67,2 - 5,7 - 19,5$.

Szükséges mennyiségű vizet keverünk 170 ml kénsavval, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 3 órás reakcióidő következik környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os, körülbelül 100°C -os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 223

L^*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) $69,2 - 5,7 - 19,5$



Ez a kísérlet tovább bizonyítja, hogy aktív oxigén szükséges a fehérítéshez.

12. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehérítését végezzük nyers fehérítetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

42 ml 50%-os hidrogén-peroxidot adunk hozzá 170 ml sósavhoz. Ezután szükséges mennyiségű vizet keverünk hozzá, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután 1%-os és körülbelül 100°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 243

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 76,4 - 3,9 - 15,9

Ebben a kísérletben, bár nincs peroxisav szintézis, a hidrogén-peroxid által szolgáltatott aktív oxigén fehéríti a cellulózt.

13. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehérítését végezzük nyers fehérítetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

72 ml kénsavat csepegtetünk 42 ml 50%-os hidrogén-peroxidba a peroxisav készítéséhez. 25 ml ecetsavat csepegtetünk ebbe a reakcióanyagba. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz le-



pényt ezután kb. 100°C-os, 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 248

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 91,3 - 3,7 - 4,1

14. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehérítését végezzük nyers fehérítetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

72 ml kénsavat csepegtetünk 42 ml 50%-os hidrogén-peroxid-be a peroxisav készítéséhez. 25 ml ecetsavat csepegtetünk ebbe a reakcióanyagba. Ezután szükséges mennyiségű vizet adunk ehhez a reagenshez, hogy 1 litert nyerjünk. Hozzáadjuk a cellulózt és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk. A keletkező cellulóz lepényt ezután kb. 100°C-os, 0,5%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 237

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 90,5 - .5 - 5,5

15. példa.

Fa pulp egylépcsős hidrolízisét és fehérítését végezzük nyers fehérítetlen fa pulpon, amelynek L*ab értéke 67,2 - 5,7 - 19,5.

A peroxisav készítéséhez 36 ml kénsavat csepegtetünk 21 ml 50%-os hidrogén-peroxidba. Ezután 13 ml ecetsavat csepegtetünk ebbe a reagensbe, majd annyi vizet adunk hozzá, amellyel 1 literre egészítjük ki. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten, miköz-



ben a hőmérséklet 1 órán át 100°C alá csökken. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk, majd a cellulóz lepényt kb. 100°C-os, 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 254

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 88,4 - 1,1 - 8,1

16. példa.

Northern Bleached Softwood Kraft (NBSK) pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük, amelynek L*ab értéke 95,5 - 0,4 - 2,4.

170 ml kénsavhoz annyi vizet adunk hozzá, amellyel 1 literre egészítjük ki. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékleten, miközben a hőmérséklet 1 órán át 100°C alá csökken. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük és ionmentesített vízzel mossuk, majd a cellulóz lepényt 1%-os, körülbelül 100°C-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 227

L*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) 92,8 - 0,8 - 2,3

17. példa.

NBSK pulp egylépcsős hidrolízisét és fehéritését végezzük, amelynek L*ab értéke 95,5 - 0,4 - 2,4.

A peroxisav készítéséhez 72 ml kénsavat csepegtetünk 42 ml 50%-os hidrogén-peroxidba. Ezután annyi vizet adunk hozzá, amellyel 1 literre egészítjük ki. Hozzáadjuk a pulpot és ezután 2 órán át reagáltatjuk környezeti nyomáson és 100°C hőmérsékle-

1584

ten, miközben a hőmérséklet 1 órán át 100°C alá csökken. A keletkező mikrokristályos cellulózt ezután leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk, majd a cellulóz lepényt kb. 100°C -os, 1%-os nátrium-hidroxid oldatba helyezzük. A cellulózt újból leszűrjük, ionmentesített vízzel mossuk és környezeti hőmérsékleten szárítjuk.

A cellulóz jellemzői a következők:

Polimerizációs fok: 208

L^*ab (Minolta® CR-321 Chroma Meterrel® mérve) $94,6 - 0,1 - 2,2$

Megjegyezzük, hogy a 16. példát peroxisav nélkül végezzük, a 17. példát pedig peroxisavval végezzük. A 17. példa végterméke a 16. példa végtermékével összehasonlítva annál világosabb. Ez azt bizonyítja, hogy történt fehérítés a peroxisavval még magas L^* értékű (95,5) kiindulási pulp esetében is.

Annak oka, hogy a késztermék ténylegesen kissé alacsonyabb L^* értékű mint a kiindulási anyag, az lehet, hogy a koloriméter leolvasási értékek a cellulóz különféle fizikai formái és azoknak megfelelő felületi jellemzők miatt eltérőek. Például a kiindulási anyag lemez alakban van, a késztermék pedig szárított lepény alakban.

5554

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás mikrokristályos cellulóz előállítására, azzal jellemezve, hogy pulpot elegendő mennyiségű aktív oxigénnel savas közegben egylépcsős eljárásban hidrolizálunk és kinyerjük a mikrokristályos cellulózt, amikor is a kinyert mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L*) nagyobb, mint a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L*).
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy peroxisavból származó aktív oxigént alkalmazunk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy peroxisavként peroxi-monokénsavat alkalmazunk.
4. A 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az alkalmazott peroxisavat az egylépcsős eljárást megelőzően kellő mennyiségű sav és valamely kellő mennyiségű peroxid reagáltatásával állítjuk elő.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy savként kénsavat és peroxidként hidrogén-peroxidot alkalmazunk.
6. A 4. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az alkalmazott sav valamely ásványi sav és/vagy karbonsav.
7. A 6. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy karbonsavként ecetsavat alkalmazunk.
8. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, azzal jellemezve, hogy aktív oxigént oxigénből, ózomból, szerves peroxidokból, hidroperoxidokból, peroxi-savakból és/vagy



peroxi-észterekből nyerjük.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az aktív oxigént az alábbiakból nyerjük: benzoil-peroxid, oxaloil-peroxid, lauroil-peroxid, acetil-peroxid, t-butil-peroxid, t-butil-peracetát, t-butil-peroxi-pivalát, kumol-hidroperoxid, dikumol-peroxid, 2-metil-pentanoil-peroxid és/vagy hidrogén-peroxid.
10. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az említett savas közeget ásványi savval és/vagy szerves savval biztosítjuk.
11. A 10. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az ásványi savként sósavat, kénsavat, foszforsavat, salétromsavat és/vagy bórsavat alkalmazunk.
12. A 10. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy szerves savként karbonsavat alkalmazunk.
13. A 12. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy karbonsavként hangyasavat, ecetsavat és/vagy oxálsavat alkalmazunk.
14. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy melegen hidrolizálunk.
15. A 10. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy körülbelül 5-nél kisebb pH értéken hidrolizálunk.
16. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a pulp szín-világossági foka (L*) kevesebb, mint 70 és a mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L*) nagyobb mint 90.

5584

17. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a pulp vörös színértéke (a) nagyobb mint 1 és a mikrokristályos cellulóz zöld - vörös színértéke (a) -0,5 és 0,5 közötti.
18. A 17. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a pulp zöld - vörös színértéke (a) nagyobb mint 2 és a mikrokristályos cellulóz zöld - vörös színértéke (a) -1 és 1 közötti.
19. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a pulp kék - sárga színértéke (b) nagyobb mint 10 és a mikrokristályos cellulóz kék - sárga színértéke (b) kevesebb, mint 10.
20. A 19. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos cellulóz kék - sárga színértéke (b) -5 és 5 közötti.
21. A 20. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos cellulóz kék - sárga színértéke (b) -2,5 és 2,5 közötti.
22. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos cellulóz polimerizációs foka kb. 350 alatti.
23. A 22. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos cellulóz polimerizációs foka kb. 250 alatti.
24. A 23. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a mikrokristályos cellulóz polimerizációs foka kb. 100 alatti.



25. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*) kevesebb, mint 80 és a mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L^*) nagyobb mint 85.
26. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*) 70 alatti.
27. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*) 80 alatti.
28. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*) 90 alatti.
29. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy a kiindulási anyagként használt pulp szín-világossági foka (L^*) kevesebb, mint 93.
30. Mikrokristályos cellulózt tartalmazó készítmény, amely az alábbiakat tartalmazó eljárással készült:
 - a pulpot elegendő mennyiségű aktív oxigénnel savas közegben egylépcsős eljárásban hidrolizáljuk és kinyerjük a mikrokristályos cellulózt, mimellett
 - a kinyert mikrokristályos cellulóz szín-világossági foka (L^*) nagyobb, mint a kiindulási anyagként használt cellulóz szín-világossági foka (L^*).
31. A 30. igénypont szerinti készítmény, amelynek előállítása során peroxisavból származó aktív oxigént alkalmazunk.

EE04

32. A 30. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve,
hogy peroxisavként peroxi-monokénsavat alkalmazunk.
33. A 30. igénypont szerinti készítmény azzal jellemezve,
hogy az alkalmazott peroxisavat az egylépcsős eljárást
megelőzően kellő mennyiségű sav és kellő mennyiségű peroxid
reagáltatásával állítjuk elő.

SOMFAI ÉS TÁRSAI
IPARJOGI KFT.
1137 Bp., Pozsonyi út 38.

A bejelentő helyett a meghatalmazott



Dr. Somfai Éva

szabadalmi ügyvivő

— rajz névvel —

l'art.