



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69851

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 20.9.86

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 B 15/06, D 01 F 2/24

(21) Patentihakemus — Patentansökning	843812
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.09.84
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	27.09.84
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, Suomi-Finland(FI)

(72) Olli T. Turunen, Porvoo, Jouko Huttunen, Porvoo,
Johan-Fredrik Selin, Helsinki, Jan Fors, Porvoo,
Vidar Eklund, Porvoo, Suomi-Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi -
Förfarande för utfällning av cellulosakarbamat

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkaliliuoksesta. Liuos saatetaan kosketukseen epäorgaanista suolaa sisältävän liuoksen kanssa, jolloin selluloosakarbamaatti saostuu. Karbamaattiliuos kehrätään liuokseen, joka sisältää yhtä tai useampaa epäorgaanista suolaa valittuna ryhmästä karbonaatti, kloridi, sulfaatti, sulfiitti ja bisulfiitti.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för utfällning av cellulosakarbamat ur en alkalilösning. Lösningen bringas i beröring med en lösning, som innehåller oorganiskt salt, varvid cellulosakarbamatet fälls ut. Karbamatlösningen spinns i en lösning som innehåller ett eller flera slag av oorganiska salter valda ur gruppen karbonat, klorid, sulfat, sulfat och bisulfit.

- 1 Menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi
Förfarande för utfällning av cellulosakarbamat

- 5
Keksintö koskee menetelmää selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkaliliuoksesta.

- 10 Selluloosakarbamaatti on alkaliin liukoinen selluloosajohdannainen, joka on selluloosan ja isosyaanihapon yhdiste. Selluloosakarbamaattista voidaan valmistaa alkaliliuos, joka on kehrättävissä kuidun tai kalvon muotoon käyttäen saostuskylpyä, joka saostaa selluloosakarbamaatin liuoksesta.

- 15 Saostuskylpynä on normaalisti käytetty rikkihappoa sisältävää liuosta. Selluloosakarbamaatti on happamissa olosuhteissa stabiili eikä siten hajoa saostettaessa. Kun karbamaatin alkaliliuos saatetaan kosketukseen rikkihapon kanssa saostuu selluloosakarbamaatti ja samalla muodostuu natriumhydroksidin neutraloitua natriumsulfaattia.

- 20 Selluloosakarbamaatin kehräysprosessi tuottaa siten sivutuotteena natriumsulfaattia, joka hinnaltaan vähäarvoisena rasittaa prosessin taloudellisuutta. Toinen merkittävämpi haitta on se, että happo neutraloi natriumhydroksidia, joka ei ole helposti palautettavissa prosessiin. Natriumhydroksidi muodostaa merkittävän osan prosessin
25 raaka-ainekustannuksista. Näinollen olisi suotavaa kehittää saostusmenetelmä, jossa ei synny epäsuotavia sivutuotteita. Suotavaa olisi erikoisesti sellainen saostusprosessi, jossa ei tarvitsisi käyttää lainkaan mineraalihappoa ja jossa ainakin oleellinen osa natrium-
30 hydroksidista saataisiin taloudellisella tavalla talteen.

- Prosessin olisi silti täytettävä kuidun tai kalvon laadun kannalta tietyt vaatimukset. Saostettavan kuidun alkulujuuden on esimerkiksi oltava riittävä, jotta syntyvä tuote kestää käsittelyssä syntyvät
35 mekaaniset rasitukset. Kuidunvalmistuksessa on esimerkiksi oleellista kuidun venytys kehräysvaiheessa toivottujen lujuusominaisuuksien aikaansaamiseksi.

1 Keksinnön mukaisesti on havaittu, että selluloosakarbamaatti voidaan saostaa alkaliliuoksesta kuidun tai kalvonvalmistuksen kannalta tyydyttävästi käyttämällä saostusliuosta, joka tavanomaisen rikkihapon sijasta sisältää epäorgaanista suolaa.

5

Siten keksinnön mukaisesti aikaansaadaan prosessi, jossa selluloosakarbamaatti voidaan saostaa liuokseen, joka ei sisällä lainkaan mineraalihappoa. Keksinnön mukaisessa prosessissa ei myöskään synny sivutuotteena suoloja, joista NaOH:ta ei voida taloudellisesti regeneroida. Edelleen keksinnön mukaisesti aikaansaadaan prosessi, jossa karbamaatin liuottamiseen käytetty natriumhydroksidi voidaan helposti ottaa talteen ja käyttää uudelleen.

Keksinnön mukainen menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkaliliuoksesta on tunnettu siitä, että liuos saatetaan kosketukseen ei-happaman liuoksen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa epäorgaanista suolaa valittuna ryhmästä karbonaatti, kloridi, sulfaatti, sulfiitti ja bisulfiitti.

20 Suolaliuoksen käyttö saostuskylpynä mahdollistaa kehräysliuoksen sisältämän natriumhydroksidin talteenoton ja uudelleenkäytön. Sen sijaan rikkihappoa käytettäessä natriumhydroksidi muuttuu natriumsulfaatiksi ja vastaava määrä joudutaan tuomaan prosessiin. Natriumhydroksidi muodostaa merkitsevän osan raaka-ainekustannuksista, joten keksinnön avulla voidaan parantaa prosessin taloudellisuutta oleellisesti.

Toinen oleellinen etu keksinnön mukaisessa prosessissa on mahdollisuus kemikaalien helppoon kierrätykseen ja talteenottoon. Erikoisen edullista on tällöin karbonaattiliuoksen käyttö, koska tällöin karbamaatin liuottamiseen käytetyn natriumhydroksidin talteenotto ja kierrätys on mahdollista järjestää edullisesti. Periaatteessa on tarpeellista ainoastaan huolehtia siitä, että saostuskylvyn natriumhydroksidipitoisuus ei nouse liian suureksi. Tämä aikaansaadaan siten, että saostuskylvystä poistetaan vastaava määrä natriumhydroksidia, joka käytetään selluloosakarbamaattiliuoksen valmistamiseen. Natriumkarbonaatti ei periaatteessa kulu prosessissa samoin kuin eivät muutkaan prosessissa käytetyt suolat.

- 1 Keksinnön mukaisessa prosessissa saostusliuoksen sisältämät suolat ovat epäorgaanisia suoloja. Lähes kaikki suolat toimivat ainakin jossain määrin saostavasti, joskin parhaita tuloksia on saatu käyttäessä karbonaatteja, klorideja ja sulfaatteja. Myös happamia suoloja
- 5 kuten bisulfiitteja voidaan tehokkaasti käyttää saostimina. Parhaat tulokset sekä kuidun ominaisuudet että kemikaalien talteenoton huomioonottaen näyttävät olevan saavutettavissa silloin kun suolana käytetään karbonaattia, erikoisesti natriumkarbonaattia.
- 10 Tarvittava suolamäärä riippuu mm. käytettävästä suolasta ja sen liukoisuusominaisuuksista käytetyissä lämpötiloissa. Liian alhainen suolapitoisuus aiheuttaa sen, että karbamaatti ei saostu riittävän nopeasti, jolloin lujuusominaisuudet huononevat. Natriumkarbonaattia käytettäessä sopiva suolapitoisuus saostusliuoksessa on 10-30 paino-%, mieluummin yli
- 15 20 paino-%, sopivimmin noin 25 paino-%. Kun suolana käytetään klorideja, sopiva kloridipitoisuus saostusliuoksessa on välillä 1-30 paino-%, mieluummin välillä 20-30 paino-%. Sulfaatteja käytettäessä sopiva sulfaattipitoisuus saostusliuoksessa on välillä 1-30 paino-%, sopivimmin välillä 20-30 paino-%. Suolamäärä säädetään normaalisti sellaiseksi,
- 20 että saostus tapahtuu riittävän nopeasti, jotta syntyvä kuitu tai kalvo voidaan kehrätä ja venyttää.

- Epäorgaanisen suolan lisäksi saostuskylpy voi sisältää myös natriumhydroksidia. Natriumhydroksidipitoisuus ei saa nousta liian suureksi,
- 25 koska tällöin kylvyn saostuskyky alenee. Tästä johtuen saostusliuoksesta on jatkuvassa prosessissa jatkuvasti poistettava natriumhydroksidia samalla nopeudella kuin sitä tulee saostettavan kehräysliuoksen mukana. Keksinnön mukaisesti on havaittu, että saostuskylpy voi sisältää natriumhydroksidia aina 6 p-%:ia, mieluummin enintään 4 p-% ennen kuin
- 30 saostuskyky huononee liiaksi.

- Keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan tavanomaisia viskoosimenetelmän prosesseja ja laitteita hyväksikäyttäen valmistaa selluloosakarbamaattista sekä kuituja että kalvoja. Kuituja valmistettaessa karbamaattiliuosta kehrätään kehruussuuttimien läpi saostuskylpyyn ja kalvoja valmistettaessa liuosta puristetaan rakomaisen suuttimen läpi saostuskylpyyn. Koska keksinnön mukaisessa menetelmässä ei käytetä lainkaan
- 35

1 happoa, voidaan laitteistossa käyttää halvempia materiaaleja.

Saostettava karbamaattiliuos keksinnön mukaisessa menetelmässä sisältää tyypillisesti 4-15 p-% selluloosakarbamaattia ja sopiva kehräys-
 5 liuoksen viskositeetti on yleensä välillä 50-500 P. Sopiva natriumhydroksidiväkevyys on tyypillisesti välillä 5-12 p-%.

Saostuksen jälkeen kuitujen tai kalvojen jälkikäsittely, kuten pesu, kuivaus ym. vaiheet voidaan suorittaa käyttäen sinänsä tunnettuja me-
 10 netelmiä ja laitteita, jotka eivät ole tämän keksinnön kohteena.

Saostuskylvyn regenerointi voidaan suorittaa useillakin eri tavoilla. Sopivia menetelmiä on esitetty esimerkiksi saman hakijan suomalaisissa patenttihakemuksissa n:ot 843813 ja 843814, jotka on
 15 jätetty samanaikaisesti tämän patenttihakemuksen kanssa.

Seuraavissa esimerkeissä valaistaan lähemmin keksinnön mukaista menetelmää. Esimerkeissä käytettiin hyväksi selluloosakarbamaattia, jonka typpipitoisuus oli 2,1 % ja DP-arvo n. 300.

20 Selluloosakarbamaatista valmistettiin liuokset A-D, joiden koostumukset on esitetty oheisessa taulukossa I. Liuokset suodatettiin ja ilma poistettiin tyhjökäsittelyllä. Saatuja liuoksia käytettiin kehräyskokeissa.

25

Taulukko 1

30	Liuos	Selluloosa- karbamaatti- pitoisuus	NaOH- pitoisuus	ZnO- pitoisuus	Natrium- karbonaatti- pitoisuus
		%	%	%	%
35	A	7,1	9	-	-
	B	6,5	9	0,9	-
	C	6,5	9	-	-
	D	6,8	9	-	2
	E	7,4	9	1	-

1 Esimerkki 1

Liuosta E kehrättiin huoneenlämpötilassa saostushauteeseen, joka sisälsi 8 % rikkihappoa ja 20 % natriumsulfaattia. Kehräys suoritettiin laboratoriokehräslaitteessa, jonka suuttimessa oli 100 kpl 50 um reikiä. Saadun kuidun fysikaaliset ominaisuudet olivat seuraavat: Tiitteri 1.1 dtex, lujuus (ilmastoituna) 2,2 cN/dtex, venymä 8 % ja märkeämoduli 11,4 cN/dtex.

10 Esimerkki 2

Liuoksia A-D kehrättiin huoneenlämpötilassa laboratoriokehräslaitteessa, jonka suuttimessa oli 100 kpl 50 um reikää. Saostusliuosten ominaisuudet ja saatujen kuitujen fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa II.

20**25****30****35**

Taulukko II

Liuos	Karbamaattiliuos				Saostusliuos			Karbamaattikuitujen ominaisuudet			
	sellu-	NaOH	ZnO	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	Lämpötila	Tiitteri	Lujuus(ilmast.)	Venymä	Märkämoduli
	loosa-										
	karba-										
	maat-										
	tia										
%	%	%	%	%	%	%	°C	dtex	cN/dtex	%	cN/dtex
A	7,1	9	-	-	22,5	0,1	20	2,1	2,1	8	9
A	7,1	9	-	-	20	-	20	2,3	1,9	9	4,7
B	6,5	9	0,9	-	20	-	20	1,5	2,0	8	6,4
B	6,5	9	0,9	-	24	0,4	72	3,0	1,8	7	5,1
C	6,5	9	-	-	20	3,4	20	1,7	2,0	7	11,4
D	6,8	9	-	2	23	3	20	1,0	1,8	10	-
E	7,4	9	1	-	25	-	20	1,1	2,0	7	8,7

69851

- 1 Kokeet osoittavat, että keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetaan vertailukelpoisia tuloksia happosaostuksena suoritettun esimerkin 1 tuotteeseen verrattuna.

5 Esimerkki 3

- Valmistettiin karbamaattiliuos, joka sisälsi 10 p-% selluloosakarbamaattia ja 9 p-% NaOH. Saostuminen tapahtui lämpötilassa 42-44°C samantaisessa laboratoriokehräyslaitteessa kuin esimerkeissä 1 ja 2. Saostushaude sisälsi 26 % natriumkloridia. Saadun kuidun fysikaaliset ominaisuudet olivat seuraavat: Tiitteri 2,7 dtex, lujuus 1,5 cN/dtex, venymä 7 % ja märkämoduli 8,1 cN/dtex.
- 10

Esimerkki 4

15

- Valmistettiin karbamaattiliuos, joka sisälsi 7,4 p-% selluloosakarbamaattia ja 10 p-% natriumhydroksidia. Liuoksesta kehrättiin kuitua pilot plant-kehräyslaitteella, jossa käytetyssä suuttimessa oli 100 kpl 50 um reikiä. Kehräys tapahtui huoneenlämpötilassa saostuskylpyyn, joka sisälsi 25 p-% natriumbisulfiittia. Saatujen kuitujen ominaisuudet olivat seuraavat: Tiitteri 2,8 dtex, lujuus 2,1 cN/dtex, venymä 4 % ja märkämoduli 14 cN/dtex.
- 20

25

30

35

1 Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakarbamaatin saostamiseksi alkaliliuoksesta, t u n n e t t u siitä, että liuos saatetaan kosketukseen ei-happaman liuoksen kanssa, joka sisältää yhtä tai useampaa epäorgaanista suolaa valittuna ryhmästä karbonaatti, kloridi, sulfaatti, sulfiitti ja bisulfiitti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostusliuos sisältää natriumhydroksidia enintään 0-6 p-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostusliuos sisältää natriumkarbonaattia enintään 30 p-% ja natriumhydroksidia enintään 6 p-%.

15

20

25

30

35

1 Patentkrav

1. Förfarande för utfällning av cellulosakarbamat ur en alkalilösning,
k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen bringas i kontakt med
5 en icke-sur lösning, som innehåller ett eller flera oorganiska salter
valda ur en grupp som består av karbonat, klorid, sulfat, sulfat och
bisulfit.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
10 att utfällningslösningen innehåller högst 0-6 vikt-% natriumhydroxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
därav, att utfällningslösningen innehåller högst 30 vikt-% natriumkar-
bonat och högst 6 vikt-% natriumhydroxid.

15

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 64 603
(C 08 B 3/28).

20

25

30

35