

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751408 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751408

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C03B 15/05

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 13.05.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.05.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 18.11.1975

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.05.1974 SE 7406630

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • SCA Development AB, Sundsvall, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Karlsson, Alf Hugo, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä muunnetun karboksimeetyliselluloosan valmistamiseksi

Sätt att framställa modifierad karboximeetylcellulosa

SCA Development Aktiebolag, Sundsvall, Ruotsi

Menetelmä muunnetun karboksimeetyyliselluloosan valmistamiseksi - Sätt att framställa modifierad karboximetylcellulosa

Tämä keksintö koskee menetelmää muunnettujen selluloosajohdannaisten valmistamiseksi.

Tarkemmin määriteltynä keksinnön kohteena on menetelmä piin avulla muunnetun karboksimeetyyliselluloosan valmistamiseksi.

Keksintö on syntynyt niiden tiettyjen havaintojen yhteydessä, jotka on tehty kokeiltaessa selluloosajohdannaisten valmistusta ja käsittelyä. Kirjallisuudessa on aikaisemmin kuvattu monia tällaisia johdannaisia sekä myös useita menetelmiä eri johdannaisten valmistamiseksi. Koska selluloosan ominaisuudet substituoinnin tai muun muunnoksen avulla voidaan muuttaa ratkaisevalla tavalla ja uusia arvokkaita ominaisuuksia saavutetaan, ovat tutkimukset tällä alalla joutuneet yhä suuremman mielenkiinnon kohteeksi. Liittämällä selluloosaan erilaisia substituentteja eri substituointiasteissa saadaan polymeerejä, joilla on varsin erilaiset käyttöalueet. Kiinnostus kyseessä oleviin tuotteisiin on viime vuosina lisääntynyt sitä mukaa kuin polymeeritekniikka on saavuttanut yhä suuremman merkityksen, ja alituisesti jatkuvan tutkimustyön avulla on pyritty aikaansaamaan uusia

tuotteita sekä uusia menetelmiä tuotteiden valmistamiseksi, erikoiden sesti sellaisia menetelmiä, jotka tekniseltä ja taloudelliselta kannalta tekevät mahdolliseksi laajan sovellutusalueen.

Tätä keksintöä on tarkasteltava verraten näihin pyrkimyksiin, jotka käyttöön otetuista huomattavista resursseista huolimatta eivät ole aikaansaaneet mitään olennaisesti muuttunutta käsitystä siitä, miten reaktiot periaatteessa on suoritettava. Eräitä selluloosajohdannaisia voidaan tosin nykyisin valmistaa sellaisilla edellytyksillä ja sellaisella tuotoksella, jotka ovat mahdollistaneet käytön, vaikkakin tiettyjen muunnosten suhteen varsin vaatimattomassa määrässä. Tämä tilanne on valitettava katsoen siihen, että selluloosamolekyyli erikoisen ja omalaatuisen rakenteensa sekä suhteellisen helpon luoksepääsyn vuoksi tarjoaa suuria mahdollisuuksia ominaisuuksien vaihteluille, siitä huolimatta että halutaan säilyttää selluloosamolekyyliille tai selluloosakuidulle tunnusomaiset piirteet.

Tähän saakka suoritetuille yrityksille ovat suuressa määrin olleet luonteenomaisia tavanmukaisia menetelmiä ja niiden sovellutuksia koskevat tutkimukset substituenttien liittämiseksi polymeereihin sekä näiden muunnoksiin, ja yritykset ovat tietysti poikkeuksin pysähtyneet sinänsä mielenkiintoisiin laboratoriossa kehitettyihin sovellutusmuotoihin.

On tosin ymmärrettävää, että osa selluloosajohdannaisista on saavuttanut laajan teknisen käytön. Esimerkkinä tällaisesta johdannaisesta voidaan mainita karboksimeetyyliselluloosa, kaupallisena merkintänä CMC, jonka suhteen mahdollisuus sovittaa substituointiaستetta (DS), sallii erittäin laajaan viskositeettialueeseen kuuluvat tuotteet ja on aikaansaanut laajan käytön lisäaineena esim. elintarvikkeissa, pesuaineissa, maaleissa ja sentapaisissa. Useimpien selluloosamateriaalien ja myös tietyssä määrässä CMC:n suhteen ovat kuitenkin monimutkaiset valmistusmenetelmät niihin liittyvine alhaisine tuotoksineen ja suurine kustannuksineen asettaneet esteen johdannaisten yleisemmän käytön tielle, vaikka kokeitten osoittamat ominaisuudet olisivat muuhun suuntaan viittaavia.

Tämän keksinnön mukaan on etsitty mahdollisuutta aikaansaada piin ja karboksimeetyyliselluloosan yhdistelmä. Tällaista yhdistelmää on tavallisen kielenkäytön mukaisesti nimitetty muunnokseksi, nimittäin

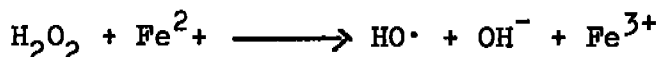
piin avulla muunnetuksi karboksimeytylliselluloosaksi.

Selluloosamolekyylin suhteellisen monimutkainen rakenne sekä vaikeus löytää sopiva analyysimenetelmä ovat aiheuttaneet sen, ettei ole ollut mahdollisuutta todeta, esiintyykö pii keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetussa tuotteessa selluloosamolekyyliin kemiallisesti soveltuna.

Tämän keksinnön lähtökohdaksi on valittu sen mahdollisuuden tutkiminen, että keksinnön mukainen menetelmä toteutettaisiin ns. radikaali-reaktioitten avulla.

Radikaalireaktiot voidaan panna alulle käyttäen vetyperoksidia ja sellaisen metallin ionia, joka voi esiintyä useissa hapetusasteissa ja joka hapetuksessa muuttaa valenssiaan yhdellä yksiköllä. Esimerkkinä tällaisesta metalli-ionista voidaan mainita kaksiarvoinen rauta (Fe^{2+}), joka sopivimmin lisätään ferrokloridin (FeCl_2) muodossa.

Reaktiomekanismin (alkuunpanovaiheen) vapaitten radikaalien muodostamiseksi uskotaan tapahtuvan seuraavan kaavan mukaan



Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettu tuote on osoittanut omaavansa hyviä ominaisuuksia käytettäessä sitä päällystysaineena, kuitumassaliimana, aaltopahviliimana, tapettiliisterinä ja säkkiliisterinä, koska sen liimaus- ja kalvonmuodostusominaisuudet ovat erittäin hyvät.

Tuote on helpommin veteenliukeneva kuin tavallinen karboksimeytylliselluloosa.

Keksintöä selitetään lähemmin seuraavassa sovellutusesimerkin avulla.

500 g alkaliselluloosaa (vastaten noin 1 moolia selluloosaa), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 33 % ja joka sisälsi 15 % natriumhydroksidia (laskettuna 100-prosenttisena natriumhydroksidina) jauhettiin noin 30 minuutin ajan Werner-Pfleider'in laboratoriomyllyssä. Sen jälkeen lisättiin kahdessa eri kokeessa natriummetasilikaattia, jonka kaava oli $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, määrissä 0,5 ja 1 moolia. Seokseen lisättiin 117 g

(vastaten 1 moolia) natriummonoklooriasetaattia, ja jauhatusta jatkettiin edelleen n. 30 minuuttia.

Vetyperoksidia ja kaksiarvoista rautaa lisättiin kolmessa eri kokeessa, määrien suhteen ollessa vakio kolmessa eri tasossa, nimittäin 8/2, 16/4 ja 24/6. Vetyperoksidi on laskettu 30-prosenttisena liuoksena ja rautamäärä 0,65-prosenttisena rauta(II)kloridiliuoksena. Ilmoitetut peroksidi- ja rautapitoisuudet on laskettu kuivan selluloosan määrästä.

Aineseos kuumennettiin höyryn avulla lämpötilaan n. 85°C ja sekoitusta jatkettiin n. 1,5 tunnin ajan.

Vetyperoksidi ja kaksiarvoinen rauta voidaan lisätä ennen natriummonoklooriasetaatin lisäämistä, tämän lisäyksen jälkeen tai sen aikana.

Valmistetusta tuotteesta otettiin koetteita, jotka neutraloitiin suolahapolla ja pestiin 70-prosenttisella alkoholilla.

Näin puhdistettu, kolmesta eri koesarjasta saatu aine tutkittiin, jolloin saatiin allaolevassa taulukossa ilmoitetut arvot.

Analyysi	Koesarjan numero		
	1	2	3
Substituutioaste, DS	0,31	0,34	0,27
Jäljelle jäänyt kuitumäärä, %	14,0	9,6	39,1
Viskositeetti, 2-prosenttinen liuos, cP	317	60	330
NaCl-pitoisuus, %	0,10	0,40	0,12
Na-karboksimetyyliselluloosaa, %	99,6	99,8	99,3
Kuiva-ainepitoisuus, %	97,3	98,1	98,3
Sameus, cm	391	353	384
pH	7,3	7,1	7,9
SiO ₂ -pitoisuus, %	20,5	20,7	20,9

Keksinnön mukaisen menetelmän reaktiomekanismi ei ole täysin selvitetty. Niinpä ei voida varmuudella ilmoittaa, missä määrin pii on kemiallisesti sidottu lopputuotteeseen.

Keksinnön mukainen menetelmä ei ole rajoitettu selitettyyn sovellutusmuotoon, vaan sitä voidaan muunnella keksinnön periaatteen puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä piin avulla muunnetun karboksimeytyyliselluloosan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sopivimmin niin sanotun alkaliselluloosan muodossa olevaan selluloosaan lisätään silikaattia, sopivimmin natriumsilikaattia, esim. natriummetasilikaattia, sekä natriummonoklooriasetaattia yhdessä vetyperoksidin kanssa sellaisen metalli-ionin läsnäollessa, jossa esiintyy vähintään kaksi hapetusastetta, jolloin metalli-ioni viedään seokseen alimman hapetusasteensa omaavana sekä että komponentit sekoitetaan keskenään lämmityksen alaisena.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silikaatti lisätään vesilasin muodossa, joko nestemäisenä tai jauhemaisena.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosa ja natriummetasilikaatti, jolla on kaava $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sekoitetaan keskenään suhteessa 1 mooli selluloosaa 0,5-1 mooliin silikaattia.

Patentkrav

1. Sätt att framställa kiselmodifierad karboximetylcellulosa, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosan, företrädesvis i form av så kallad alkalicellulosa tillsätts ett silikat, företrädesvis natriumsilikat, t. ex. natriummetasilikat, samt natriummonokloracetat tillsammans med väteperoxid i närvaro av en metalljon som uppvisar åtminstone två oxidationsstadier, varvid metalljonen tillföres i det lägsta oxidationsstadiet, och att komponenterna blandas under uppvärmning.

2. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att silikatet tillsättes i form av vattenglas, antingen i flytande form eller pulverform.

3. Sätt enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosa och natriummetasilikat med formeln $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ blandas i mängdförhållandet 1 mol cellulosa till 0,5 - 1 mol silikat.

Hak. n:o 751408

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien _____
Norja - Norge _____
Ranska - Frankrike _____
Ruotsi - Sverige H 331188 (C08b⁵/00) _____
Saksa - BRD - Tyskland _____
Sveitsi - Schweiz _____
Tanska - Danmark _____
USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Teuvo Tappan

Allekirjoitus