FI000109475B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 109475 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.08.2002

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
D01F 2/06, 2/08

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 931935

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.04.1993

(24) Alkupäivä - Löpdag 29.04.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 30.10.1994

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Birla Research Institute for Applied Sciences,** Birlagram- 456361, Nagda, (M.P.), INTIA, (IN)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Parekh,Indubhai Hemchand,** c/o Birla Research Institute for Applied Sciences, Birlagram - 456361, Nagda (M.P.), INTIA, (IN)
2 •**Roymoulik,Sunanda Kumar,** c/o Birla Research Institute for Applied Sciences, Birlagram - 456361, Nagda (M.P.), INTIA, (IN)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Regeneroidun selluloosakuidun valmistus sinkkivapaalla viskoosimenetelmällä
Framställning av regenererad cellulosafiber med en zinkfri viskosprocess

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 486719,
World Patents Index [online tietokanta], Derwent, tiivistelmä an 1989-184514, SU 1427010

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee viskoosikuitujen (rayon) valmistusmenetelmää. Viskoosiliuos kehrätään luonteeltaan happamaan kehruukylpyyn, joka ei kuitenkaan sisällä sinkkisuolaa, kuten tavanomaiset kylvyt, vaan rikkihappoa, alumiinisulfaattia ja natriumsulfaattia. Kehruu tapahtuu 35 - 60 °C:n lämpötiloissa. Kuidun venytys ja kehruun jälkeiset toimenpiteet suoritetaan tavanomaisella tavalla. Saaduilla regeneroiduilla selluloosakuiduilla on uudenlainen poikkileikkaus, nimittäin 'c'-poikkileikkaus, jota ei ole koskaan aikaisemmin saavutettu. Kuitujen kiilto ja pehmeys on parantunut.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av rayonull. Viskoslösningen spinns i ett spinnbad, vilket är av sur natur men saknar zinksalt såsom sedvanliga bad. Spinnbadet innehåller svavelsyra, aluminiumsulfat och natriumsulfat. Spinningen sker vid temperaturer från 30 till 60 °C. Sedvanliga uttöjnings- och efterspinningsoperationer utförs efter behov. De erhållna, regenererade cellulosafibrerna har nya tvärsnitt, dvs. ett "c"-tvärsnitt, vilket aldrig tidigare uppnåtts. Ullen uppvisar ökad lyster och mjukhet.

Regeneroidun selluloosakuidun valmistus sinkkivapaalla viskoosimenetelmällä

Esillä oleva keksintö liittyy viskoosi (rayon) -kuitujen, -filamenttien ja -kalvojen valmistukseen viskoosimenetelmällä. Erityisemmin se liittyy parannettuun viskoosiliuoksen happamaan, sinkkisuolaa sisältämättömään kehruukylpyyn tapahtuvaan kehruumenetelmään.

Regeneroitujen selluloosatuotteiden valmistus, kuten viskoosikuidun, -kalvojen ja -filamenttien valmistus viskoosimenetelmällä käsittää aloitusvaiheen, jossa selluloosamateriaali muunnetaan alkaliselluloosaksi emäksisellä soodaliuoksen käsittelyllä. Sitten alkaliselluloosa silputaan, vanhennetaan ja muunnetaan edelleen selluloosa-ksantaatiksi hiilidisulfidi-käsittelyllä. Selluloosa-ksantaatti liuotetaan sitten laimeaan natriumhydroksidi-liuokseen, että saadaan haluttu selluloosa- ja alkalipitoisuus. Näin saatua liuosta kutsutaan viskoosiksi, joka edelleen suodatetaan, kypsytetään, siitä poistetaan ilma, ja sitten se ekstrudoidaan kehruusuulakkeen läpi kehruukylpyyn, joka muodostuu pääasiassa rikkihaposta, sinkkisulfaatista ja natriumsulfaatista.

Tavanomaisen menetelmän kehruukylpy sisältää olennaisesti sinkkisulfaattia tai joitakin muita liukoisia sinkkisuoloja, jotka toimivat regeneraation hidasteina. Joko viskoosissa tai kehruukylvyssä läsnä olevat sinkkisuolat muodostavat sinkkiksantaatti-suoloja filamentissa, jotka ovat stabiilimpia yhdisteitä kuin selluloosa-ksantaatti, ja jotka sen vuoksi mahdollistavat filamenttien venytysilmiön. Sinkin tiedetään olevan erittäin myrkyllinen kemikaali, ja sen läsnäolo laskuvesissä, jopa ppm-rajoissa, on kyseenalaista erityisesti juomatarkoituksiin ja meren eläville. Saastumisongelman lisäksi, sinkkisulfaatin runsaalla käytöllä viskoosimenetelmässä on selvästi muita huomattavia haittoja. Se on kallista ja sillä on myös tai-

pumusta, tiettyyn rajaan asti, karstata kehruulaitteita saostumilla.

Sinkkisulfaatin lisäksi kehruukylvyssä käytetään myös muita viskoosin säätöaineita, kuten polyeteeniglykoleja, polyeteenioksideja, tiettyjä amiineja, formaldehydiä, jne, regeneraation lisähidasteina, erityisesti silloin kun vaaditaan hyvin lujia kuituja. Kaikki nämä viskoosin orgaaniset säätöaineet eivät ainoastaan aiheuta prosessointivaikeuksia, vaan ne aiheuttavat myös vakavan ilman ja veden saastumisongelman. Ne liitetään myös haitallisiin fysiologisiin vaikutuksiin.

Siksi ajateltiin olevan toivottavaa, ainakin tietyissä kaupallisissa sovellutuksissa, kuten tavallisen viskoosin valmistuksessa, kehittää täysin sinkitön menetelmä.

Siksi esillä olevan keksinnön tärkeimpänä päämääränä on kehittää täysin sinkitön viskoosimenetelmä regeneroidun selluloosakuidun valmistamiseksi.

Siksi esillä olevan keksinnön toisena päämääränä on tuottaa menetelmä ja kehruukylpy-systeemi, joiden vettä ja ilmaa saastuttava vaikutus on vähentynyt.

Tämän keksinnön päämääränä on edelleen esittää uusi menetelmä, joka eliminoi sinkin tai sinkkisuolat viskoosiliuoksesta ja kehruukylvystä, mutta joka silti tuottaa tyydyttävän regeneraation hidastumisen siten, että kehruukylvyn läpi ekstrudoitavaan kuituun saadaan tarpeellinen lujuus.

Tämän keksinnön vielä yhtenä päämääränä on esittää sellainen menetelmä, jonka kehruukylvyssä käytetään helposti saatavissa olevia kemikaaleja, jotka ovat halpoja, ja jotka tekevät sen vuoksi menetelmästä taloudellisen ja myöskin käyttövarman.

Keksinnön päämääränä on edelleen tuottaa viskoosin, rayonin valmistusmenetelmä, jonka mainitun menetelmän kehruukylvyn liuos edistää filamentin hydraatiota ja ksantaa-

tin stabiilisuutta samoin kuten sinkki, mutta ilman sinkkiin liittyviä haittoja, nimittäin saastuttavien vesien synnyttämistä ja kehruusuulakkeen tai kehruukylvyn putkistojen karstaamista.

Tämän keksinnön vielä yhtenä päämääränä on tuottaa menetelmä sellaisten kuitujen valmistamiseksi, joiden tunnusmerkit ovat parantuneet suhteessa kiiltoon, pehmeyteen ja käsiteltävyyteen.

Tämän keksinnön päämääränä on myös eliminoida sinkkisuola jo olemassa olevasta viskoositeollisuudesta ilman, että valmistukseen vaikutetaan haitallisesti.

Vielä yhtenä esillä olevan keksinnön päämääränä on tuottaa sinkitön viskoosimenetelmä erilaisten normaalin viskoosin laatujen, kuten eri denieristen, eri pituisten, eri täyteaineilla värjättyjen (pigmentoitujen) kuitujen, ja muiden tavallisen viskoosin laatujen valmistamiseksi.

Tämän keksinnön vielä yhtenä tärkeänä päämääränä on tuottaa menetelmä kuitujen valmistamiseksi, joiden värin absorption tunnusmerkit ovat parantuneet.

Yhä edelleen keksinnön päämääränä on esittää sellainen parannettu menetelmä, jossa viskoosiliuoksen valmistuksessa ei käytetä mitään lisäainetta.

Täten tämän keksinnön vielä yhtenä päämääränä on esittää parannettu menetelmä viskoosin, rayonin valmistamiseksi, jonka viskoosiliuoksen valmistuksessa ei käytetä mitään lisäainetta, ja jossa sinkin tai sinkkisuolojen käyttö kehruukyvlyssä regeneraation hidasteina on täysin eliminoitu.

Muut esillä olevan keksinnön päämäärät ja edut käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

Tavoitellessamme päämääräämme olemme kokeilleet monia kahdenarvoisia ja kolmenarvoisia metalli-ioneja, kuten magnesiumsulfaattia, rautasulfaattia, alumiinisulfaattia (alum), jne, ja myös jotakin orgaanista yhdistettä, kuten ureaa, ja tutkittiin selluloosa-ksantaatin va-

kio-hajoamisnopeutta. Tuloksena laajoista kokeista, jotka suoritettiin myrkyllisen sinkki-yhdisteen korvaamiseksi kehruukylvyssä myrkyttömällä yhdisteellä, löysimme alumiinisulfaatin (alum) parhaimmin sopivaksi kemikaaliksi, joka todettiin myös taloudelliseksi ja ympäristöllisesti kilpailukykyiseksi sinkkisulfaatin kanssa. Laskuveden saastuttavuus vähenee myös olennaisesti.

Tavallisen viskoosikuidun poikkileikkaus on sahalaitainen ja epäyhtenäinen. Filamentin poikkileikkauksen geometrialla on suuri vaikutus melkoiseen määrään tärkeitä tunnusmerkkejä, esim. kiiltoon, pintaan, käsiteltävyyteen ja tuntuun. Tiedetään, että yhtenäinen ja ei-sahalaitainen poikkileikkaus, 'C'-muotoisena tai tasapintaisena, antaa kuiduille hyvin kiiltävän ulkomuodon.

On havaittu, että kehittämämme menetelmä on tehnyt meille mahdolliseksi saavuttaa yksi päämääristä, ja se on vakuuttanut meidät, että sinkkisulfaatti voidaan helposti korvata kehruukylvyn liuoksessa alum:lla, ilman että käyvässä laitoksessa kohdataan mitään ongelmia, lopettamalla korvattavan sinkkisuolan lisääminen ja lisäämällä alumiinisulfaattia asteittain kehruukylpyyn.

Olemme edelleen havaineet, että pystymme valmistamaan poikkileikkaukseltaan yhtenäisiä 'C'-muotoisia kuituja, näin taaten parannettuja optisia ominaisuuksia.

Olemme yhä edelleen havainneet, että esillä olevan keksinnön mukaisten kuitujen värin affiniteetti on suurempi kuin sinkkimenetelmän kuiduilla, ja että ne vaativat pienemmän määrän väriä tuottamaan samanlaisen värjäytymisvaikutuksen, kuin sinkkimenetelmän tavallinen viskoosi.

Tavanomaisessa menetelmässä viskoosi-, rayonkuidun valmistamiseksi, sinkkisuolojen läsnäolo viskoosissa tai kehruukylvyssä on olennaista, sillä filamentin pinnan rakenteen muodostuminen riippuu sinkki-selluloosa-ksantaatin muodostumisesta. Väitetään myös, että sinkkiyhdiste aiheuttaa melkoisen nousun sinkki-selluloosa-ksantaatti-gee-

lin plastisuudessa siten, että sitä voidaan venyttää paljon nopeammin kuin natrium-selluloosa-ksantaattia. Vaikka monia teorioita on esitetty selittämään sinkin ja sinkki-selluloosa-ksantaatin tärkeyttä filamenttien rakenteellisessa muodostumisessa viskoosimenetelmässä, kuitenkin yhä avoimena kysymyksenä on, onko sinkki-selluloosa-ksantaatilla vai ei jokin elintärkeä rooli myöhemmässä rakenteen muodostumisessa.

On mainintoja, että joissakin tapauksissa hapan kehruukylpy ei sisällä sinkkisuolaa, mutta sinkin vaikutuksen kompensoimiseksi monia tertiäärisiä mono-amiineja, kuten metylolia, dimetyyliamiinia, metyloli-meta-metyyliamiinia, metyloli-dietyyliamiinia tai muita amiineja, kuten dimetyyliamiineja, ja aldehydejä, kuten formaldehydiä, käytetään joko viskoosissa tai kehruukylvyssä regeneraation hidasteena tai lisäaineina kehruukylvyssä. Kaikki nämä säätöaineet liittyvät joko tavalla tai toisella korkeisiin kustannuksiin tai ilman tai veden saastumiseen. Mitään käytännöllistä menetelmää ei ole keksitty näiden lisäaineiden talteen ottamiseksi kehruukylvystä, ja niinpä kehruukylvyssä esiintyy asteittaista lisäaineiden tai niiden reaktiotuotteiden kasautumista, minkä vuoksi niitä on läsnä ulos virtaavassa jätekäsittelyyn ohjatussa pesuvedessä. Tämä on erittäin epätoivottavaa, koska ne lisäävät olennaisesti biologista hapentarvetta (B.O.D.), jota täytyy alentaa valtion ja keskusvirastojen vahvistamia standardi-tasoja vastaaviksi.

Joitakin mainintoja on myös, joissa alumiiniyhdisteitä ehdotetaan käytettäväksi kehruukylvyssä yhdessä sinkkisulfaatin kanssa tai ilman sitä, mutta mikään näistä lähestymistavoista ei ole saavuttanut kaupallista tasoa.

Lyhyesti sanottuna keksintömme tuottaa menetelmän regeneroidun selluloosakuidun, jonka kiiltoa ja pehmeyttä on parannettu, ja joka poikkileikkaukseltaan on olennaisesti 'C' pinnan ollessa hyvin kehittynyt, valmistamisek-

si, mikä käsittää viskoosi-laatuisen massan liotuksen emäksisessä 17,5 - 18,5 %:n soodaliuoksessa alkaliselluloosan valmistamiseksi, jossa 33 - 34 % on selluloosaa ja 15,55 - 16,00 % natriumhydroksidia, alkaliselluloosan silppuamisen, tämän vanhentamisen viskoottisen liuoksen saamiseksi, jonka viskositeetti on 35 - 75 kuulan putoamissekuntia (ball fall seconds), alkaliselluloosan muuntamisen selluloosa-ksantaatiksi antamalla sen reagoida 28 - 33 %:n hiilidisulfidin kanssa, viskoosi-liuoksen valmistuksen ksantaatista liuottamalla tätä laimeaan emäksiseen soodaliuokseen, jossa mainitussa viskoosi-liuoksessa on 6 - 11 % selluloosaa ja emäksisen soodan/selluloosan suhde 52 - 60 %, antaen viskoosi-liuoksen kypsyä, ja sen jälkeen saattamalla kypsynyt liuos kehruussa kehruukylpyyn, jonka on tunnettu siitä, että kehruukylpy on sinkitön, kehruukylvyn sisältäessä 6,5 - 12 % rikkihappoa, 0,3 - 2,0 % alumiinisulfaattia [$Al_2(SO_4)_3$] ja 18 - 26 % natriumsulfaattia, mitä seuraa kehrätyn filamentin venytys ja sen jälkeen regenerointi, desulfurointi, valkaisu, viimeistys ja filamentin kuivaus.

Vielä erityisemmin, seuraavat vaiheet seuraavat menetelmässämme.

Viskoosi-laatuista massaa liotetaan 17,5 - 18,5 % emäksisessä soodaliuoksessa. Ylimäärä alkalia poistetaan puristamalla sopivassa määrin siten, että alkaliselluloosa saadaan sisältämään 33 - 34 % selluloosaa ja 15,5 - 16 % natriumhydroksidia. Alkaliselluloosa silputaan, ja vanhennetaan halutun 35 - 75 kuulan putoamissekunnin viskositeetin saamiseksi. Sitten alkaliselluloosa käsitellään 28 - 33 % hiilidisulfidilla. Näin muodostunut selluloosa-ksantaatti liuotetaan laimeaan emäksiseen soodaliuokseen viskoosin valmistamiseksi, joka sisältää 6 - 11 % selluloosaa ja emäksisen soodan/selluloosan suhteen ollessa 52 - 60 %. Valmistettu viskoosi suodatetaan, siitä poistetaan ilma, ja sitä kypsytetään saavuttamaan Hottonroth-luvuksi 7 -

12. Se kehrätään kehruukylpyyn, joka sisältää 6,5 - 12 % rikkihappoa, 0,3 - 2,0 % alumiinisulfaattia ($Al_2(SO_4)_3$) ja 18 - 26 % natriumsulfaattia. Muita metallisuoloja, kuten magnesiumsulfaattia, rautasulfaattia, voidaan myös käyttää. Kehruumenetelmästä sinkkisuola on täysin eliminoitu. Kehruukylvyn lämpötilaa voidaan pitää 35 - 60 °C:ssa ja kehruunopeus 30 - 75 m/min:ssa. Näin muodostettuja filamentteja voidaan venyttää ilmassa 35 - 70 %. Sitten kuitu/filamentit regeneroidaan täysin, desulfuroidaan, valkaistaan, viimeistellään ja kuivataan tavanomaisella tavalla.

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä (eli alum-menetelmällä) valmistettujen kuitujen poikkileikkaus esitetään kuvassa 1 liitteenä olevissa kuvissa, verrattuna sinkkimenetelmän tavalliseen viskoosiin ja sinkkimenetelmän HMW- kuituun. Kuvissa on selvä todiste, että esillä olevan menetelmän mukaisilla kuiduilla on yhtenäinen 'C'-muotoinen poikkileikkaus, pinnan ollessa hyvin kehittynyt, ja välissä jonkin verran laskostunutta osaa. Tällainen poikkileikkaus osoitti myös parantunutta kiiltoa ja pehmeää tuntua.

On olemassa muutamia teknisen tason kirjallisia ehdotuksia, joissa sinkin tai sinkkisuolojen käyttöä on etsitty korvattavaksi alumiinisuoloilla.

Yksi tällainen teknisen tason ehdotus on käyttää alumiinisulfaatin korkeita pitoisuuksia, jotka voivat olla noin puolet tai yhtä suuria kuin kehruukylvyssä läsnä olevan rikkihapon määrä. Edelleen tässä teknisen tason ehdotuksessa on käyttää lisäaineita, kuten alumiinihydroksidia, viskoosi-liuoksessa. Tämä alumiinisuolojen yhdistelmä ei ole mahdollistanut kaupallisesti elinkelpoista menetelmää. Lisäksi viskoosikuidun ominaisuudet eivät ole parantuneet yhtä hyvin kuin keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Toinen teknisen tason ehdotus on käyttää erityisesti valmistettua viskoosi-pohjaista alkaliliuosta, joka

käsittää erityisiä natriumkarbonaattia ja natriumhydroksidia käyttäviä neutralointitekniikoita. Kehruukylpyyn ehdotettiin alumiinisulfaattia. Viskoosi-pohjainen liuos täytyy siten valmistaa erityisesti, sillä kuitujen saostumista kehruukylvyssä ei voida muuten saavuttaa. Tämäkään menetelmä ei ole kaupallisesti elinkelpoinen, ja se tekee menetelmästä hyvin kalliin, koska siinä vaaditaan erikoislaitteiston sentrifugia, ja kemikaaleja viskoosi-pohjaisen liuoksen valmistukseen.

Kolmas teknisen tason ehdotus on käyttää vesipitoista saostavaa kylpyä, jossa käytetään yhtä suuria määriä rikkihappoa ja alumiinisulfaattia. Rikkihappoon verrattuna alumiinisulfaattia on mahdollista käyttää aina kaksinkertaisiin määriin asti. Edellisen lisäksi menetelmässä ehdotetaan käytettäväksi orgaanisia yhdisteitä, kuten naftaleenin sulfonihappoa huomattavina määrinä. Tämä tekee menetelmästä hyvin monimutkaisen ja kalliin.

Neljännessä teknisen tason ehdotuksessa (julkaisu C.A.-99-1983-5 4949d) on tutkittu moniarvoisten metallien vaikutusta selluloosa-ksantaatin hajoamisnopeuteen koaguloivassa kylvyssä. Siinä ehdotetaan sinkkisuolojen korvaamista kehruukylvyssä yhtä suurilla määrillä alumiinisulfaattia. Täten alumiinisulfaatin määrä on noin 20 % rikkihapon määrästä, mikä on hyvin korkea prosenttiosuus. Tutkimus osoitti ksantaatin hydrolyysin vähenemistä. Ilmeisesti kuituominaisuuksista ja C-poikkileikkauksisen kuidun saamisesta ei mainita mitään.

Viides teknisen tason menetelmä suosittelee kehruukylvyn käyttöä, jossa on tavanomainen rikkihappo, natriumsulfaatti ja sinkkisulfaatti, ja lisäksi huomattavia määriä alumiinisulfaattia, jota on kolme kertaa sinkkisulfaatin määrä. Tällainen menetelmä ei vältä sinkkisuoloja, ja siten sinkkisuolojen läsnäolo vaikuttaa kuituominaisuuksiin.

Kuudes teknisen tason ehdotus suosittelee kuitenkin sinkittömän koaguloivan kylvyn käyttöä, joka sisältää moniarvoisia metalli-ioneja. Kylvyn koostumuksella on hyvin korkeita moniarvoisten metalli-ionien, kuten alumiinin, pitoisuuksia. Kuitenkin moniarvoisten metalli-ionien tällaisten korkeiden pitoisuuksien käytöstä johtuen, kehrätyn kuidun saadut kriittiset ominaisuudet ovat kaukana tyydyttävistä, ja teknisen tason kuiduissa eivät kaikki esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä saadun kuidun ominaisuudet yhdisty.

Vielä yksi, seitsemäs teknisen tason ehdotus, on jälleen kirjallinen työ, jossa ehdotetaan kehruukylvyn sinkkisulfaatin korvaamista alumiinisulfaatilla. Mitään yksityiskohtia ei ole saatavissa. Kuitenkin jos alumiinisulfaattia käytetään sinkkisulfaatin korvaamiseksi, määrän tulisi olla huomattava.

Olemme kokeita suorittamalla havainneet, ettei suuren kiillon omaavaa, "C"-luonteista kuitua voida saada millään teknisen tason ehdotuksilla. Ei ole myöskään mahdollista yhdistää muita hyödyllisiä ominaisuuksia, kuten suurta lujuutta, kiharuutta ja regeneroinnin hidastuksen hidastamista ja suurta venytettävyyttä ja väri-affiniteettia.

Melko odottamattomasti ja yllättäen olemme laajoilla tutkimuksilla löytäneet, että on mahdollista saavuttaa ainutlaatuinen menetelmä, joka tuottaa kuitua, jolla on kaikki hyödylliset ominaisuudet ja erityisesti "C"-luonne, sen lisäksi että ympäristön saastuminen vähenee, jos kehruukylvyn koostumus korreloi sen komponentteja, ja alumiinisulfaatin määrä pidetään niin alhaisena kuin mahdollista.

Olemme edelleen havainneet, että pelkkä alumiinisulfaatin määrän optimointi ei toimi, ja että sen määrän pitäisi liittyä yhteen muiden ainesosien määrien kanssa siten, että se antaa tasapainotetun kehruukylvyn, joka

pystyy takaamaan kuidun nopean saostumisen, viskoosin hidastetun regeneroinnin, saostetun viskoosin helpon ja tehokkaan jähmettymisen, hyvän kehrättävyyden ja venytettävyyden, hyvän kiillon, pehmeän kuitupinnan tunnusmerkit, pehmeän tunteen kuitua käsiteltäessä, vähemmän kemikaalien käyttöä ja toistettavuuden.

Tietääksemme missään ei käytetä tai missään ei ole julkaistu tai edes vihjattu menetelmään, joka yhdistää kaikki yllä mainitut ominaisuudet, ja sen lisäksi tuottaa "C"-luonteista kuitua. Tämä synnytetään tässä annetuilla esimerkeillä.

Alumiinisulfaatin käyttö alle 0,3 %:n määrinä ei takaa tyydyttävää regeneroinnin hidastusta. Alumiinisulfaatin käyttö yli 2,0 %:n määränä vaikeuttaa "C"-poikkileikkauksisen kuidun valmistusta vaikuttaen sen vuoksi kiillon luonteeseen. Edelleen alumiinisulfaatin määrän tulisi olla niin alhainen kuin 1/10 - 1/90 osa natriumsulfaatista ja 1/5 - 1/50 osa rikkihaposta.

Näin alhaiset alumiinisulfaatin määrät auttavat ainoastaan saamaan kaupallisesti elinkelpoisen, hyvin luotettavan ja toistettavan menetelmän.

Edullisten ja myrkyttömien kemikaalien etsinnässä löysimme alumiinisulfaatin (alum) parhaiten sopivaksi yhdisteeksi korvaamaan sinkki täydellisesti kehruukylvyssä. Alkaliliukoisia alumiiniyhdisteitä, kuten alumiinisulfaattia, alumiinihydroksidia tai natriumaluminaattia voidaan edelleen lisätä pieninä määrinä viskoosiin, toimimaan dispergoivana aineena, ja toimimaan auttavana tukena ksantaatin vakio-hajoamisnopeuden hidastamiseksi kehruumenetelmässä.

Kokeellisten tutkimustemme aikana olemme löytäneet menetelmän tavallisen viskoosin kaupalliseen valmistukseen, josta sinkkiyhdiste on täysin eliminoitu menetelmästä käyttämällä kehruukylvyssä alumiinisulfaattia. Viskoosi voi sisältää, tai sitten ei, joitakin lisäaineita.

Keksintö suoritetaan kehräämällä viskoosi sinkittömään kehruukylpyyn, joka sisältää alum:a olosuhteissa, jotka johtavat filamenttiin, jolla on tuntuva määrä pintaa, yhtä paljon tai jopa enemmän kuin sellaisella, joka on valmistettu sinkkisulfaatin läsnä ollessa. Vasta muodostetun touvin venytettävyys ei häviä, kun alum:a on kehruukylvyssä läsnä. Viskoosifilamentit kehrätään happamaan kehruukylpyyn, joka sisältää rikkihappoa, natriumsulfaattia ja alumiinisulfaattia, ja ne altistetaan 35 - 70 %:n asteiselle venytykselle ilmassa. Filamentit tai katkokuidut regeneroidaan sitten täydellisesti laimeassa, happamassa vesipitoisessa kylvyssä, 80 - 100 °C:ssa. Jalostavat lisävaiheet, kuten desulfurointi, valkaisu, viimeistys suoritetaan tavanomaisella tavalla.

Suoritettaessa esillä olevan keksinnön mukaista viskoosin kehräystä, voimme käyttää mitä tahansa sopivaa viskoosikoostumusta, joka on peräisin hyvin tunnetusta menetelmästä viskoosifilamenttien muodostamiseksi. Viskoosia valmistettaessa on edullista käyttää selluloosaa, jonka D.P.-jakauma on yhtenäinen, 300 - 1000 DP tehtynä kraft-, sulfiitti-, lyhyellä puuvillakuidun tai kylmällä emäksellä puhdistetuilla massoilla. Menetelmä voidaan suorittaa tavanomaisella tai modifioidulla viskoosikoostumuksella, joka käsittää noin 6 - 11 % selluloosaa ja emäksisen soodan/selluloosan suhteen ollessa 52 - 60 %. Viskoosiliuos voidaan valmistaa yleisen käytännön mukaisesti, siten että kypsymisindeksi on 7 - 12°H ksantantoimalla alkaliselluloosa halutulla määrällä hiilidisulfidia, sanotaan 28 - 33 %:lla.

On myös edullista kehrätä viskoosi sinkittömään kehruukylpyyn, joka sisältää 6,5 - 12 % rikkihappoa, 18 - 28 % natriumsulfaattia ja 0,3 - 2,0 % alumiinisulfaattia 35 - 60 °C:n lämpötilassa. Näin muodostetut filamentit venytetään ilmassa haluttuun laajuuteen, sanotaan 35 - 70 %.

Alum-menetelmän kehruukylvyssä läsnä oleva alumiinisulfaatti ei aiheuta mitään ongelmaa CS_2:ssä tai suolan talteenottosysteemissä, päin vastoin se lisää CS_2:n ja H_2S-kaasujen vapautumista verrattuna sinkkisulfaattia sisältävään kehruukylpyyn. Kehruukylvyssä olevan $Al_2(SO_4)_3$:n on havaittu olevan myös taloudellinen ja ympäristöllisesti edullinen sinkkisulfaattiin verrattuna. Laskuvesien saastuminen vähenee olennaisesti.

Keksintöä kuvataan edelleen seuraavilla erityisillä esimerkeillä, jotka annetaan ainoastaan keksinnön valaisemiseksi, eikä niitä pidä tulkita millään tavoin rajoittaviksi.

Liitteenä olevassa mikroskooppivalokuvassa, kuviossa 1 on suurennettuna (noin 1000 X) esillä olevan keksinnön (alum-menetelmä) mukaisten kuitujen poikkileikkauskuvia.

Kuviossa 2 on suurennettuna (noin 1000 X) sinkkimenetelmällä (eli kehruukylvyssä $ZnSO_4$) valmistettujen tavallisten viskoosikuitujen poikkileikkauskuvia.

Kuviossa 3 on suurennettuna (noin 1000 X) kaupallisten HMW-kuitujen poikkileikkauksen mikroskooppivalokuva.

Esimerkki 1

Tavallista viskoosi-laatuista massaa liotettiin 17,5 % natriumhydroksidi-liuoksessa, poistaen alkaliylimäärä puristamalla. Näin saatu alkaliselluloosa silputtiin ja vanhennettiin. Vanhennettu alkaliselluloosa käsiteltiin 30 % hiilidisulfidilla, perustuen alkaliselluloosassa läsnä olevaan alfa-selluloosaan. Näin muodostunut natriumselluloosa-ksantaatti liuotettiin sitten laimeaan emäksiseen soodaliuokseen viskoosin muodostamiseksi. Viskoosi sisälsi 10 % selluloosaa ja 5,8 % natriumhydroksidia, jonka kuulan putoaminen tapahtui 55 s:ssa. Sitten se suodatettiin, siitä poistettiin ilma ja se kypsytettiin 10°H:ksi. Kypsytetty viskoosi ekstrudoitiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 8 %

rikkihappoa, 23 % natriumsulfaattia ja 0,46 % alumiinisulfaattia 50 °C:n lämpötilassa. Kehruukylpy ei sisältänyt sinkkisuolaa. Filamentteja venytettiin 40 - 60 % ilmassa, ja leikattiin katkokuiduiksi. Sitten kuidut regeneroitiin täydellisesti happamassa vesipitoisessa kylvyssä, 95 °C:ssa, desulfuroitiin, valkaistiin ja viimeisteltiin, ja kuivattiin tavanomaisella tavalla. Näin saadulla kuidulla on seuraavat ominaisuudet, C-poikkileikkauksen lisäksi,

Denier	1,51
Ilmastoidun lujuus [g/den]	2,63
Märkälujuus [g/den]	1,35
Märkä/ilmastoitu -suhde %	51,4
Ilmastoidun venymä %	20,8
Märkävenymä %	23,6

Esimerkki 2

Viskoosi valmistettiin samalla tavalla, kuin esimerkissä 1 kuvattiin, paitsi että NaOH:a oli % ja CS_2:a oli %. Selluloosapitoisuus viskoosissa oli 9,5 % ja alkalipitoisuus 5,4 %. Viskoosin viskositeetti kehruuhetkellä oli 48 kuulan putoamissekuntia 20 °C:ssa. Viskoosi ekstrudoitiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 95 g/l rikkihappoa, 6 g/l alumiinisulfaattia ja 290 g/l natriumsulfaattia 48 °C:ssa. Vasta muodostettuja 1,2 denierin filamentteja venytettiin 48 % ilmassa, ja suoritettiin tavalliset puhdistus- ja viimeistyskäsittelyt. Kuiduilla on hyvä kiilto, pehmeä tuntu ja käsiteltävyys, poikkileikkauksen ollessa 'C'-muotoinen. Kuiduilla on seuraavat fysikaaliset ominaisuudet:

Denier	1,17
Ilmastoidun lujuus [g/den]	2,50
Märkälujuus [g/den]	1,24
Märkä/ilmastoitu -suhde %	49,7
Ilmastoidun venymä %	17,5
Märkävenymä %	22,0

Esimerkki 3

Viskoosiliuosta, kuten esimerkissä 1 kuvattiin, käyttäen synnynnäistä massaa, jonka kypsymisindeksi oli 9,6°H, kehrättiin 3 denierin kuiduksi ekstrudoimalla kehruukylpyyn, joka sisälsi 8,5 % rikkihappoa, 0,46 % $Al_2(SO_4)_3$ ja 23 % natriumsulfaattia. Kehruukylpyä ylläpidettiin 50 °C:ssa ja kehruukoneen nopeus oli 45 m/min. Filamentteja venytettiin noin 47 % ilmassa, leikattiin katkokuiduiksi, ja suoritettiin tavalliset kuidun puhdistukset.

Kuiduilla on tasainen, miltei ei-sahalaitainen pinta poikkileikkauksen ollessa 'C'-muotoinen. Muut fysikaaliset tunnusmerkit annetaan alla:

Denier	3,30
Ilmastoidun lujuus [g/den]	2,35
Märkälujuus [g/den]	1,22
Märkä/ilmastoitu -suhde %	51,9
Ilmastoidun venymä %	20,0
Märkävenymä %	23,3

Esimerkki 4

Valmistettiin 10,3 % selluloosaa ja 5,7 % alkalia sisältävä viskoosiliuos 30 %:lla hiilidisulfidia, jonka viskositeetti oli 57 kuulan putoamissekuntia.

Se suodatettiin, siitä poistettiin ilma ja se kypsytettiin 10,3°H:ksi. Tämä viskoosi ekstrudoitiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 7,7 % rikkihappoa, 1,1 % alumiinisulfaattia ja 22,5 % natriumsulfaattia 47 °C:n lämpötilassa. Filamentteja venytettiin 52 % ilmassa. Kuiduille tehtiin normaali puhdistuskäsittely, kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Kuiduilla on seuraavat ominaisuudet C-muotoisen poikkileikkauksen lisäksi.

Denier	1,53
Ilmastoidun lujuus [g/den]	2,60
Märkälujuus [g/den]	1,31
Märkä/ilmastoitu -suhde %	50,5
Ilmastoidun venymä %	20,0
Märkävenymä %	23,5

Esimerkki 5

Valmistettiin viskoosi A ja B, kuten esimerkissä 1 ja 2, ja kehrättiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 95 - 100 g/l rikkihappoa, 6 g/l alumiinisulfaattia ja 290 g/l natriumsulfaattia, kehruusuulakkeen läpi, jossa oli 19000 reikää, reiän halkaisijan ollessa 70 mikronia. Kehruuolosuhteet asetettiin 1,15 ja 1,5 denierin kuiduksi, venytettynä 50 % ilmassa ja leikattuna 44 mm:n pituisiksi katkokuiduiksi A ja B. Leikatut kuidut, A ja B erikseen, regeneroitiin täydellisesti, desulfuroitiin, valkaistiin, viimeisteltiin ja kuivattiin tavanomaisella tavalla. Kuitujen väri-affiniteetti ja langan lujuus testattiin.

	KUITU A	**KUITU B**
Kuidun laatu	1,15 den x 44 mm 1,5	1,5 den 4 x 44 mm
Denier	1,13	1,41
Ilmastoidun lujuus [g/den]	2,67	2,38
Märkälujuus [g/den]	1,32	1,18
Märkä/ilmastoitu -suhde %	49,3	49,4
Ilmastoidun venymä %	19,0	18,8
Märkävenymä %	23,8	22,0
Langan lujuus:		
Filam. lukumäärä	40	40
Vyyhti-testi (lbs)	57,6	53,4
C.S.P.	2304	2136
Väri-affiniteetti	Suurempi kuin sinkkimenetelmän tavallisella viskoosilla. Hyvä pysyvyys, kirkas sävy.	Suurempi kuin sinkkimenetelmän tavallisella viskoosilla. Hyvä pysyvyys, kirkas sävy.
Käsittely/tuntu	Miellyttävä käsitellä/ pehmeä tuntu.	Miellyttävä käsitellä/ pehmeä tuntu.

Happamien suolojen tehtävänä on pienentää regeneraation nopeutta. Tärkeintä on kuitenkin vedenpoisto- ja liuoksesta irti suolautumistehtävä, joka on yhteistä kaikille sulatteille. Ammoniumsuolojen kyky koaguloitua on natriumsuoloja suurempi, kun taas Mg^{++} :n koaguloitumiskyky on samaa luokkaa kuin Na^{+}:n. Raskasmetallit, kuten Zn^{++}, Fe^{++}, ovat tehokkaampia kuin Na^{+} tai Mg^{++}. Näiden kationien regeneraation hidastus on suunnilleen samaa luokkaa kuin niiden koaguloitumiskyky. Hyvin merkittävä vaikutus saadaan edelleen näillä linjoilla liikuttaessa alumiinisuoloilla, erityisesti alumiinisulfaatilla.

Keksinnön mukaista menetelmää on menestyksellisesti kokeiltu erilaatuisten kuitujen, denierin vaihdellessa välillä 0,8 - 12, kaupalliseseen valmistukseen.

Esimerkki 6

Valmistettiin viskoosi, kuten esimerkissä 1. kuvattiin, suolaindeksin ollessa 10°H, ja se kehrättiin kahteen erilaiseen kehruukylpyyn.

Näyte A kehrättiin kylpyyn, joka sisälsi 8,5 % rikkihappoa, 0,5 % magnesiumsulfaattia ja 23 % natriumsulfaattia 49 °C:ssa. Filamentteja venytettiin 42 %.

Näyte B kehrättiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 8,5 % rikkihappoa, 0,5 % rautasulfaattia ja 22,5 % natriumsulfaattia 49 °C:ssa. Filamentteja venytettiin 45 %.

Touvin venytettävyys $MgSO_4$:n tapauksessa pienentyi jossain määrin, kun taas kuidun kirkkauden vähenemistä havaittiin kehruukylvyn $FeSO_4$:n tapauksessa. Kuidun poikkileikkaus molemmissa tapauksissa oli epäsäännöllinen, ja joitakin laskostumia esiintyi yhdellä tai kahdella puolella. Kuituominaisuudet annetaan alla:

	Näyte A	**Näyte B**
Denier	1,57	1,45
Lujuus [g/den] ilmastoitu	2,54	2,52
märkä	1,22	1,24
Märkä/ilmastoitu -suhde %	48,0	49,2

Venymä %		
ilmastoitu	19,5	18,7
märkä	22,6	23,8

Esimerkki 7

On suoritettu kaupallisesti menestyksellinen koe viskoosilla, joka valmistettiin kuten esimerkissä 1., ja joka kehrättiin kehruukylpyyn, joka sisälsi 7,8 - 10 % rikkihappoa, 0,4 - 0,6 % alumiinisulfaattia ja 22 - 24 % natriumsulfaattia 46 - 49 °C:ssa. Kuiduille tehtiin normaalit desulfurointi-, valkaisu- ja viimeistyskäsittelyt. Havaittiin huomattavaa parannusta kirkkaudessa, kiillossa ja pehmeässä tunnussa verrattuna sinkkimenetelmän normaaliin kuituun. Kuituominaisuudet annetaan alla:

Kuidun laatu	1,5 D x 57 mm BB	1,2 D x 51 mm	0,8 D x 51 mm	12 D x 51 mm
Denier	1,51	1,16	0,9	11,7
Lujuus [g/den]				
ilmastoitu	2,54	2,57	2,59	1,75
märkä	1,31	1,37	1,32	0,71
Märkä/Ilm.-suhde %	51,7	53,0	51,0	40,6
Venymä %				
ilmastoitu	19,1	18,1	18,4	28,5
märkä	23,2	19,3	18,9	34,6
Kiharuus %	12	12	16	12
Langan lujuus (40 Filam.) CSP	1836	2076	2100	-

Kaikilla kuiduilla oli C-muotoinen poikkileikkaus.

Vaikka olemme käsitelleet alumiinisulfaatin käytön yksityiskohtia sinkkisuolan korvaamiseksi, on mahdollista käyttää muita kahdenarvoisia ja kolmenarvoisia metalli-ioneja, kuten magnesiumsulfaattia tai rautasulfaattia alu-

miinisulfaatin sijaan. Muita sopivia samankaltaisia yhdisteitä voidaan myös käyttää, tarvittavissa olosuhteissa. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää joko yksin tai yhdessä niiden sopivien seosten kanssa.

Patenttivaatimukset

1. Valmistusmenetelmä regeneroidulle selluloosakuidulle, jonka kiiltoa ja pehmeyttä on parannettu, ja jonka poikkileikkaus on olennaisesti "C"-muotoinen, pinnan ollessa hyvin kehittynyt, ja joka käsittää viskoosi-laatuisen massan liotuksen emäksisessä 17,5 - 18,5 % soodaliuoksessa alkaliselluloosan valmistamiseksi, joka sisältää 33 - 34 % selluloosaa ja 15,55 - 16,00 % natriumhydroksidia, alkaliselluloosan silppuamisen, tämän vanhentamisen viskoottisen liuoksen saamiseksi, jonka viskositeetti on 35 - 75 kuulan putoamissekuntia, alkaliselluloosan muuntamisen selluloosa-ksantaatiksi antamalla sen reagoida 28 - 33 %:n hiilidisulfidin kanssa, viskoosiliuoksen valmistamisen ksantaatista liuottamalla tämä laimeaan emäksiseen soodaliuokseen, mainitun viskoosiliuoksen sisältäessä 6 - 11 % selluloosaa ja emäksisen soodan/selluloosan suhteen ollessa 52 - 60 %, antamalla viskoosiliuoksen kypsyä ja sen jälkeen saattamalla kypsynyt liuos kehruussa kehruukylpyyn, t u n n e t t u siitä, että kehruukylpy on sinkitön, kehruukylvyn sisältäessä 6,5 - 12 % rikkihappoa, 0,3 - 2,0 % alumiinisulfaattia [$Al_2(SO_4)_3$] ja 18 - 26 % natriumsulfaattia, mitä seuraa kehrätyn filamentin venytys ja sen jälkeen regenerointi, desulfurointi, valkaisu, viimeistys ja filamentin kuivaus tavanomaisella tavalla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kehruukylvyn lämpötilaa ylläpidetään kehruun aikana 35 - 60 °C:ssa, ja kehruunopeutta ylläpidetään 35 - 75 m/min:ssa, ja muodostuneita filamentteja venytetään ilmassa 35 - 70 %.

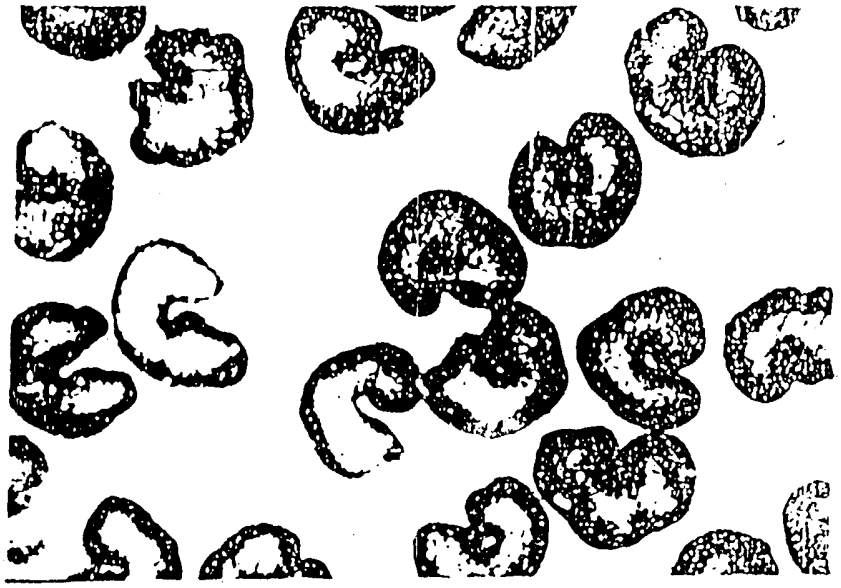
Patentkrav

1. Förfarande för framställningen av regenererad cellulosafiber med ökad glans och mjukhet och med väsentligen 'C'-tvärsektion med väl utvecklat hölje, vilket innefattar att en massa av rayonkvalitet blötlägges i alkalisk 17,5 till 18,5 % natronlut för framställning av alkalicellulosa med 33 - 34 % cellulosa och 15,55 till 16,00 % natriumhydroxid, alkalicellulosan males, densamma åldras för erhållande av en viskös lösning med en viskositet av 35 - 75 kulfallsekunder, alkalicellulosan överföres till cellulosaxantogenat genom reaktion med 28 till 33 % koldisulfid, en viskoslösning från xantogenatet framställes genom upplösning av detsamma i utspädd alkalisk natronlut, varvid nämnda viskoslösning har 6 - 11 % cellulosa och ett förhållande av natriumhydroxid/cellulosa om 52 - 60 %, viskoslösningen får mogna och den mognade lösningen underkastas därefter spinning i ett spinnbad, k ä n n e t e c k n a t av att spinnbadet är ett zinkfritt spinnbad innehållande 6,5 - 12 % svavelsyra, 0,3 - 2,0 % aluminiumsulfat [$Al_2(SO_4)_3$] och 18 - 26 % natriumsulfat, och att det spunna filamentet sträckes varefter filamentet regenereras, avsvavlas, blekes, ytberedes, och torkas på konventionellt sätt.

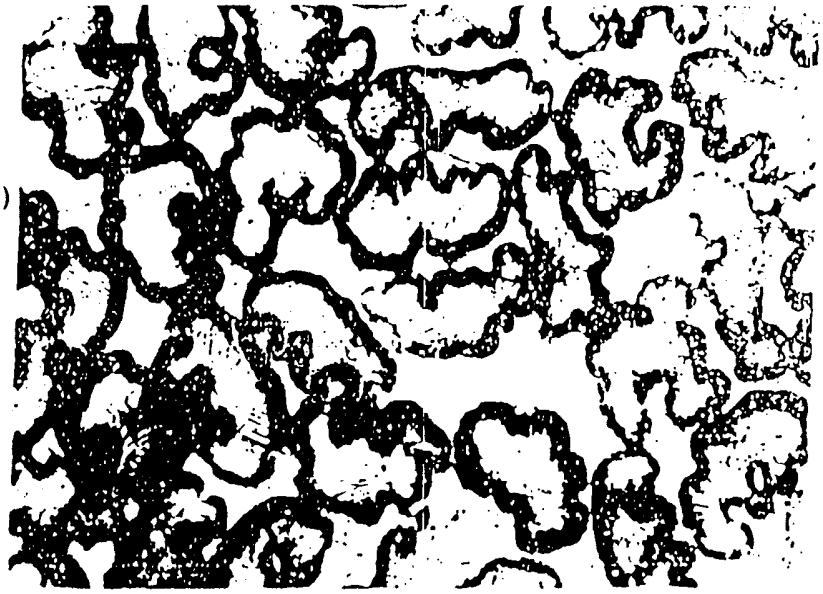
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att spinnbadtemperaturen bibehålles vid 35 - 60 °C under spinningen och spinnhastigheten bibehålles vid 35 till 75 m/min och de bildade filamenten luftsträckes till 35 - 70 %.

MIKROSKOOPPIKUVA

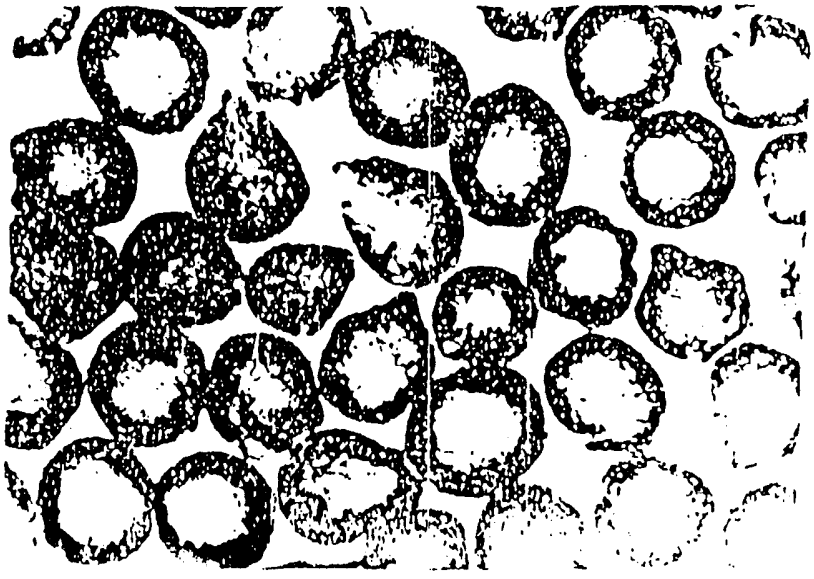
TAVALLISEN VISKOOSIN (ALUM-MENETELMÄ) POIKKILEIKKAUS VERRATTUNA SINKKIMENETELMÄÄN JA HWM-KUITUIHIN



KUV. 1
TAVALLINEN VISKOOSI (ALUM-MENETELMÄ) 1,5 DENIERIÄ (1000 x) (ESILLÄ OLEVA KEKSINTÖ)



KUV. 2
TAVALLINEN VISKOOSI (SINKKIMENETELMÄ) 1,5 DENIERIÄ (1000 x)



KUV. 3
HWM-KUITU (KAUPALLINEN) 1,2 DENIERIÄ (1000 x)