



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 221 090** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **D 01 F 2/02, C 08 J 5/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

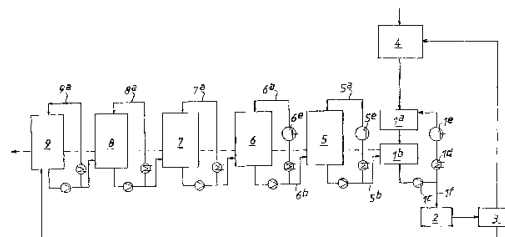
(21), (22) Заявка: 2001110377/04, 14.09.1999
(24) Дата начала действия патента: 14.09.1999
(30) Приоритет: 17.09.1998 DE 198 42 556.2
(43) Дата публикации заявки: 10.02.2003
(46) Дата публикации: 10.01.2004
(56) Ссылки: WO 97/07138 A1, 27.02.1997. WO 97/07108 A1, 27.02.1997. WO 97/07137 A1, 27.02.1997. US 5891370 A, 06.04.1999. WO 9707059 A, 27.02.1997. RU 2092448 C1, 10.10.1997. RU 95110578 C1, 27.05.1997.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 17.04.2001
(86) Заявка РСТ: DE 99/02976 (14.09.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 00/17424 (30.03.2000)
(98) Адрес для переписки: 103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. И.М.Захаровой

(72) Изобретатель: ГУНКЕЛЬ Хольгер (DE),
МООЦ Михаэль (DE)
(73) Патентообладатель:
АЛСЕРУ ШВАРЦА ГМБХ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Захарова Ирина Матвеевна

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Изобретение относится к технологии изготовления целлюлозных формованных изделий, таких как волокна, элементарные нити, фольга, мембраны или трубки. Раствор целлюлозы в содержащем воду N-метилморфолин-N-оксиде экструдировать с использованием экструзионной головки через воздушную щель и коагулируют формованное изделие в водной содержащей аминоксид осадительной ванне. Формованное изделие для удаления остаточного аминоксида проводят через по меньшей мере одну промывочную стадию. Жидкость осадительной ванны в стадии осаждения и/или промывочную жидкость стадии промывки обрабатывают ультрафиолетовым

излучением. Посредством этого избегают образования и размножения образуемых микроорганизмами отложений, пленок и слизистых выделений на частях установки, которые соприкасаются с НММО-содержащими ваннами. 7 з.п.ф-лы, 1 ил.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 221 090** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **D 01 F 2/02, C 08 J 5/18**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001110377/04, 14.09.1999
(24) Effective date for property rights: 14.09.1999
(30) Priority: 17.09.1998 DE 198 42 556.2
(43) Application published: 10.02.2003
(46) Date of publication: 10.01.2004
(85) Commencement of national phase: 17.04.2001
(86) PCT application:
DE 99/02976 (14.09.1999)
(87) PCT publication:
WO 00/17424 (30.03.2000)
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. I.M.Zakharovoj

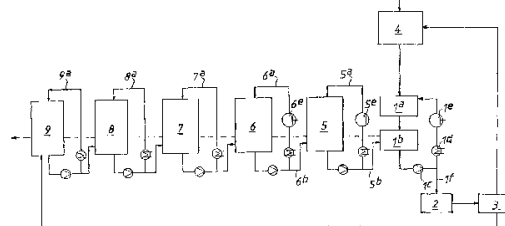
(72) Inventor: GUNKEL' Khol'ger (DE),
MOOTS Mikhael' (DE)
(73) Proprietor:
ALSERU ShVARTsA GMBKh (DE)
(74) Representative:
Zakharova Irina Matveevna

(54) **METHOD OF MANUFACTURING MOLDED CELLULOSE PRODUCTS**

(57) Abstract:

FIELD: cellulose materials. SUBSTANCE: molded cellulose products such as fibers, filaments, foil, membranes, and pipes are manufactured by extruding solution of cellulose in water-containing N-methylmorpholine oxide using extrusion die through air slot and coagulation of extruded product in amine oxide-containing aqueous spinning bath. Coagulated product is passed over at least one washing stage to remove residual amine oxide. Liquid in spinning bath in coagulation stage and/or washing liquid in washing stage are exposed to ultraviolet radiation. EFFECT: prevented

formation and multiplication of microorganism-caused deposits, films, and mucous discharge on installation parts coming in contact with N-methylmorpholine oxide-containing bath. 8 cl, 1 dwg, 2 ex



Данное изобретение относится к способу изготовления целлюлозных формованных изделий, таких как волокна, элементарные нити, фольга, мембраны или трубки (шланги), при котором а) раствор целлюлозы в содержащем воду аминоксиде, в частности в N-метилморфолин-N-оксиде, экструдировать с использованием формовочного инструмента через воздушную щель и головки через воздушную щель и коагулируют формованное изделие в водной содержащей аминоксид осадительной ванне и б) формованное изделие для удаления остаточного аминоксида проводят через по меньшей мере одну промывочную стадию.

В то время как осадительная ванна обычно имеет концентрации N-морфолин-N-оксида (НММО) от 10 до 25 мас.% и температуры от 0 до 20°C, содержание НММО снижается в последующих промывочных стадиях до почти 0% при температурах до 80°C. Известно, что эти НММО-содержащие ванны (растворы) отличаются отчасти очень сильным поражением микроорганизмами. Эти биологические вещества являются в основном бактериями и грибами и создают путем образования агрегатов слизи и биопленок значительные трудности при технологическом процессе. Из-за закупоривания трубопроводов, фильтров, насосов и т.д. функционирование этих частей установок может повреждаться вплоть до их полного выхода из строя. Механическая очистка промывочной системы и системы осадительной ванны на основе сильно выраженного прилипания полимерных слизистых веществ ко всем поверхностям является очень дорогостоящей и приводит к ненужным прерываниям производственного процесса.

Из WO 96/18761 известен способ, при котором путем применения обычного окислительного агента, такого как, например, пероксид водорода, перуксусная кислота, озон или диоксид хлора, эти биологические вещества в ваннах разлагаются. При этом следует при помощи дорогостоящего механизма обеспечить, чтобы эти окислительные агенты были полностью устранены перед возвратом НММО в процесс приготовления прядильного раствора.

В описанном в WO 97/07137 способе с целью устранения образований налета в установках до, во время или после регенерации аминоксидсодержащих растворов добавляют бактерицидное средство. Недостатком здесь является то, что добавляемые вещества или продукты их распада накапливаются в кругообороте НММО этого способа и вызывают нежелательные действия в отдельных стадиях способа. Особенно критическими следует считать при этом влияния на термостабильность НММО и связанный с этим риск нарушения безопасности.

Из WO 97/07108 и WO 97/07138 известна УФ-обработка аминоксидсодержащих растворов для разложения во время или после окисления N-метилморфолина (НММ) до НММО образующегося при этом N-нитрозоморфолина. УФ-обработка ограничивается регенерацией осадительного раствора с целью повторного использования регенерированного НММО для приготовления

прядильного раствора.

В основе данного изобретения лежит задача обеспечения устранения образования и размножения образуемых микроорганизмами отложений, пленок и агрегатов слизи в соприкасающихся с содержащими НММО ваннами частях установки и обусловленного этим повреждения и прерывания режима работы. В частности, упомянутый вначале способ не должен требовать никакой частой очистки также и в непрерывном продолжительном режиме работы. Далее, следует отказаться от применения химических веществ во избежание связанных с ними проблем их контроля и в случае необходимости повторного отделения. Дополнительные преимущества будут очевидными из следующего описания.

Эта задача в упомянутом вначале способе данного изобретения решается благодаря тому, что жидкость осадительной ванны в стадии осаждения и/или промывочную жидкость стадии промывки обрабатывают ультрафиолетовым излучением, при этом их подвергают Hazen-индексу цвета $G_{\text{ц}} \leq 400$ УФ-обработки. Оказалось, что более сильные окрашивания ванн уменьшают эффективность УФ-обработки и требуют более высоких мощностей излучения. До названного Hazen-индекса цвета гарантируется эффективность УФ-обработки. Таким образом, возникновение или задержка окрашенных побочных продуктов, независимо от других причин, также является преимуществом УФ-обработки в соответствии с данным изобретением жидкости осадительной ванны и промывной жидкости.

Неожиданным образом оказалось, что развивающиеся в содержащих аминоксид, в частности НММО, ваннах микроорганизмы, которые приводят к нежелательным отложениям, инактивируются УФ-излучением или посредством индуцируемой УФ-реакции убивается их ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота). В результате общее число микроорганизмов в ванне поддерживается на низком уровне, и возможные очистки установки требуются лишь после существенно более продолжительных периодов эксплуатации.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа данного изобретения работают с ультрафиолетовым излучением с длиной волны в области 200-280 нм. В частности, применяемое УФ-излучение обнаруживает длину волны 254 нм. Целесообразно получать это излучение при помощи ртутной лампы низкого давления, максимум интенсивности которой лежит при этой длине волны.

Предпочтительно УФ-обработку ограничивают жидкостями промывочной стадии с температурой ниже 50°C. Если работают с несколькими включенными одна за другой стадиями промывки, то температуру промывочной жидкости последних стадий часто повышают выше 50°C, чтобы ускорить вымывание аминоксида из формованных изделий. В этих стадиях можно отказаться от обработки УФ-излучением, так как при этих температурах микроорганизмы не могут развиваться. С другой стороны, рост микроорганизмов при температурах ниже 20 °C сильно ингибируется. Поскольку

осадительные ванны часто поддерживаются при этой температуре, мощность облучения в этих случаях может быть заметно понижена. Насколько это возможно, избежать в последующих стадиях промывок температуры между 20 и 40°C, можно также уменьшить мощность облучения.

В частности, в качестве аминоксида используют N-метилморфолин-N-оксид.

Если в способе данного изобретения осадительная ванна и несколько стадий промывки включены одна за другой и имеют собственные циклы жидкостей, то целесообразно обрабатывать УФ-излучением циркулирующие жидкости осадительной ванны и первой стадии промывки (промывок), так как эти жидкости предоставляют сравнительно благоприятные условия (температура, содержание органических веществ) для развития микроорганизмов. Поскольку жидкость от последней стадии промывки навстречу движению нити подается к осадительной ванне, на этом пути она многократно подвергается действию УФ-излучения. УФ-облучение в цикле может происходить непрерывно или периодически. Возможно также простым способом интегрировать УФ-излучатель в существующие установки.

Предпочтительно циркуляционные жидкости облучают мощностью в интервале от 0,1 до 1,0 ватт-час/л, в частности 0,5 ватт-час/л. В зависимости от показателя pH, температуры, концентрации НММО, подачи кислорода и светопроницаемости (индекса цвета) условия для микробного роста и эффективность борьбы с ними при помощи УФ-облучения слагаются очень различным образом. Посредством согласования мощности и продолжительности УФ-облучения можно удовлетворить любые специфические условия.

Чертеж показывает схематическое изображение установки для проведения способа в соответствии с данным изобретением с осадительной ванной и примыкающей пятистадийной промывочной установкой.

Осадительная ванна имеет внутренний цикл для жидкости ванны от приемной ванны 1^b к формовочному устройству (для волокон) 1^a с насосом 1^c, охладителем 1^d и УФ-излучателем 1^e. Используемую осадительную ванну (раствор) удаляют через трубопровод 1^f и подают в стадию очистки 2. Очищенную осадительную ванну (раствор) концентрируют в стадии 3. Образованный при этом концентрат НММО используют в стадии 4 для приготовления прядильного раствора, который подается насосом к фильерам. Образованный в стадии 3 дистиллят подают в качестве промывочной жидкости к последней стадии промывки 9.

Первая стадия промывки 5 имеет наружный цикл 5^a промывочной жидкости с УФ-излучателем 5^e. Из кругооборота 5^a НММО-содержащая промывочная жидкость перетекает через трубопровод 5^b в приемную ванну 1^b. Вторая стадия промывки 6 таким же образом, как и первая стадия промывки 5, обеспечена УФ-излучателем 6^e. Следующие стадии промывки 7, 8 и 9 имеют также наружные циклы промывочного

средства 7^a, 8^a или 9^a, которые отличаются от циклов 5^a и 6^a тем, что в них не помещены УФ-излучатели, так как здесь температуры промывочного средства поддерживаются выше 50°C. Прохождение экструдированного продукта через установку изображено пунктирной линией.

Пример варианта осуществления

В изображенной на чертеже установке эксплуатируются УФ-излучатели с мощностью 0,5 ватт-час/л циркулирующей жидкости. В пробах из осадительной ванны с использованием питательных сред (ТТС-агара) определяли общее число микроорганизмов с временными интервалами 2 дня. Общее число микроорганизмов постоянно находилось ниже 10⁵/мл. Очистка потребовалась лишь после 2 месяцев.

Сравнительный пример

При том же самом способе производства, что и в примере варианта осуществления изобретения, но без УФ-облучения оказалось, что несмотря на основательную очистку и дезинфекцию после 5 дней уже было повышение общего числа микроорганизмов до >10⁶/мл. Цикл очистки должен быть сокращен до 5 дней.

Формула изобретения:

1. Способ изготовления целлюлозных формованных изделий, таких, как волокна, элементарные нити, фольга, мембраны или трубки, при котором а) раствор целлюлозы в содержащем воду аминоксиде экструдировать с использованием формовочного инструмента через воздушную щель и коагулируют формованное изделие в водной содержащей аминоксид осадительной ванне и б) формованное изделие для удаления остаточного аминоксида проводят через по меньшей мере одну промывочную стадию, отличающийся тем, что жидкость осадительной ванны в стадии осаждения и/или промывочную жидкость стадии промывки обрабатывают ультрафиолетовым излучением, при этом их подвергают Hazen-индексу цвета $G \leq 400$ УФ-обработки.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что работают с ультрафиолетовым излучением с длиной волны в интервале от 200 до 280 нм.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что ультрафиолетовое излучение обнаруживает длину волны 254 нм.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что ультрафиолетовое излучение производят при помощи ртутной лампы низкого давления.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что УФ-обработку ограничивают жидкостями стадии (стадий) промывки с температурой ниже 50°C.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве аминоксида используют жидкость N-метилморфолин-N-оксид.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что осадительная ванна и несколько стадий промывки включены одна за другой и имеют собственные циклы жидкостей, причем жидкости цикла осадительной ванны и первой стадии промывки обрабатывают УФ-излучением.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что жидкости цикла облучают с мощностью в интервале от 0,1 до 1,0 Вт-ч/мл.