

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802012 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802012

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.06.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.06.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

05.07.1979 US 054,683

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Schweiger, Richard G., 1324 Rimrock Drive, San Jose, Kalifornia 95120, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schweiger, Richard G., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Selluloosasulfaattiesterien ristiliittäminen neliarvoisiin metalli-ioneihin.

Korsförbinding av cellulosasulfatestrar med tetravalent metalljoner.

Richard G. Schweiger
1324 Rimrock Drive
San Jose
California 95120
U.S.A.

Selluloosasulfaattiesterien ristiliittäminen neliarvoisiin metallioneihin. - Korsförbindning av cellulosasulfatestrar med tetravalent metalljoner.

Selluloosasulfaattiesterit ovat tunnettuja materiaaleja, joita voidaan käyttää sakeuttimina vesipitoisessa väliaineessa. Edullisia selluloosasulfaattiestereitä on esitetty esimerkiksi hakijan USA-patentissa 4,138,535 ja uudelleen käsittelyyn otetussa USA-hakemuksessa, jonka numero on 0,33,455, jätetty 26.4.1979, ja näitä selluloosasulfaattiestereitä voidaan muodostaa sulfatoimalla selluloosanitriittiväliaine. Näillä selluloosasulfaattiestereillä on yleensä tasaisempi sulfaattiesteriryhmien jakauma selluloosan polymeeriyksiköiden joukossa. Tämän mukaisesti näillä selluloosasulfaattiestereillä on fyysisiä ominaisuuksia, jotka yleensä ovat parempia kuin muilla menetelmillä valmistettujen selluloosasulfaattiestereiden.

Kuten hakijan aikaisemmassa USA-patenttissa 4,138,535 on esitetty, on selluloosanitriittiesterin muodostamisessa edullista se, että reagoiva selluloosa on aktiivisessa tilassa. Selluloosan aktivoiminen voidaan suorittaa käsittelemällä selluloosaa vedellä siten, että selluloosa sisältää noin 4 - 12 painoprosenttia vettä, joka on jakautunut tasaisesti selluloosaan. Eräs vaihtoehtoinen tapa aktiiviselluloosan valmistamiseksi on käsitellä selluloosaa, joka sisältää noin 4 painoprosenttia tai enemmänkin selluloosaan tasaisesti jakautunutta

vettä, joka käsittely suoritetaan erittäin polaaraisella aproottisella liuottimella selluloosan vesipitoisuuden alentamiseksi. Tällaisen käsittelyn lämpötila ei ole kriittinen tekijä. On kuitenkin pidettävä mielessä, että veden ja erittäin polaarisen aproottisen liuottimen vaihtumiselle pitää varata riittävästi aikaa ja että vaihtoon tarvittava aika pitenee lämpötilan alentuessa. Tällä tavoin muodostettuna aktiiviselluloosa saattaa sisältää vähemmän kuin noin 4 painoprosenttia vettä. On myös edullista, että reagoiva selluloosa saatetaan kosketukseen aproottisen liuoksen, esimerkiksi dimetyyliformamidin kanssa ennenkuin selluloosa saatetaan kosketukseen nitrosointireagenssin kanssa selluloosan degradaation ja epäedullisten sivureaktioiden vähentämiseksi.

Kun aktivoitu selluloosa kuvatulla tavalla nitrosoidaan käsittelemällä dityppitetroksidilla tai nitrosyylikloridilla hakijan USA-patentissa 4,138,535 esitetyllä tavalla, saadut selluloosanitriittiesterit ovat yhtenäisempiä ja tasaisempia kuin siinä tapauksessa, että selluloosanitriittiesterit valmistettaisiin nitrosoimalla kuivattua selluloosaa. Sulfatoimalla aktivoidusta selluloosasta valmistetut selluloosanitriittiesterit kuvatulla tavalla saadaan aikaan se, että nitriiesteriryhmien tasaisempi jakautuma selluloosanitriittiväliaineeseen muodostaa vielä tasaisemman sulfaattiesterijakauman lopulliseen selluloosa-sulfaattiesterituotteeseen.

Käytettäessä selluloosasulfaattiestereitä sakeutettujen vesipitoisten seosten muodostamisessa olisi edullista, jos vesipitoisen seoksen ominaisuuksia voitaisiin vielä parantaa ristiliittämällä selluloosa-sulfaattiesterit. Tämä sallisi esimerkiksi molekyylipainoltaan alhaisempien selluloosasulfaattiestereiden käytön yhtä korkean tai jopa korkeamman viskositeetin muodostamiseksi kuin molekyylipainoltaan suurella selluloosasulfaattiesterillä on. Samoin, mikäli selluloosa-sulfaattiesteri voitaisiin ristiliittää selluloosasulfaattiesterin sisältävän vesipitoisen seoksen viskositeettiominaisuuksien parantamiseksi, tämä parantaisi selluloosasulfaattiestereiden käytön taloudellisuutta. Esimerkiksi ristiliittämällä selluloosasulfaattiesteri halvempaan kemikaaliin voitaisiin saada sakeutettuja vesipitoisia seoksia, jotka sisältävät vähemmän selluloosasulfaattiesteriä kuin aikaisemmin tarvittiin saman viskositeetin muodostamiseen.

Samoin, jos selluloosasulfaattiesterit voitaisiin ristiliittää, tämä

sallisi selluloosasulfaattiestereiden käytön koossapysyvien, geeli-
mäisten seosten muodostuksessa. Tällä tavoin selluloosasulfaatti-
estereitä voitaisiin esimerkiksi käyttää uusiin käyttötarkoituksiin
valmistettaessa geelitettyjä tuotteita, kuten esimerkiksi geelitettyjä
räjähdysaineita, geelitettyjä puhdistusseoksia, geelitettyjä kosmeet-
tisia tuotteita ja vastaavia. Muodostamalla vesipitoisia seoksia,
jotka ovat erittäin pseudoplastisia ja joilla on korkea saantopiste,
voitaisiin ristiliitettuja selluloosasulfaattiestereitä käyttää
sellaisiin tarkoituksiin, joissa tuotteen yhtenäisyys muodostuu
esimerkiksi suspendoiduista kiinteistä aineista koostuvasta matriisi-
rakenteesta, jolloin nämä kiinteät aineet eivät laskeudu vaan pysyvät
tasaisesti jakautuneina geeliin.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on löydetty menetelmä selluloosa-
sulfaattiestereiden ristiliittämiseksi käsittelemällä estereitä
neliarvoisella metalli-ionilla, joka voi olla esimerkiksi ²serium-,
zirkoni- tai titaani-ioni. Ristiliittäminen voidaan helposti suorittaa
vesipitoisessa väliaineessa esimerkiksi lisäämällä selluloosasulfaat-
tiin vesiliuosta, joka sisältää neliarvoisen metalli-ionin olennai-
sesti vesiliukoista suolaa. Tämän jälkeen vesipitoisen väliaineen
pH voidaan nostaa kynnysarvoon, joka on tavallisesti noin 3,0 tai
suurempi. Tässä vaiheessa tapahtuu selluloosasulfaattiesterin risti-
kytkeytyminen. Käytetty neliarvoisen metalli-ionin suolamäärä voi
vaihdella riippuen ominaisuuksista, joita ristikytettyyn selluloosa-
sulfaattituotteeseen halutaan. Neliarvoista metallisuolaa voi olla
esimerkiksi läsnä tehomäärä, joka vaihtelee välillä noin 1 - 30 %
ja edullisesti noin 4 - 20 % selluloosasulfaatin painosta. Kun rea-
goivalla selluloosasulfaatilla on alhaisempi polymerointiaste (D.P.),
voidaan käyttää suurempi määrä neliarvoista metallisuolaa, jotta
viskositeetiltaan alhaisemmasta ja alemman polymerointiasteen omaa-
vasta reagoivasta selluloosasulfaatista saadaan ristiliitetty tuote,
jolla on halutut viskositeettiominaisuudet.

Selluloosan ristikytkeytyksen aikaansaamiseksi tarvittava kynnys-pH voi-
daan määrittellä tiettyä selluloosasulfaattia ja tiettyä neliarvoista
metallisuolaa silmälläpitäen suorittamalla yksinkertainen koe. Kokees-
sa muodostetaan 0,5-painoprosenttinen liuos selluloosasulfaattisuolaa
deionisoituun veteen, joka sisältää 5 % natriumkloridia ja liuokseen
lisätään neliarvoista metallisuolaa määränä, joka vastaa 10 painopro-
senttia selluloosasulfaattisuolasta ja pH pidetään alle lukeman 2,0.

Tässä vaiheessa liuoksen viskositeetti mitataan 20°C:ssa, ja pH-arvoa nostetaan asteittain lisäämällä 5 % ammoniumhydroksidiliuosta sekoittaen. pH:n noustessa tuotteen viskositeetti mitataan eri pH-arvoista. Silloin kun selluloosasulfaatin ristositoutuminen tapahtuu, hyvin pieni nousu pH-arvossa saa aikaan erittäin suuren viskositeetin nousun. Merkitsemällä liuoksen viskositeetti pystysuuntaan ja liuoksen pH-arvo vaakasuuntaan voidaan havaita, että viskositeetti-pH-käyrän kaltevuus kasvaa äkillisesti selluloosasulfaatin ristositoutumisen tapahtuessa, ja käyrä tasaantuu sen jälkeen, kun ristositoutuminen on tapahtunut loppuun. Kynnys-pH, jossa selluloosasulfaatin ristositoutuminen tapahtuu, määritellään viskositeetti-pH-käyrän suoran osan keskipisteeksi, josta lähtien käyrän kaltevuus kasvaa äkillisesti.

Mikäli selluloosasulfaatti on alhaisemman viskositeetin omaavaa materiaalia, voidaan yllä kuvattuun kokeeseen käyttää 1,0 painoprosentin liuosta 0,5 prosentin liuoksen asemesta. Käyttämällä suurempaa väkevyyttä viskositeetin muuttuminen ristositoutumisen aikana on paremmin havaittavissa, jolloin pH:n kynnysarvo voidaan helpommin määritellä.

Tämän jälkeen saatu ristiliitetty sulfaattiesteri voidaan kuivata ja markkinoida ristiliitettynä esterituotteena. Lisäämällä tehokas määrä, kuten esimerkiksi noin 0,05 - noin 10 painoprosenttia ristiliitettyä esterituotetta vesipitoiseen väliaineeseen saadaan aikaan vesipitoisen väliaineen sakeutuminen. Vesipitoisia geelejä voidaan muodostaa korottamalla ristiliitetyn selluloosasulfaattiesterin ja/tai neliarvoisen metalli-ionin väkevyyksiä. Ristisidotun sulfaattiesterin sisältävät vesipitoiset tuotteet ovat erittäin pseudoplastisia. Lisäksi tällaiset vesipitoiset seokset sietävät suhteellisen suuria määriä muita suoloja sakkaantumatta tai menettämättä olennaisesti viskositeettiaan. Itse asiassa on havaittu, että muiden suolojen läsnäolo ristositovien neliarvoisten metalli-ionien läsnäolon lisäksi saattaa saada aikaan lisäsuolan ja neliarvoisen metalli-ionin välisen yhteistoiminnan, mikä parantaa ristisidotun selluloosasulfaattiesterin aikaansaamia vesipitoisia viskositeettiominaisuuksia.

Selluloosasulfaatin molekyylipaino ei ole keksinnössä kriittinen tekijä. Selluloosasulfaatti voi olla esimerkiksi degradoitunut ja sen keskimääräinen molekyylipaino voi olla esimerkiksi niin alhainen

kuin 200 tai vieläkin vähemmän. Toisaalta selluloosasulfaattilla voi olla suuri keskimääräinen molekyylipaino, esimerkiksi noin 7000 silloin, kun selluloosasulfaatti otetaan esimerkiksi puuvillalinttereistä. Yleensä on edullista, että selluloosan molekyylipaino on suuri, koska saadaan aikaan suurempi teho molekyylipainoltaan suurempien materiaalien ristiliittämisen neliarvoiseen metalli-ioniin.

Esillä olevan keksinnön avulla saadaan aikaan menetelmä selluloosa-esterituotteiden ristiliittämiseksi. Lisäksi keksinnön kohteena ovat selluloosasulfaattiestereiden ja neliarvoisten metalli-ionien seokset, joita voidaan käyttää ristiliitettäessä selluloosasulfaattiestereitä. Edelleen keksinnön avulla saadaan aikaan ristiliitettyjä selluloosasulfaattiestereitä, joita voidaan markkinoida ja kuljettaa kuivamateriaaleina ja sen jälkeen yksinkertaisesti lisätä vesipitoiseen väliaineeseen, jolloin muodostuu joko sakea vesipitoinen tuote tai suuremmilla väkevyyksillä vesipitoinen geeli.

Esillä olevan keksinnön avulla saadaan myös aikaan vesipitoisia seoksia, jotka sisältävät tehokkaan määrän neliarvoisten metalli-ionien kanssa ristiliitettyä selluloosasulfaattiesteriä vesipitoisen väliaineen sekä vesipitoisten geelien sakeuttamiseksi, jotka geelit sisältävät selluloosasulfaattiestereitä, jotka on ristiliitetty neliarvoisiin ioneihin sellaisessa määrin, että tapahtuu hyytelöityminen tai geelin muodostus.

Käsiteltäessä tiettyjä erilaisia tuotteita voidaan todeta, että keksintö kattaa puskurointiaineiden käytön vesipitoisissa seoksissa, jotka sisältävät neliarvoisen metalli-ionin kanssa ristiliitettyä selluloosasulfaattiesteriä. Koska ristiliitetyn selluloosasulfaattiesterin aikaansaama viskositeettiefekti voi vaihdella riippuen aineen pH:sta, puskurointiaineen läsnäolo pitää pH:n halutulla tasolla siten, että aineen viskositeettiominaisuudet eivät muutu pitkänkään ajan kuluessa.

puin
Kuten edellä esitettiin, esillä olevassa keksinnössä käytetty edullinen selluloosasulfaatti valmistetaan selluloosanitriittiväliaineesta. Muodostettaessa selluloosanitriittiväliainetta sopivaan liuottimeen suspendoitu selluloosa nitrosoidaan dityypitetroksidilla, nitrosyylidikloridilla tai niiden seoksilla, jolloin saadaan selluloosanitriittiesteri. Liuottimen pitää sisältää paisutus- tai liuotusliuotinta

nitriittiesteriä ja protoniakseptoria varten. Sopivia paisutus- tai liuottavia liuottimia ovat orgaaniset esterit, eetterit, aromaatit ja alifaattiset hiilivedyt ja vastaavat ja sopivia protoniakseptoreita ovat N,N-dialkyylisyyliamidit ja heikot tertiääriset amiinit, kuten pyridiini, kinoliini, isokinoliini ja vastaavat. Protoniakseptori voi kuitenkin toimia sekä paisuttavana tai liuottavana liuottimena että protoniakseptorina, jossa tapauksessa käytetään ainoastaan yhtä liuotinta. Reaktioseoksessa käytettyä nitrosointiyhdistettä voi olla läsnä moolisuhteessa noin 1:0,1 - 1:3 anhydroglukoosiyksikköä dityppitetroksidiin tai nitrosyylikloridiin, jolloin saadaan aikaan substituutioaste (D.S.) 0,1 - 3. Reaktio on kvantitatiivinen ja tällöin D.S. noudattaa suunnilleen käytetyn nitrosointiaineen moolimäärää. Mikäli nitrosyylikloridia käytetään yhdessä dimetyyliformamidin (DMF) tai dimetyyliasetamidin (DMAC) kanssa, tarvitaan 2,5 - 3,0-kertainen ylimäärä nitrosointiainetta näiden D.S.-arvojen saavuttamiseksi. Ts. yksi dityppitetroksidi- tai nitrosyylikloridimooli tarvitaan korvaamaan selluloosan hydroksyyli- ja alkyyliradikaalin yksi mooli, ja mikäli käytetään nitrosyylikloridia yhdessä N,N-dialkyylisyyliamidin kanssa protoniakseptorina, tarvitaan 2,5 - 3 moolia nitrosyylikloridia.

Suurin saavutettavissa oleva selluloosan D.S. on noin 3; tällöin siis täydellisen esteröinnin saavuttamiseksi tarvittava dityppitetroksidin moolimäärä on noin 3 moolia per anhydroheksoosiyksikön mooli. Sama nitrosyylikloridin moolisuhdemäärä tarvitaan täydellisen esteröinnin aikaansaamiseksi ellei liuottimena käytetä DMF tai DMAC, jossa tapauksessa määrä pitää suunnilleen kolminkertaistaa. Ylimääräistä nitrosointiyhdistettä täydellisen esteröinnin aikaansaamiseksi tarvittavan määrän lisäksi voidaan lisätä, jolloin ainoana vaikutuksena on suurempi esteröintinopeus.

Nitrosaatioreaktio suoritetaan edullisesti sekoittamalla jatkuvasti reaktioseosta ja nitrosointiyhdistettä pitää lisätä selluloosasuspensioon kuivissa olosuhteissa eli kosteuden poissaollessa. On edullista jäähdyttää reaktioastia jääkylvyssä tai vastaavassa, koska reaktio on kohtuullisen eksotermisen ja on edullista pitää reaktioseoksen lämpötila alle 50°C. Mikäli halutaan saada aikaan maksimiesteröinti, reaktion loppumisen osoittaa kirkkaan liuoksen tai tahnan muodostuminen ja osittaisen esteröitymisen osoittaa tuotteen paisuminen ja/tai osittainen liukeneminen reaktioseokseen.

Selluloosaniitriittiesterit ovat suhteellisen herkkiä materiaaleja ja hajoavat välittömästi lisättäessä proottista liuotinta, kuten esimerkiksi vettä, metanolia, etanolia, isopropanolia tai vastaavaa mineraalihappokatalyytin läsnäollessa. Tästä seuraa turmeltumattoman selluloosalähtöaineen regeneraatio.

Kuten aikaisemmin esitettiin, on edullista aktivoida reagoiva selluloosa, koska tämä mahdollistaa nitrosaation suorittamisen lyhyemmässä ajassa käyttämällä olennaisesti stökiömetrisiä määriä reagoivaa nitrosatioainetta. Tämä muodostaa yhtenäisemmän reaktioseoksen, kirkkaamman tuotteen ja mahdollistaa tuotteen helpomman erottamisen reaktioseoksesta vähentäen samalla suodatustarvetta.

Aktivoitaessa reagoiva selluloosa voidaan selluloosa käsitellä vedellä siten, että se sisältää noin 4 - 12 painoprosenttia vettä veden ollessa olennaisesti tasaisesti jakautuneena reagoivaan selluloosaan. Aktiiviselluloosa voi sisältää myös alle 4 painoprosenttia vettä silloin, kun aktiiviselluloosa valmistetaan käsittelemällä sitä erittäin polaaraisella aproottisella liuottimella. Selluloosa voi aluksi sisältää yli 4 painoprosenttia vettä jakautuneena olennaisesti tasaisesti selluloosaan. Saatettaessa selluloosa kosketukseen erittäin polaarisen aproottisen liuottimen kanssa ja/tai pesemällä se tällaisella liuottimella riittävän pitkän ajan kuluessa selluloosan vesipitoisuuden vähentämiseksi alle noin 4 painoprosentin on havaittu, että selluloosa pysyy aktiivisessa tilassa jopa silloin, kun pestyn selluloosan vesipitoisuus on vähemmän kuin noin 4 painoprosenttia. Tämän jälkeen käsiteltyä selluloosaa voidaan käyttää kuvatulla tavalla selluloosan nitrosoimiseksi dityppitetroksidilla tai nitrosyylikloridilla.

Käytetyt selluloosaniitriittiesterit ovat välituotteita selluloosasulfaattiesterin valmistuksesta eikä niitä tarvitse eristää reaktioseoksesta tätä seuraavaan sulfaatioreaktion suorittamiseksi. Haluttaessa voidaan selluloosaniitriittiesterit kuitenkin eristää neutralisoimalla reaktioseos lisäämällä siihen emästä, kuten esimerkiksi mono-, di- ja trialkyyliamiineja, pyridiiniä, alkalia tai alkalisia maametallihydroksideja, karbonaatteja, bikarbonaatteja tai vastaavia. Tällaisen emäksen lisäys on tarpeellista ainoastaan käytettäessä N,N-dialkyyliasyylimidia protoniakseptorina, koska suoritettaessa nitrosatio dityppitetroksidilla tai nitrosyylikloridilla muodostuu tasamoolinen määrä typpi happoa tai kloorivetyhappoa. Käytettäessä heikkoa tertiää-

ristä amiiniemästä, kuten pyridiiniä tai kinoliinia protoniakseptorina on emäksen lisäys tarpeetonta, koska tässä tapauksessa muodostunut happo neutralisoidaan tertiäärisellä amiiniemäksellä eikä se voi toimia katalyyttinä selluloosanitriitin hajottamiseksi.

Neutralisoitu tai edullisesti lievästi alkalinen liuos voidaan tämän jälkeen lisätä sekoittaen jääkylmään veteen selluloosanitriittiesterin erottamiseksi kuituaineena, joka voidaan helposti poistaa. Näiden tuotteiden D.S. on huomattavasti maksimiarvon alapuolella ja ne voivat paisua tai jopa liueta veteen, jossa tapauksessa veden asemesta voidaan käyttää alkoholia.

Selluloosanitriittiesterit ovat suhteellisen epästabiileja. Varastointisyistä on edullista liuottaa selluloosanitriittiesteri sopivaan liuottimeen, jollaisia ovat esimerkiksi bentseeni, tolueeni, etyyliasettaatti, etyleenidikloridi, eetteri, DMF, DMAC tai vastaavat sekä varastoida alhaisessa lämpötilassa, edullisesti alle 10°C :ssa. Sopivat liuottimet ovat yleensä myös sopivia paisutus- tai liuotusliuottimia nitrosaatioreaktiossa.

Muodostettaessa selluloosasulfaattiesteriä selluloosanitriittiesterin liuos sulfatoidaan edullisesti rikkitrioksidi-liuotinkompleksilla alhaisessa lämpötilassa, jolloin saadaan polymeerinen sekoitettu nitriitti:rikkihappoesteri.

Selluloosanitriittiesteriliuokseen kuuluu edullisesti nitrosaatio-reaktioseos esitetyllä tavalla, jossa N,N-dialkyyliasyyliamidia on käytetty protoniakseptorina. Sulfaation aikana reaktioseoksen lämpötila pitäisi edullisesti pitää alueella noin $0 - 25^{\circ}\text{C}$, edullisemmin $5 - 15^{\circ}\text{C}$ molekyylin depolymeroitumisen estämiseksi sulfaation aikana. Edullinen sulfaatioaine on rikkitrioksidi, jota voidaan lisätä reaktioseokseen joko nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa tai liuoksena inertissä liuottimeessa, kuten esimerkiksi hiilitetrakloridi. Koska rikkitrioksidin lisäys on hyvin eksoterminen ja alhainen reaktiolämpötila on kriittinen tekijä selluloosasulfaattituotteen halutun viskositeetin aikaansaamiseksi, rikkitrioksidia pitää lisätä hitaasti ja sekoittaen pitäen reaktioseos samanaikaisesti jäähdytysaineessa, joka voi olla esimerkiksi jääkylpy.

On edullista lisätä sulfaatioaine ensin liuottimeen, joka on edullisesti sama liuotin kuin reaktioseoksen sisältämä liuottimen talteen-

oton helpottamiseksi, jolloin saadaan muodostetuksi sellainen kompleksi, joka reaktioseokseen lisättynä saa aikaan vähemmän eksotermisen reaktion. Liuottimia, jotka kykenevät muodostamaan kompleksin rikki-trioksidin kanssa, ovat esimerkiksi DMF, DMAC, dioksaani ja pyridiini. Yleensä rikki-trioksidin moolisuhde liuottimeen nähden sulfaatiokompleksissa on 1:1. On kuitenkin edullista käyttää ylimääräistä liuotinta, jolloin saadaan kompleksin suspensio tai liuos ylimääräiseen liuottimeen. Sulfaatiokompleksi lisätään hitaasti ja sekoittamalla reaktioseokseen kosteuden poissaollessa. Seokseen lisätyn sulfaatioaineen määrä riippuu siitä D.S.-arvosta, joka halutaan saatuun selluloosa-sulfaattiesteriin. Alhainen D.S. alueella 0,1 - 1,0 vaatii noin 0,1 - 1,0 moolia rikki-trioksidia per mooli vedetöntä glukoosiyksikköä. D.S.-arvo noin 1,0 - 2,0 vaatii noin 1,0 - 4,0 moolia rikki-trioksidia per vedetön glukoosiyksikkö. D.S.-arvo yli 2,0 on vaikeata saavuttaa reaktio-olosuhteissa ja siihen tarvitaan suuri määrä ylimääräistä rikki-trioksidia.

Lisättäessä sulfaatioaine selluloosanitriittiesterireaktioseokseen muodostuu sekoitettu selluloosanitriitti:rikkihappoesteri. Vaikkakin maksimi D.S.-arvon omaavaa selluloosanitriittiesteriä voidaan käyttää sulfaatioon sellaisten tuotteiden aikaansaamiseksi, joiden sulfaatioaste on jopa noin 1,1, on edullista, että selluloosanitriittiväliaineella on taloudellisista syistä alhaisempi D.S., erityisesti silloin, kun sulfaatin D.S. on yli noin 1,1. Selluloosa voidaan esimerkiksi helposti sulfatoida D.S.-arvoon noin 1 - 2 vain silloin, kun nitrosoatioaste on välillä noin 2 ja 1. Kuitenkin, jos nitrosoatioaste putoaa huomattavasti arvon 1 alapuolelle, sulfaatio muodostuu yhä vaikeammaksi ja epätäydellisemmäksi ja sulfaattiryhmien jakautuminen muodostuu epäyhtenäisemmäksi. Yleensä mitä korkeampi sulfaatioaste halutaan, sitä alhaisempi on selluloosanitriittiväliaineen nitrosoatioaste sillä seurauksella, että sekoitetussa selluloosanitriitti:rikkihappoesterissä on maksimi D.S. Ts. nitrosoatioasteen ja sulfaatioasteen summan pitäisi olla noin 3.

Sekoittuneen nitriitti:rikkihappoesterin muodostumisen jälkeen sekoittunut esteri saatetaan reagoimaan proottisen liuottimen kanssa, jolloin saadaan vastaava selluloosarikkihappoesteri. Lisäämällä proottista liuotinta, kuten vettä, metanolia tai etanolia, muodostuu puhdas selluloosarikkihappoesteri. Tämä tapahtuu, koska proottinen liuotin

korvaa sekoittuneen esterin nitriittiryhmät hydroksyyli-ryhmillä, jolloin proottista liuotinta lisätään joko stökiometrisenä määränä tai sen ylittävänä määränä.

Kuten yllä kuvattiin, nitrosaatioreaktio suoritetaan nitriittiesterien ja protoniakseptorin paisuttavan tai liuottavan liuottimen läsnäollessa. Vaikkakin on yleensä edullista käyttää ainoastaan yhtä liuotinta, joka sopii sekä paisutus- tai liuotusliuottimeksi että protoniakseptoriksi, voi olla edullista käyttää tietyissä menetelmän muunnosmuodoissa kahden tai useamman liuottimen yhdistelmää. Voidaan esimerkiksi ensin eristää selluloosarikkihappoesteri sen vapaassa happomuodossa suorittamalla nitrosaatioreaktio siten, että läsnä on sopivan tyyppistä ja sopiva määrä nitriittiesterin paisutus- tai liuotusliuotinta, josta seuraa selluloosarikkihappoesterin saostuminen prosessin välivaiheessa. Tämän jälkeen olennaisesti puhdas selluloosarikkihappoesteri poistetaan ja neutralisoidaan emäksellä sen suolan muodostamiseksi. Sopiva liuotin voidaan lisätä myös myöhemmin selluloosarikkihappoesterin muodostumisen jälkeen olennaisesti puhtaan vapaan happomuodon saostamiseksi tätä seuraavaa neutralisointia varten.

Selluloosasulfaattiesterin eristämiseksi seokseen voidaan lisätä 2 - 4 tilavuusyksikköä veteen sekoittuvaa liuotinta selluloosasulfaattiesterin erottamiseksi pois. Tämän jälkeen esteri voidaan poistaa ja pestä uudella liuottimella ja liuottaa uudelleen jääveteen. Tämän jälkeen rikkihappoesteri voidaan neutralisoida emäksellä selluloosasulfaattisuolan muodostamiseksi. Selluloosarikkihappoesteri turmeltuu tai degragoituu varastoitaessa, ja tästä syystä pidetään edullisempana muuttaa se suolaksi. Edullisia emäksiä esterin neutraloimiseksi ovat hydroksidit, karbonaatit ja alkalien bikarbonaatit sekä alkaliset maa-metallit; myös ammoniumhydroksidia ja amiineja voidaan käyttää tähän tarkoitukseen. Saatu selluloosasulfaattisuola voidaan tämän jälkeen eristää lisäämällä neutraloitua seosta samalla sekoittaen veteen sekoittuvaan liuokseen, joka voi olla esimerkiksi asetoni, metanoli, etanoli tai isopropanoli, jonka jälkeen tuote kuivataan tai tahna voidaan kuivata suoraan kuivan tuotteen aikaansaamiseksi.

Haluttaessa voidaan esitetyllä tavalla selluloosarikkihappoesteri-proottinen liuotinreaktioseos neutraloida suoraan selluloosasulfaattiesterisuolan muodostamiseksi. Tämä on edullinen menetelmä silloin,

↑
pris

kun käytetään vain yhtä liuotinta reaktion suorittamiseksi. Emäs voidaan lisätä seokseen vesiliuoksena, suspensiona tai kuivassa muodossa. Saadussa neutraloidussa seoksessa selluloosasulfaatti-esterituote voi olla läsnä märkänä, mutta kiinteänä ja se voidaan poistaa suoraan linkoamalla tai suodattamalla, puristaa ja kuivata, jolloin saadaan tekninen materiaali, joka sisältää suolaepäpuhtauksia. Puhdas selluloosasulfaattiesterisuola voidaan saada pesemällä märkä tuote kerran tai useammin vesipitoisella alkoholilla ennen kuivausta. Mikäli neutraloidussa seoksessa on suhteellisen suuri määrä vettä, selluloosasulfaattiesterisuola voi olla liian pehmeää poistettavaksi tai voi jopa osittain liueta. Tässä tilanteessa voidaan lisätä riittävästi alkoholia tuotteen kovettamiseksi jonkin verran tai sen saostamiseksi siten, että se voidaan suodattaa pois tai lingota.

Yllä kuvatulla menetelmällä saatu selluloosasulfaattiesteri on siis vesiliukoinen. Niinikään, koska selluloosa ei joudu depolymeraatioon selluloosasulfaattiesterin muodostumisen aikana, selluloosasulfaattisuolan 1 % vesiliuos muodostaa erittäin viskoosin ja stabiilin liuoksen. Yllä kuvatulla menetelmällä valmistetut natriumselluloosasulfaattiesterit ovat vesiliukoisia, mikäli D.S. ylittää arvon noin 0,3 ja niiden viskositeettimittaukset ovat 8000 - 9000 cps väkevyyden ollessa noin 1 painoprosenttia.

Mitä tahansa tiettyä menetelmää käytetäänkin selluloosasulfaattiesterien muodostamiseksi sopivat saadut selluloosasulfaattituotteet yleensä esillä olevan keksinnön tarkoitukseen neliarvoisten ionien kanssa suoritettavaa ristiliitöntä silmälläpitäen.

Selluloosanitriittiväliaineista valmistettujen selluloosasulfaattisuolojen liuokset ovat yllä esitetyllä tavalla myös pseudoplastisia ja sietävät suuria määriä suolaa saostumatta tai menettämättä olennaisesti viskositeettiaan.

Muodostettaessa keksinnön mukaisesti ristosidottuja selluloosasulfaattiesterituotteita sekoitetaan selluloosasulfaattiesteriliuos neliarvoisten metallisuolaliuoksen kanssa, jolloin neliarvoiset metalli-ionit reagoivat selluloosasulfaattiin. Ristosidosreaktio suoritetaan kynnys-pH-arvossa, joka voi vaihdella riippuen reagoivasta selluloosasulfaatista ja tietystä käytetystä neliarvoisesta metalli-ionista.

Yleensä kuitenkin kynnys-pH on noin 4. Ristisidosreaktion seurauksena liuoksen viskositeetti nousee ja liuos muuttuu enemmän pseudoplastiseksi ja saattaa omata suhteellisen korkean saantopisteen. Viskositeetin, pseudoplastisuuden ja saantopisteen nousu riippuu neliarvoisen ionin väkevyydestä ja muuttuu suuremmaksi neliarvoisen ionin väkevyyden noustessa. Geelejä muodostuu silloin, kun neliarvoisen metalli-ionin väkevyys on suhteellisen suuri. Samalla tavoin neliarvoisten metallin väkevyyden kohotessa paranee myös geelin lujuus. Lisäksi luonnollisesti viskositeetti ja geelin lujuus paranevat edelleen silloin, kun selluloosasulfaatin väkevyys nousee. Se kynnys-pH, jossa ristiliitääntä tapahtuu, saattaa vaihdella välillä noin 3 - 7. Lisäksi kynnys-pH-arvoon saattaa vaikuttaa muiden reaktioseoksessa olevien ainesosien läsnäolo, joita ovat esimerkiksi muut suolat ja edelleen siihen saattaa vaikuttaa muitten suolojen konsentraatio kuin neliarvoisten metalli-ionin suolan.

Ristiliitettäessä selluloosasulfaattia voidaan ensin valmistaa selluloosasulfaattiliuos. Liuoksessa olevan selluloosasulfaatin konsentraatio voi olla esimerkiksi 0,1 % tai vieläkin vähemmän, mikäli vain viskositeetin nousu tapahtuu liuoksessa olevan selluloosasulfaatin läsnäolon tuloksena. Samoin liuoksessa olevan selluloosasulfaatin konsentraatio voi olla jopa useita prosentteja, kunhan vain sekoittuminen on edelleen mahdollista. Selluloosasulfaatin D.S. voi olla alueella noin 0,3 - noin 2,0. Yleensä selluloosasulfaatin D.S.:n ollessa yli 2,0 selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metalli-ionin välinen reaktio aiheuttaa selluloosasulfaatin saostumista, mikä on epäedullista.

Selluloosasulfaatin sisältävään liuokseen voidaan lisätä neliarvoisen metalli-ionin vesiliukoista suolaa edullisesti vesiliuoksen muodossa. Neliarvoinen metalli-ioni lisätään hämmäntäen siten, että selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metalli-ionin välinen kontakti helpottuu. Esimerkkejä neliarvoisista metalli-ioneista ovat Zr^{4+} , Ce^{4+} ja Ti^{4+} ionit. Esitetyllä tavalla nämä ionit lisätään vesiliukoisen suolan muodossa, ja tällaisia suoloja voivat olla esimerkiksi kloridi, oksikloridi, sulfaatti tai nitraattisuola. Lisäksi voidaan käyttää kompleksisia metallisuoloja, jotka saattavat sisältää muitakin metalleja neliarvoisen metallin lisäksi. Esimerkkejä tällaisista kompleksisista suoloista ovat $\text{Seriumammoniumnitraatti}$ tai $\text{alumiinizirkoniumpentakloridi}$. Lisätyn neliarvoisen metallisuolan määrä on riittävä

nostamaan selluloosasulfaattiliuoksen viskositeetti, mutta sitä ei ole läsnä sellaista määrää, että se aiheuttaisi selluloosasulfaatin eroamisen liuoksesta. Neliarvoisen metallisuolan määrä voisi vaihdella välillä noin 1 ja noin 30 prosenttia liuoksessa olevan selluloosasulfaatin painosta. Kuitenkin yllä esitetyllä tavalla neliarvoisen metallisuolan määrä voi olla alle 1 %, kunhan vaan neliarvoinen metallisuola saa aikaan viskositeetin nousun selluloosasulfaattiin tapahtuvan ristisidoksen avulla tai kyseinen määrä voi olla yli 30 %, kunhan vain tämä neliarvoisen metallisuolan määrä ei aiheuta selluloosasulfaatin eroamista.

Kun selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metallisuolan liuokset sekoitetaan, pH:n pitäisi olla alle sen kynnys-pH-arvon, joka aikaansaa neliarvoisten metalli-ionien reaktion selluloosasulfaatin kanssa ristiliittännän aikaansaamiseksi. Yleensä kynnys-pH voi esitetyllä tavalla vaihdella pH-alueella noin 3,0 - 7,5. Kuitenkin kynnys-pH on yleensä alueella noin 3,5 - 5,5. Kynnys-pH-arvon on havaittu riippuvan jossakin määrin käytetystä neliarvoisesta ionista. Vaikuttaa esimerkiksi siltä, että Ti^{4+} -ioni aiheuttaa selluloosasulfaattien ristisitoutumisen alhaisemmassa pH:ssa kuin mitä tarvitaan käytettäessä Zr^{4+} -ionia. Samoin vaikuttaa siltä, että Ce^{4+} -ioni vaatii korkeamman pH:n ristisitoutuakseen kuin Zr^{4+} - tai Ti^{4+} -ionit. Haluttaessa läsnä voi olla neliarvoisten metalli-ionien seos ristisidoksen aikaansaamiseksi. Tämä voi olla edullista, koska pH:ta korotettaessa Ti^{4+} -ioni saattaa ensin reagoida selluloosasulfaatin kanssa, jonka jälkeen Zr^{4+} -ioni voi reagoida jonkin verran korkeammassa pH:ssa ja Ce^{4+} -ioni vielä tätäkin korkeammassa pH:ssa. Selluloosasulfaatin ristisitomiseksi ja haluttujen reologisten muutosten aikaansaamiseksi yhdistetyn selluloosasulfaatti-neliarvoisen metallisuolaliuoksen pH korotetaan yli sen kynnys-pH-arvon, jota tarvitaan selluloosasulfaatin ristisitomiseksi. Esitetyllä tavalla käytettäessä Ti^{4+} -ionia kynnys-pH voi olla noin 4 - 5 tai jopa alhaisempi. Korotettaessa pH:ta voidaan lisätä emästä, joka voi olla esimerkiksi ammoniumhydroksidi, edelleen voidaan lisätä alkalin tai alkalisten maametallien hydroksideja tai karbonaatteja, jollaisia voivat olla esimerkiksi kaliumhydroksidi, natriumkarbonaatti, kalsiumkarbonaatti, magnesiumhydroksidi ja vastaavat, ja lisäksi tulevat kysymykseen primääriset, sekundääriset ja tertiääriset tai kvaternääriset amiinit.

Mainittujen lueteltujen emästen lisäksi voidaan käyttää mitä tahansa emästä pH:n korottamiseksi, kunhan vaan perusmateriaali tai emäsmateriaali sopii yhteen selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metallisuolan kanssa eli ei reagoi niihin. Esitetyllä tavalla pH:ta säädettyä seosta sekoitetaan hyvin kontaktin aikaansaamiseksi neliarvoisten metalli-ionien ja selluloosasulfaatin välille ja liiallisten paikallisten ristosidosreaktioiden estämiseksi erityisesti silloin, kun halutaan saada aikaan geelin muodostus. Geelin valmistuksessa on erityisen edullinen tapa pH:n nostamiseksi lisätä materiaalia, joka liukenee erittäin hitaasti, jolloin pH nousee hitaasti materiaalin liuetessa. Käytettäessä tätä menetelmää saadaan riittävästi aikaa täydelliseen dispersioon ennenkuin pH-arvo nousee tasolle, jossa se on riittävän korkea aiheuttamaan ristosidoksen ja selluloosasulfaatin hyytelöitymisen tai gelaation.

Edelleen kuvatulla tavalla neliarvoisten metalli-ionien liukeneviin suoloihin tapahtuvassa lisäyksessä voi olla läsnä muitakin suoloja. Selluloosasulfaattiin reagoimattomien, eli selluloosasulfaatin kanssa yhteensopivien mono-, di- ja kolmiarvoisten metallisuolojen läsnäolo ei estä selluloosasulfaatin ristositoutumista eikä sillä myöskään ole mitään haitallista vaikutusta edes silloin, kun liuos on tyydytetty muilla tällaisilla suoloilla. Itse asiassa lisäsuolojen läsnäolo, jollaisia ovat esimerkiksi natriumkloridi, kaliumkloridi, kalsiumkloridi, magnesiumkloridi tai ammoniumnitraatti suhteellisen suuressa määrässä, esimerkiksi noin 1 - 2 %:ssa, on havaittu olevan epäedullista. Tämä pitää erityisesti paikkansa silloin, kun Zr^{4+} -ionia käytetään muodostamaan selluloosasulfaatin ristosidosta. Näiden suolojen läsnäolo neliarvoisen metallisuolan lisäksi vaikuttaa siltä, että ne aikaansaavat pehmeämmän ja tasaisemman ristosidosreaktion, jolloin reaktioseosta on helpompi käsitellä sekä ennen ristosidosreaktiota että sen aikana ja kaikenlainen pyrkimys kohti reagoivan selluloosasulfaatin eroamista reaktiosta vähenee suuresti. Sen jälkeen kun selluloosasulfaatti on tällä tavoin ristiliitetty, reaktioseos voidaan kuivata sellaisen kuivatuohteen aikaansaamiseksi, joka sisältää ristiliitettua selluloosasulfaattia. Kun kuivatuohte lisätään sekoittaen veteen, saadaan säilytetyksi viskoosi, pseudoplastinen vesipitoinen aine. Samalla kun kuivatuohteen väkevyys vedessä nousee, voidaan muodostaa kohesiivinen tai yhtenäinen geelimäinen rakenne. Ennen ristiliitetyn tai ristosidotun selluloosasulfaatin kuivausta voidaan

ristiliitetty materiaali erottaa lisäämällä siihen alempaa alkoholia, kuten esimerkiksi metanolia tai etanolia, jolloin ristiliitetyn materiaalin liukoisuus heikkenee.

Vaihtoehtoinen tapa valmistaa ristisidottua selluloosasulfaattia on esimerkiksi suihkuttaa neliarvoisen metalli-ionin suolaliuos kuivalle selluloosasulfaatille. Haluttaessa neliarvoisen metallisuolan vesiliuos voi sisältää veteen sekoittuvaa alempaa alkoholia, jotta saataisiin ehkäistykseksi selluloosasulfaatin liukoisuus ja tahnan muodostuminen neliarvoisessa suolaliuoksessa olevan veden kanssa. Tämän jälkeen selluloosasulfaatille voidaan suihkuttaa emäsluos, kuten ammoniumhydroksidin alkoholiliuos, jonka jälkeen materiaali kuivataan. Lisättäessä kuivattua tuotetta veteen ristiliitetyn selluloosasulfaatin läsnäolo aikaansaa halutut reologiset muutokset korottaen vesiväliaineen viskositeettia ja pseudoplastisuutta. Koska selluloosasulfaatin ristiliitos ei tapahdu tasaisesti koko selluloosasulfaatin alueella silloin, kun neliarvoisen metallisuolan liuos ruiskutetaan selluloosasulfaatille, saattaa lisää ristisitoutumista tapahtua sen jälkeen, kun tuote lisätään veteen. Lisäksi luonnollisesti haluttaessa parempaa pH-valvontaa voidaan pH säätää edelleen sen jälkeen, kun tuote on lisätty veteen, jolloin selluloosasulfaatin ristiliitos paranee edelleen.

Eräänä toisena vaihtoehtona voidaan muodostaa kuiva seos sekoittamalla kuivaa selluloosasulfaattia kuivaan neliarvoisen ionin vesiliuokseen suolaan. Kuivat jauheet voidaan yhdistää sellaisissa suhteissa, joita tarkkaan haluttujen reologisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi vesipitoiseen väliaineeseen tietyssä pH-arvossa. Tämän jälkeen jauhemainen seos voidaan markkinoida, laivata, kuljettaa jne., jonka jälkeen käyttäjä lisää kuivan seoksen veteen alhaisessa pH-arvossa. Tuotteen liuetta vesipitoiseen väliaineeseen voidaan tuotteen ristiliitos saada aikaan nostamalla pH-arvoa yllä kuvatulla tavalla. Tällainen selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metallisuolan kuiva seos voi olla hyvinkin houkutteleva monille käyttäjille, koska kuivan seoksen käyttö eliminoi sen välttämättömyyden, että nämä kaksi tuotetta pitäisi punnita ja valmistaa kaksi liuosta jne.

Eräänä toisena vaihtoehtona voidaan kuivaseos muodostaa sekoittamalla kuivaa selluloosasulfaattia neliarvoisen ionin kuivaan vesiliuokseen suolaan. Kuivat jauheet voidaan yhdistää sellaisina suhteina, joita

tarvitaan haluttujen reolögisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi vesipitoiseen väliaineeseen tietyssä pH-arvossa. Tämän jälkeen jauhe-seos voidaan markkinoida, kuljettaa jne., jolloin käyttäjä lisää kuivaseoksen veteen alhaisessa pH-arvossa. Tuotteen liettua vesipitoiseen väliaineeseen voidaan tuotteen ristositoutuminen saada aikaan korottamalla pH-arvoa yllä kuvatulla tavalla. Tällainen selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metallisuolan kuiva seos saattaa houkutella monia käyttäjiä, koska kuivaseoksen käyttö eliminoi näiden kahden tuotteen punnitustarpeen ja kahden liuoksen valmistamistarpeen jne.

Sitoutumatta mihinkään teoriaan uskotaan, että ristiliitettäessä selluloosasulfaatti neliarvoisella metalli-ionilla tapahtuu kelaatin muodostumista. Vaadittavan kelaatin muodostumisessa uskotaan, että sulfaattiesteriryhmiin liittyy ionisidos ja hydroksyyliiryhmiin koordinaatiosidosten muodostus, jolloin kummatkin sidostyypit liittyvät neliarvoiseen metalliatomiin. Tätä rakennetta osoittaa se, että polyolit, kuten dekstroosi, sorbitoli jne. saattavat alentaa ristiliitosastetta jossakin määrin, mikäli niitä on läsnä suhteellisen suurena pitoisuutena ja että alhaisemman D.S.:n omaava selluloosasulfaatti vaikuttaa ristiliittävän suuremmassa määrin. Muutkin ionit, kuten NH_4^+ , Ca^{++} , Al^{+++} jne. voivat muodostua osaksi ristosidoskompleksia, koska on havaittu, että kun läsnä on suhteellisen suuri konsentraatio näitä muita ioneja sisältäviä suoloja, tapahtuu selvä vaikutus viskositeetin muuttumiseen ja liukoisten neliarvoisten metallisuolojen aikaansaamaan geelimuodostukseen. Tämä mekanismi selittää myös sen, että se kynnys-pH-arvo, jossa ja jonka yläpuolella ristiliitos tapahtuu, voi vaihdella suhteellisen laajalla alueella riippuen kyseisistä erityisistä olosuhteista, joita ovat esimerkiksi neliarvoinen metallisuolatyyppi, liuoksessa olevien muiden suolojen tyyppi sekä eri ainesosien pitoisuudet.

Olipa ristosidosmekanismi mikä tahansa, on havaittu, että ristiliittämistä ei voida indusoida ellei mukana ole neliarvoista metallisuolaa. Onpa ristosidoskompleksin täsmällinen rakenne siis mikä tahansa, sen pitää sisältää neliarvoinen metalliatomi pääasiallisena ainesosana. Keksinnön valaisemiseksi edelleen viitataan seuraaviin esimerkkeihin, joissa kaikki osat ja prosenttimäärät ovat paino-osia ja painoprosentteja, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki I

Puuvillalintterimassaa (400 g), jonka kosteuspitoisuus oli noin 6 %, sekoitettiin 3,5 litraan dimetyyliformamidia (DMF) vaipoitettussa kaksoissigmasiipityyppisessä sekoittimessa selluloosan kastelemiseksi täydellisesti ja läpikotaisin liuottimella. Käytetty puuvillalintterimassa oli Buckeye Cellulose ER-4500. Tämä materiaalin keskimääräinen polymeroitumisaste (D.P.) on noin 5.860 ja sitä saadaan puuvillalinttereistä. Tällä hetkellä ei ole markkinoilla selluloosaa, jonka D.P. olisi suurempi kuin Buckeye Cellulose ER-4500, jota valmistaa yhtiö nimeltä Buckeye Cellulose Corporation, Memphis, Tennessee, USA. Sen jälkeen, kun selluloosa oli läpikotaisin kasteltu DMF-liuottimella, sekoittimeen lisättiin 600 g N_2O_4 noin 30 - 45 minuuttia kestävä jakson aikana samalla jäähdyttäen lämpötilan pitämiseksi alle noin 30°C. Kun nitrosaatioreaktio oli tapahtunut loppuun, lisättiin dimetyyliformamid-rikkitrioksidikompleksia, joka sisälsi noin 200 g SO_3 ja lisäys tapahtui DMF-lietteen muodossa sekoittamalla noin 30 - 45 minuutin aikana ja jäähdyttämällä lämpötilan pitämiseksi 25 - 30°C alapuolella ja edullisesti 15 - 20°C alapuolella. Sulfaatio-reaktion tapahduttua loppuun, lisättiin hitaasti noin 500 ml vettä jäännösnitriittiryhmien poistamiseksi, ja tämän jälkeen seos neutraloitiin natriumkarbonaattiliuoksella tai lietteellä vedessä tai vesipitoisessa metanolissa. Neutralointi natriumkarbonaatilla suoritetaan edullisesti pH-arvoon noin 4 - 5, jonka jälkeen neutralointi päätetään pH-arvoon 7 - 8 lisäämällä natriumhydroksidiliuosta, jotta vältettäisiin bikarbonaatti- tai karbonaatti-ionien läsnäolo lopputuotteessa. Reaktioseoksen lämpötila pidettiin edullisesti alle noin 20°C koko reaktion ajan, kunnes neutralointi oli tapahtunut loppuun, ja aina neutralointivaiheeseen asti reaktio suoritettiin edullisesti kosteus poissulkien. Tämän jälkeen neutraali seos purettiin tai lingottiin ja mikäli kiinteät aineet olivat liian pehmeitä puristettaviksi, lisättiin jonkin verran metanolia niiden kovettamiseksi riittävästi. Kiinteät aineet suspendoitiin noin 60 - 70 %:iin vesipitoista metanolia, puristettiin uudelleen, kuivattiin ja työstettiin. Paremman puhtauden aikaansaamiseksi kiinteät aineet suspendoitiin vesipitoiseen metanoliin toisen ja tarvittaessa kolmannen kerran ennen lopullista kuivausta ja työstöä. Natriumselluloosasulfaattituotteen substituutioaste (D.S.) oli noin 0,9. Joko pienemmän tai suuremman D.S.:n omaavien natriumselluloosasulfaattituotteiden valmistamiseksi voidaan sulfaatioreagenssin määrää muuttaa sellaiseen

rikkitrioksidin teoreettisen määrän aikaansaamiseksi, joka tarvitaan muodostamaan haluttu pienempi tai suurempi D.S. natriumselluloosasulfaattiin. Kuten edellä esitettiin, mikäli natriumselluloosasulfaatin haluttu D.S. on suurempi kuin 1,1, on selluloosanitriittiväliaineen nitrosoatioaste edullisesti alle 2. Samoin natriumsulfaatin D.S.:n noustessa yli 1,1, tarvitaan ylimääräistä sulfaatioreagenssia sulfaatiota varten, jolloin määrä ylittää natriumselluloosasulfaattiin halutusta D.S.:sta lasketun teoreettisen määrän.

Esimerkki II

1 g natriumselluloosasulfaattia, jonka D.S. oli 0,5 ja joka oli valmistettu esimerkissä I esitetyllä tavalla puuvillalintterimassasta, liuotettiin 200 ml:aan vettä selluloosasulfaattiliuoksen muodostamiseksi. Tämän jälkeen 10 g kalsiumkloridia liuotettiin selluloosasulfaattiliuokseen ja tähän lisättiin 2 ml 10-prosenttista zirkoniumoksikloridiliuosta sekoittamalla. Tässä vaiheessa seoksen pH oli alle 4 ja viskositeetti oli 360 ^{cps} 60 rpm:ssä ja 540 ^{cps} 6 rpm:ssä mitattuna 20°C:ssa laitteella, joka oli Brookfield Viscometer Model LVT. Tämän jälkeen lisättiin sekoittaen laimeaa ammoniumhydroksidia, kunnes pH oli noussut arvoon noin 7. Tämä korotti huomattavasti sekä seoksen viskositeettia että pseudoplastisuutta. Tässä vaiheessa viskositeetti oli 1160 ^{cps} 60 rpm:ssä ja 440 ^{cps} 6 rpm:ssä. Havaittiin, että seoksen viskositeetti alkoi nousta pH:n ollessa noin 4 - 5.

Esimerkki II toistettiin käyttämällä esitettyjä olosuhteita, mutta 40 g kalsiumkloridia 10 g:n asemesta. Ennen selluloosasulfaatin ristikytkeytymistä viskositeetti oli 302 ^{cps} 60 rpm:ssä ja 450 ^{cps} 6 rpm:ssä. Sen jälkeen, kun ristikytkeytyminen oli tapahtunut, viskositeetti oli 1800 ^{cps} 60 rpm:ssä ja 8800 ^{cps} 6 rpm:ssä. Kun natriumkloridia käytettiin kalsiumkloridin asemesta yllä esitettyinä konsentraatioina, saatiin samanlaiset tulokset. Kun zirkoniumoksikloridin määrää korotettiin 1,5- - 2-kertaiseksi, eli käytettiin 3 tai 4 ml 10-prosenttista zirkoniumoksikloridiliuosta, pH:n korotuksella saatu viskositeetin nousu oli olennaisesti suurempi ja saatiin koostumukseltaan yhtenäinen geelimäinen liuos. Erityisen vahva ja yhtenäinen geelimäinen rakenne saatiin, kun myös reagoivan selluloosasulfaatin konsentraatiota nostettiin ristikytkeytymisreaktiossa.

Esimerkki III

Toistettaessa esimerkki II käyttämällä esimerkissä I kuvatulla tavalla valmistettua natriumselluloosasulfaattia, mutta D.S.:n ollessa 0,8 eikä 0,5, saadut viskositeettimittaukset liuoksen sisältäessä 5 % kalsiumkloridia olivat 380 cps 60 rpm:ssä ja 540 cps 6 rpm:ssä ennen selluloosasulfaatin ristikytkeytymistä. Sen jälkeen, kun ristikytkeytyminen tapahtui pH-arvoa nostamalla, viskositeetti oli 950 cps 60 rpm:ssä ja 3900 cps 6 rpm:ssä. Kun esimerkki toistettiin käyttämällä 5 % natriumkloridia kalsiumkloridin asemesta, saatiin samanlaiset tulokset. Kuitenkin, kun käytettiin reagoivaa natriumselluloosasulfaattia, jolla oli vielä suurempi D.S., eli yli 0,8, havaittiin, että viskositeetin ero ennen ja jälkeen selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metalli-ionin ristikytkeytymisen oli jonkin verran pienempi kuin käytettäessä D.S:ltään alhaisempaa natriumselluloosasulfaattia. Useimmissa tapauksissa vaikutti siltä, että ristikytkeytyneillä selluloosasulfaattiliuoksilla oli saantopisteet, jota osoitti se seikka, että pieniä ilmakuplia ei nouse liuoksen läpi ja suhteellisen karkeita hiukkasia ei laskeudu pois liuoksesta.

Esimerkki IV

Esimerkin I mukaisella menetelmällä valmistettuun 0,5 % natriumselluloosasulfaatin vesiliuokseen, jota oli 200 ml ja jonka D.S. oli noin 1,0, lisättiin 1 g natriumkloridia, 1 g natriumasetaattia ja 3 ml ceriumammoniumnitraatin 5 % vesiliuosta, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ sekoittamalla, ja liuoksen pH oli tällöin noin 6. Tämän jälkeen pH:ta korotettiin arvoon noin 9 - 10 lisäämällä laimeata kaliumhydroksidiliuosta, josta seurasi huomattava viskositeetin kohoaminen. Brookfield-viskositeetti oli 252 cps 60 rpm:ssä ja 425 cps 6 rpm:ssä ennen natriumselluloosasulfaatin ristikytkeytymistä. Natriumselluloosasulfaatin ristikytkeytymisen jälkeen viskositeetti oli 892 cps 60 rpm:ssä ja 3280 cps 6 rpm:ssä. Samanlaiset tulokset saatiin käytettäessä ceriumammoniumnitraatin tilasta titaanisulfaattia, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. Osa titaanisulfaatista muuttui kuitenkin liukenemattomaksi lisättäessä se veteen ja tästä syystä sen teho ristiliitosaineena väheni vastaavasti.

Esimerkki IV toistettiin käyttämällä yleisesti ottaen esimerkin I mukaisesti valmistettua selluloosasulfaattia, jota oli 2 g ja jonka

D.S. oli noin 0,7 ja joka liuotettiin liuokseen, jossa oli 130 g ammoniumnitraattia 70 g:ssa vettä. Tähän liuokseen lisättiin 2 ml zirkoniumoksikloridin 10-prosenttista vesiliuosta voimakkaasti sekoittaen. Liuoksen pH oli alle 5 eikä mitään olennaista muutosta tapahtunut lisääessä neliarvoista metallisuolaa. Tämän jälkeen pH nostettiin lisäämällä sekoittaen dimetyyliamiinia pH-arvoon noin 7,6. Tämä sai aikaan joustavan yhtenäisen geelin muodostumisen. Vaikutti siltä, että pH:n oli ylitettävä arvo noin 6 - 7 geelimuodostuksen aikaansaamiseksi.

Esimerkki V

Liuos muodostettiin liuottamalla olennaisesti esimerkin I mukaisella menetelmällä valmistettua natriumselluloosasulfaattia 0,6 g 150 ml:aan vettä, jolloin natriumselluloosan D.S. oli noin 0,9. Tähän liuokseen lisättiin 20 g kalsiumkloridia, 50 g bariumsulfaattia ja 0,6 ml zirkoniumoksikloridin 10-prosenttista vesiliuosta sekoittaen. Tämän jälkeen lisättiin riittävästi kalsiumhydroksidia voimakkaasti sekoittaen liuoksen pH:n korottamiseksi arvoon 9 - 10. Tästä seurasi liuoksen viskositeetin huomattava korottuminen eikä useiden viikkojen jakson aikana havaittu bariumsulfaatin laskeutumista.

Toistettaessa esimerkki V käyttämällä olennaisesti esimerkin I mukaisella menetelmällä valmistettua natriumselluloosasulfaattia, jonka D.S. oli 1,4 0,9:n asemesta saatiin samanlaiset tulokset.

Esimerkki VI

Valmistettiin liuos, joka sisälsi 0,5 % natriumselluloosasulfaattia, jonka D.S. oli 1,3, 7 % kalsiumkloridia ja 0,1 % zirkoniumoksikloridia pH-arvon ollessa alle 2. Viskositeetti oli noin 300 cps 60 rpm:ssä mitattuna laitteella Brookfield Viscometer, Model LVT 20°C:ssa. Tämän jälkeen liuokseen dispergoitiin 2 g kalsiumkarbonaattia ja seos jätettiin huoneen lämpötilaan. Noin 10 minuutin kuluttua pH:n havaittiin olevan 5,5 ja Brookfield-viskositeetti oli noussut lukemaan noin 1500 cps 60 rpm:ssä, jolloin seoksella oli lievästi hyytelöimäinen rakenne.

Kun esimerkki VI toistettiin saatiin samanlaisia tuloksia korvattaessa kalsiumkarbonaatti magnesiumoksidilla tai magnesiumhydroksidilla tai

alumiinihydroksidilla. Samalla tavoin kun käytettiin 30 % kalsiumbromidia suolaseoksena, joka sisälsi huomattavan määrän sinkkibromidia, jolloin tätä seosta käytettiin 7 % kalsiumkloridin asemesta, saatiin samanlaisia tuloksia. Natriumselluloosasulfaatin sakeutuminen eli ristikytkeytyminen tapahtui näissä olosuhteissa käyttämällä eri selluloosasulfaatteja, joiden substituutioasteet olivat noin 0,5, 1,0 ja 1,6. Havaittiin kuitenkin, että saatu sakeutumisaste laski reagoivan natriumselluloosasulfaatin D.S.:n noustessa.

Yllä kuvatulla tavalla selluloosanitriittiväliaineesta valmistetut selluloosasulfaatit muodostuvat veteen liukenemattomiksi, kun D.S. laskee alle noin 0,3. Kun D.S. laskee noin liukenemattomuuden kynnsrajaa, vesiliukoiset selluloosasulfaatit muodostuvat vähemmän ja vähemmän yhteensopiviksi erittäin väkevien suolojen kanssa. Tästä syystä selluloosasulfaatit, joiden D.S. on suhteellisen lähellä arvoa 0,3, voidaan tyydyttävästi ristikytkeä neliarvoisiin metallioneihin esitetyllä tavalla muiden metallisuolojen poissaollessa tai silloin, kun yksi-, kaksi- tai kolmiarvoista metallisuolaa on läsnä suhteellisen vähäisenä konsentraationa.

Esimerkki VII

Selluloosasulfaatti- ja natriumkloridiliuos valmistettiin deionisoituun veteen ja pieni määrä zirkoniumoksidikloridin 10-prosenttista vesiliuosta lisättiin sekoittaen. Saadun liuoksen pH oli noin 2 - 2,5 eikä huomattavaa viskositeetin nousua havaittu liuoksessa lisättäessä zirkoniumoksidikloridia. Tämän jälkeen pH korotettiin asteittain lisäämällä laimeata ammoniumhydroksidia voimakkaasti sekoittaen. Viskositeetti määriteltiin eri pH-arvoissa ja havaitut tulokset mukaanluetuna käytetyt eritellyt olosuhteet on esitetty seuraavissa taulukoissa 1 ja 2. Taulukoiden 1 ja 2 mukaisesti natriumkloridin ja selluloosasulfaatin prosenttimäärät perustuvat liuoksen kokonaispainoon. Zirkoniumoksidikloridin prosenttimäärä perustuu kuitenkin liuoksessa olevan natriumselluloosasulfaatin painoon.

Taulukko 1

(Natriumselluloosasulfaatti, D.S. 0,8 - 0,9)

<u>Viskositeetti, cps</u>		<u>Viskositeetti, cps</u>	
Olosuhteet: 20 % NaCl,		Olosuhteet: 5 % NaCl,	
pH	0,5 % NaCel.SO ₄ , 5 % ZrOCl ₂	pH	0,5 % NaCelSO ₄ , 5 % ZrOCl ₂
2,1	414	2,5	406
2,9	488	3,6	880
3,4	620	5,1	1200
4,8	1740	7,7	1000
7,7	1700	9,3	1020

Taulukko 2

(Natriumselluloosasulfaatti, D.S. 1,4 - 1,5)

<u>Viskositeetti, cps</u>		<u>Viskositeetti, cps</u>	
Olosuhteet: 20 % NaCl,		Olosuhteet: 20 % NaCl,	
pH	0,5% NaCel.SO ₄ , 5% ZrOCl ₂	pH	1% NaCel.SO ₄ , 10 % ZrOCl ₂
2,5	70	2,3	600
4,3	100	3,0	1092
6,8	80	3,9	1240
7,5	80	5,2	1088
		5,4	1130
		6,5	900

Kun taulukoissa 1 ja 2 esitetyt kokeet toistettiin käyttämällä kalium-selluloosasulfaattia, magnesiumselluloosasulfaattia tai sekoitettua natrium-kalsiumselluloosasulfaattia, saatiin samanlaiset tulokset.

Kuten yllä esitettiin, muiden suolojen läsnäolo neliarvoisen metalli-ionin olennaisesti vesiliukoisen suolan lisäksi on edullista sakeutetun vesipitoisen aineen muodostumisen kannalta, joka muodostuminen saadaan aikaan neliarvoisten metalli-ionien ristikytkeytymisreaktiolla selluloosasulfaattiesteriin. Neliarvoisen metalli-ionin suolan lisäksi mahdollisesti läsnäoleva suola on olennaisesti vesiliukoinen

ja sitä voi olla läsnä mikä tahansa määrä suolan kyllästymispisteeseen asti. Esimerkkeinä sopivista suoloista voidaan mainita ammoniumsulfaatti, natriumkloridi, kaliumkloridi, magnesiumkloridi, kalsiumkloridi, strontiumkloridi, alumiinisulfaatti, sinkkisulfaatti, nikkelisulfaatti, kobolttisulfaatti, kuparisulfaatti, kadmiumkloridi, rautasulfaatti, kromikloridi, lyijyasetaatti, elohopea-asetaatti, hopeanitraatti ja tina- tai stannokloridi.

Selluloosasulfaattiesterit, joiden substituutioaste on suurempi kuin 1,3, eivät sovi yhteen barium-, ^Cserium- ja rautaionien kanssa. Näitä ioneja ei siis pitäisi olla läsnä ristikytettäessä kuvatulla tavalla selluloosasulfaattiesteri ^{ml}väliarvoiseen metalli-ioniin, kun selluloosasulfaattiesterin substituutioaste on yli 1,3. Kuitenkin sellaiset selluloosasulfaattiesterit, joiden D.S. on noin 1,3 ja sen alle, sopivat yhteen barium-, ^Cserium- ja rautaionien kanssa. Tällöin näiden ionien läsnäolo olennaisesti vesiliukoisessa suolassa neliarvoisen metalli-ionin suolan lisäksi on edullinen silloin, kun selluloosasulfaatin substituutioaste on noin 1,3 ja sen alle.

Vesipitoinen väliaine, joka sisältää ^{ml}väliarvoiseen metalli-ioniin ristikytettävää selluloosasulfaattiesteriä, voidaan puskuroida haluttuun pH-arvoon. Haluttu pH voi vaihdella riippuen vesipitoisen väliaineen tietyistä rakenteista ja siitä, käytetäänkö sitä puhdistusaineena, vesipohjaisena maalina jne. Lisäksi haluttu pH voi vaihdella riippuen siitä kynnykspH:sta, jossa tietty selluloosasulfaatti ristikytetään neliarvoiseen metalli-ioniin. Esimerkkeinä sopivista puskurointiaineista voidaan etikkahapon ja natriumasetaatin seosta käyttää pH:n pitämiseksi halutulla tasolla välillä noin 4 - 8. Samoin natriumbikarbonaattia voidaan käyttää vesipitoisen väliaineen puskuroidmiseksi haluttuun pH-arvoon, joka on noin 7 - 8.

Itse käytössä yllä kuvatulla tavalla neliarvoiseen metalli-ioniin ristikytettyä selluloosasulfaattia voidaan käyttää vesipitoisen väliaineen sakeuttamiseksi. Lisättävän ristikytetyn selluloosasulfaatin määrä voi vaihdella riippuen vesipitoisen väliaineen halutusta viskositeetista, selluloosasulfaatin molekyylipainosta, selluloosasulfaatin ja neliarvoisen metalli-ionin ristikytkeytymisasteesta ja lisäsuolan läsnäolosta vesipitoisessa väliaineessa, tällä tarkoitetaan jotakin muuta suolaa kuin neliarvoisen ionin olennaisesti vesiliukoista suolaa. Näistä tekijöistä riippuen ristikytetyn selluloosasul-

faatin määrä voi vaihdella esimerkiksi noin 0,05 %:sta jopa noin 10 painoprosenttiin. Vesipitoisen väliaineen viskositeetti voi vaihdella suhteellisen alhaisesta viskositeetista, kuten esimerkiksi 5 - 10 cps erittäin korkeaan viskositeettiin, kuten esimerkiksi noin 50.000 cps. Suuressa viskositeetissa vesipitoinen väliaine voi olla rakenteeltaan tahnamainen ja sillä voi olla geelimäinen matriisi, kuten yllä on selvitetty.

Vesiseokset, jotka sisältävät neliarvoisen metalli-ionin kanssa ristikytettyä selluloosasulfaattia, voivat omata saantopisteen. Saantopiste on tunnettu tekninen termi ja se esiintyy silloin, kun mitattaessa polymeeriliuoksen reologista käyttäytymistä leikkausjännitys ei palaakaan nolaksi silloin, kun leikkausnopeus pienennetään noltaan.

Yllä esitetyllä tavalla keksinnön mukaisia ristikytettyjä selluloosasulfaattituotteita voidaan käyttää eri käyttötarkoituksiin. Ristikytettyjä selluloosasulfaattituotteita voidaan käyttää esimerkiksi porausnesteen, kuten esimerkiksi porauslietteen viskositeetin ohjaukseksi. Ristikytettyjen selluloosasulfaattituotteiden pseudoplastiset viskositeettiominaisuudet ovat porauslietteessä erittäin edullisia. Kun porausliete leikataan ja sitä kierrätetään, sen viskositeetti alenee, mikä mahdollistaa porauslietteen pumppaamiseen porakuiluun poranterän voitelemiseksi ja sirujen nostamiseksi pintaan. Porauksen päättyessä ja porausnesteen ollessa levossa porausnesteen viskositeetti nousee. Tämä varmistaa sen, että sirut ja muut porausnesteen kuljettamat ainekset pysyvät suspensiossa porausnesteen ollessa levossa.

Esitetyllä tavalla neliarvoiseen metalli-ioniin ristikytettyä selluloosasulfaattia voidaan valmistaa eri selluloosamuodoista. Selluloosaa voidaan esimerkiksi saada puuvillalinttereistä tai puuhiokkeesta. Esimerkkejä erityyppisistä selluloosa-aineista ovat Buckeye ER-4.500 (D.P. noin 5500 - 6200), Buckeye I ER-1600 (D.P. noin 3.000 - 4.000), Buckeye I ARY-500-2 (D.P. noin 1.000 - 1.500); Acetanier-P ja Rayocord-X-G-LD, joita valmistaa ITT Rayonier Inc., New York; Kamloops Kraft, jota valmistaa Wyerhaeuser Co., Tacoma, Washington ja Whatman-selluloosajauhe CF-II (D.P. noin 150 - 200).

Edelleen keksinnön mukaisia ristikytettyjä selluloosasulfaattituotteita voidaan käyttää geelimäisissä räjähdysaineissa ja absorbointiaineina paperituotteissa, joita ovat esimerkiksi vaipat, pyyhkeet jne. Keksinnön mukaisia ristikytettyjä selluloosasulfaattituotteita voidaan käyttää myös emulsiostabiloinnissa sekä suspensiostabiloinnissa. Muita käyttötarkoituksia voidaan löytää kosmetiikasta, lääke-teollisuudesta, vesipohjaisista maaleista, eri paperituotteista, tekstiiliteollisuudesta, valokuvauksesta jne.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ristikytetyn selluloosasulfaattiesterin muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesteri saatetaan reagoimaan vesipitoisessa väliaineessa neliarvoisen metallin olennaisesti vesiliukoisen suolan kanssa, jolloin mainittu reaktio suoritetaan pH-arvossa, joka on yhtä suuri tai suurempi kuin se kynnys-pH-arvo, jossa mainitun olennaisesti vesiliukoisen suolan neliarvoinen metalli-ioni ristikytkee selluloosasulfaattiesterin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesterin substituutioaste on noin 0,3 - 2,0.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan jonkun vesiliukoisen lisäsuolan läsnäollessa, joka suola ei ole neliarvoisen metalli-ionin suola ja joka sopii yhteen mainittujen selluloosasulfaattiestereiden kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesteri valmistetaan selluloosanitriittiväliaineesta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaatti ja neliarvoisen metallin mainittu suola sekoitetaan keskenään pH-arvossa, joka on mainitun kynnys-pH-arvon alapuolella, jolloin pH korotetaan ainakin mainittuun kynnys-pH-arvoon mainitun selluloosasulfaattiesterin ja olennaisesti vesiliukoisen suolan neliarvoisen metallin välisen reaktion aikaansaamiseksi.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesterin substituutioaste on noin 0,3 - 2,0 ja selluloosasulfaattiesteri valmistetaan selluloosanitriittiväliaineesta.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesterin substituutioaste on noin 1,3 tai vähemmän.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaattiesterin substituutioaste on yli noin 1,3 ja lisäsuola ei ole barium-, rauta- tai ^cseriumsuola.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ristikytetty selluloosasulfaattiesteri erotetaan vesipitoisesta väliaineesta sen jälkeen, kun ristikytkeytysreaktio on tapahtunut loppuun.
10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ristikytetty selluloosasulfaattiesteri erotetaan vesipitoisesta väliaineesta sen jälkeen, kun ristikytkeytymisreaktio on tapahtunut loppuun.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neliarvoisen metallin suolaa käytetään määränä noin 1 - 30 % selluloosasulfaattiesterin painosta.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesipitoinen väliaine puskuroidaan sen pH:n pitämiseksi halutussa arvossa.
13. Ristikytetty selluloosasulfaattiesteri, t u n n e t t u siitä, että ristikytkeytysidokset sisältävät neliarvoisen metallin.
14. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ristikytetty selluloosasulfaatti, t u n n e t t u siitä, että sen substituutioaste on noin 0,3 - 2,0 ja se on saatu tai valmistettu selluloosanitriittiväliaineesta.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen ristikytetty selluloosasulfaatti, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli on zirkonium.
16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen ristikytetty selluloosasulfaatti, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli on ^cserium.
17. Patenttivaatimuksen 14 mukainen ristikytetty selluloosasulfaatti, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli on titaani.

18. Seos, t u n n e t t u siitä, että siinä on selluloosasulfaattia sekoittuneena neliarvoisen metallin olennaisesti vesiliukoiseen suolaan, jolloin suolaa on läsnä riittävä määrä korottamaan selluloosasulfaatin ja suolan sisältävän vesipitoisen väliaineen viskositeettia vesipitoisen väliaineen pH:n ollessa siinä kynnys-pH-arvossa tai sen kynnys-pH-arvon yläpuolella, jossa mainitun neliarvoisen metallin ionit saavat aikaan mainitun selluloosasulfaatin ristikytkeytymisen.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että selluloosasulfaatin substituutioaste on noin 0,3 - 2,0 ja selluloosasulfaatti on valmistettu selluloosanitriittiväliaineesta.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että neliarvoisen metallin olennaisesti vesiliukoista suolaa on läsnä noin 1 - 30 % selluloosasulfaatin painosta.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että neliarvoisen metallin olennaisesti vesiliukoista suolaa on läsnä noin 4 - 20 % selluloosasulfaatin painosta.

22. Patenttivaatimuksen 19 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli mainitussa suolassa on ^Cerium.

23. Patenttivaatimuksen 18 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli mainitussa suolassa on zirkonium.

24. Patenttivaatimuksen 19 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että neliarvoinen metalli mainitussa suolassa on titaani.

25. Sakeutettu vesipitoinen väliaine, joka sisältää ristikytketyn selluloosasulfaattiesterin, t u n n e t t u siitä, että ristikytkeäsidokset sisältävät neliarvoista metallia, jolloin ristikytettyä selluloosasulfaattia on läsnä riittävä määrä sakeuttamaan vesipitoinen väliaine.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen sakeutettu vesipitoinen väliaine, t u n n e t t u siitä, että ristikytettyä selluloosasulfaattia on läsnä noin 0,05 - 10 painoprosenttia.

27. Patenttivaatimuksen 25 mukainen sakeutettu vesipitoinen väliaine, tunnettu siitä, että se sisältää puskurointiainetta vesipitoisen väliaineen pH:n säilyttämiseksi halutulla tasolla.

28. Patenttivaatimuksen 25 mukainen sakeutettu vesipitoinen väliaine, tunnettu siitä, että se sisältää neliarvoisen metallin suolan lisäksi jotakin muuta olennaisesti vesiliukoista suolaa.

Patentkrav

1. Förfarande för bildning av korsbunden cellulosasulfatester, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfatester bringas att reagera i vattenhaltigt medium med väsentligt vattenlösligt salt av metall med fyra värde, varvid den nämnda reaktionen utförs vid pH-värdet, som är lik stort eller större än det tröskel-pH-värdet, där det nämnda väsentligt vattenlösliga saltets fyravärdiga metalljon korskopplar cellulosasulfatestern.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfatesterns substitutionsgrad är cirka 0,3 - 2,0.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs under närvaro av något vattenlösligt tilläggssalt, vilket salt avser inte saltet av metalljonen med fyra värden och som passar tillsammans med de nämnda cellulosasulfatestrarna.
4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfatestern framställs av cellulosanitritmedium.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfaten och den fyravärdiga metallens nämnda salt blandas med varandra vid pH-värdet, som är under det nämnda tröskel-pH-värdet, varvid pH upphöjes till åtminstone det nämnda tröskel-pH-värdet för att åstadkomma reaktionen mellan den nämnda cellulosasulfatestern och det väsentligt vattenlösliga saltets fyravärdiga reaktion.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfatestern substitutionsgrad är cirka 0,3 - 2,0 och cellulosasulfatestern framställs av cellulosanitritmediumet.
7. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosasulfatesterns substitutionsgrad är cirka 1,3 eller mindre.
8. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t

därav, att cellulosasulfatestern substitutionsgrad är över cirka 1,3 och tilläggssaltet avser inte barium-, järn- eller seriumsalt.

9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den korsbundna cellulosasulfatestern avskiljes från vattenhaltigt medium efter det, när korsbindningsreaktionen skett till slut.

10. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att den korsbundna cellulosasulfatestern avskiljes från vattenhaltigt medium efter det, när korsbindningsreaktionen skett till slut.

11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den fyra värdiga metallens salt användes som mängden cirka 1 - 30 % av cellulosasulfatesterns vikt.

12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det nämnda vattenhaltiga mediumet bufferteras för att hålla dess pH vid önskat värde.

13. Korsbunden cellulosasulfatester, k ä n n e t e c k n a d därav, att korsbindningsförbindelser innehåller en metall med fyra värde.

14. Korsbunden cellulosasulfat enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att dess substitutionsgrad är cirka 0,3 - 2,0 och den erhållits eller framstälts av cellulosanitritmedium.

15. Korsbunden cellulosasulfat enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallen med fyra värde avser zirkonium.

16. Korsbunden cellulosasulfat enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallen med fyra värde avser serum.

17. Korsbunden cellulosasulfat enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallen med fyra värde avser titan.

18. Blandning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den uppvisar cellulosasulfat blandad med det fyra värdiga metallens väsentligt vattenlösliga salt, varvid salt finns med tillräcklig mängd för att

upphöja det cellulosasulfat och salt innehållande vattenhaltiga mediumets viskositet medan det vattenhaltiga mediumets pH är vid det tröskel-pH-värdet eller ovanför det tröskel-pH-värdet, där den nämnda fyravärdiga metallens joner åstadkommer den nämnda korsbindningen av cellulosasulfat.

19. Blandning enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att cellulosasulfatens substitutionsgrad är cirka 0,3 - 2,0 och cellulosasulfaten framställt av cellulosanitritmedium.

20. Blandning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att fyravärdiga metallens väsentligt vattenlösliga salt finns med virka 1 - 30 % av cellulosasulfats vikt.

21. Blandning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fyravärdiga metallens väsentligt vattenlösliga salt finns med cirka 4 - 20 % av cellulosasulfats vikt.

22. Blandning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fyravärdiga metallen i det nämnda saltet avser serium.

23. Blandning enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fyravärdiga metallen i det nämnda saltet avser zirkonium.

24. Blandning enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a d därav, att den fyravärdiga metallen i det nämnda saltet avser titan.

25. Tjocknat vattenhaltigt medium, som innehåller en korsbunden cellulosasulfatester, k ä n n e t e c k n a t därav, att korsbindningsförbindelserna innehåller fyravärdig metall, varvid korsbunden cellulosasulfat finns med tillräckligt för att göra det vattenhaltiga mediumet tjockare.

26. Tjockat vattenhaltigt medium enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att korsbunden cellulosasulfat finns med cirka 0,05 - 10 viktprocent.

27. Tjockat vattenhaltigt medium enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller bufferteringsämne för att hålla det vattenhaltiga mediumets pH på önskad nivå.

28. Tjockat vattenhaltigt medium enligt patentkravet 25, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att det innehåller utom den fyravärdiga
metallens salt något annat väsentligt vattenlösligt salt.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge K 140 797 (C08B 5/10)

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige K 319 606 (C08B 5/14)

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3567708 (C08B 5/14), P 3068063 (264-207)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Petta Apponen

Allekirjoitus

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