

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 832879 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **832879**

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.08.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.08.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.02.1984**

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

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

12.08.1982 US 407,382

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Dow Global Technologies Inc.**, Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Gibson, Clark Wayne**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

**2 •Strange, Carl Preston**, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Menetelmä halutun liuosviskositeetin omaavien selluloosajohdannaisten valmistamiseksi.**

**Förfarande för framställning av cellulosaderivat med önskad lösningsviskositet.**

Menetelmä halutun liuosviskositeetin omaavien selluloosajohdannais-  
johdannaisien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmiä selluloosajohdannais-  
5 ten ja erityisesti selluloosaeetterien valmistamiseksi.

Monien selluloosajohdannaisien valmistuksessa annetaan sellumassan reagoida natriumhydroksidin kanssa alkaliselluloosaksi. Sitten alkaliselluloosan annetaan reagoida edelleen yhdisteiden, kuten alkyylihalogenidien, aralkyyli-  
10 halogenidien, alkyleenioksidien, natriumklooriasetaatin ja muiden kanssa halutuiksi selluloosajohdannaisiksi. Mutta alkaliselluloosa on hyvin altis hajoamiselle ja selluloosamolekyylillä on pyrkimys pilkkoutua prosessauksen aikana. Selluloosamolekyylin pilkkoutuminen johtaa molekyylipainon  
15 pienenemiseen. Tämä molekyylipainon pieneneminen johtaa tuotteeseen, jonka liuoksen viskositeetti on pieni. Lisäongelmana on, että alkaliselluloosan hajoamisaste vaihtelee tuotantoajosta toiseen ja tämä tekee vaikeaksi yhdenmukaisesti valmistaa halutun liuosviskositeetin omaava selluloosaeetteri.  
20

On kauan uskottu, että mainittu alkaliselluloosan hajoaminen johtuu alkaliselluloosan ja reaktioastiassa olevan hapen reaktiosta. Mutta aikaisemmat yritykset alkaliselluloosan hajoamisen kontrolloimiseksi poistamalla happi  
25 reaktioastiasta, jossa alkaliselluloosa valmistetaan ja annetaan tämän reagoida selluloosajohdannaisiksi, eivät ole johtaneet ennakoitaviin, tasaisiin tuoteviskositeetteihin. Esim. eräässä yleisesti käytetyssä menetelmässä toimitaan siten, että ennen sellumassan ja lipeän reaktiota alkali-  
30 selluloosaksi evakuoidaan reaktorin kaasutila ja sitten evakuoitua kaasutilaa huuhdellaan hapettomalla kaasulla. Toistamalla tämä menettely kerran tai useita kertoja luotetaan siihen, että kaasutilassa olevan hapen määrä voidaan toistuvasti säätää pienemmäksi kuin  $n. 10^{-5}$  mol/l kaasuti-  
35 laa, jolloin mainittu happimäärä vaihtelee vähemmän kuin n. 10 % tuotantoajosta toiseen. Mutta valitettavasti on niin,

että tämän menetelmän avulla valmistettujen tuotteiden viskositeetti poikkeaa halutusta viskositeetista 0,5 - 2-kertaisesti.

5 Koska uskotaan, että happi hajottaa alkaliselluloosaa vapaaradikaalimekanismin kautta, on myös yritetty kontrolloida mainittua hajoamista käyttämällä erilaisia vapaiden radikaalien estoaineita. Mutta vapaiden radikaalien estoaineiden käyttö ei juurikaan auta muodostuneiden selluloosajohdannaisten liuosviskositeetin kontrolloimisessa.

10 Koska tunnettujen prosessien avulla valmistettujen selluloosajohdannaisten viskositeetti vaihtelee, tarvitaan merkittävästi aikaa, laitteita ja varoja eri tuotantoajoista saatujen selluloosaeetterituotteiden sekoittamiseksi tuotespesifikaatiot täyttäväksi lopputuotteeksi. Niinpä on  
15 erittäin toivottavaa saada käyttöön menetelmä, joka mahdollistaa ennalta määrätyn liuosviskositeetin omaavien selluloosajohdannaisten yhdenmukaisen valmistuksen.

Käsiteltävänä oleva keksintö on menetelmä yhdenmukaisen, kontrolloidun liuosviskositeetin omaavien selluloosajohdannaisten valmistamiseksi. Tämän keksinnön menetelmässä kontrolloidun liuosviskositeetin omaavat selluloosajohdannaiset valmistetaan a) säätämällä reaktioastian kaasutilassa olevan hapen määrä mittaamalla suoraan mainitussa kaasutilassa olevan hapen määrä, kunnes mainittu hapen määrä  
25 on sellainen, että mainitussa reaktioastiassa valmistettu selluloosajohdannainen omaa halutun liuosviskositeetin ja b) valmistamalla selluloosajohdannainen antamalla sellumas-  
san, alkalimetallihydroksidin ja vähintään yhden muun reagenssin reagoida mainitussa reaktioastiassa samalla estäen  
30 merkitsevien happimäärien pääsyn mainittuun reaktioastiaan.

Valmistamalla selluloosajohdannaiset tämän keksinnön menetelmän mukaisesti pystytään yllättävällä ja odottamattomalla tavalla kontrolloimaan mainittujen selluloosajohdannaisten molekyylipainoja ja siten niiden liuosviskositeetteja. Vastakohtana tavanomaisille prosesseille, joissa  
35 tuotteiden viskositeetin kontrollimahdollisuus on vähäinen,

tämän keksinnön mukaisesti valmistettujen tuotteiden liuosviskositeetti voidaan toistettavasti kontrolloida tarkkuudella, jossa poikkeama halutusta viskositeetista on n. 15 %. Koska tämän keksinnön menetelmän avulla on mahdollista valmistaa kontrolloidun viskositeetin omaavia selluloosajohdannaissia, lisävaihetta eri tuotantoajoista saatujen tuotteiden sekoittamiseksi tuotteen viskositeettispesifikaatioiden mukaisesti voidaan huomattavasti supistaa tai se voidaan jättää pois.

10            Reaktioastian kaasutilassa olevan hapen konsentraation kontrolli on kriittinen aina, kun mukana on alkaliseluloosaa. Niinpä haluttu happikonsentraatio on saavutettava reaktioastiassa ennen siinä olevan sellumassan ja lipeän reaktiota alkaliseluloosaksi ja tätä konsentraatiota on ylläpidettävä niin kauan, että jäljellä ei enää ole olennaisesti alkaliseluloosaa.

Tässä keksinnössä sanonnalla "reaktioastia" tarkoitetaan laajasti ottaen kaikkia astioita, säiliöitä, putkijohtoja ja vastaavia, jotka selluloosajohdannaisten valmistuksen jossakin vaiheessa saattavat sisältää alkaliseluloosaa. Selluloosan ja lipeän ja muiden yhdisteiden reaktio selluloosajohdannaissiksi tapahtuu yleensä, joskaan ei välttämättä, yhdessä astiassa. Tämän keksinnön menetelmää voidaan yhtä lailla soveltaa sitoutumatta mihinkään määrättyihin astioihin, säiliöihin, putkijohtoihin ja vastaaviin, kunhan kaikkien mainittujen astioiden, säiliöiden ja putkijohtojen kaasutilan happikonsentraatiota kontrolloidaan. Esim. eräissä prosesseissa selluloosa ja lipeä esisekoitetaan putkissa ennen lisäämistä astiaan, jossa lopullinen selluloosajohdannainen valmistetaan. Siten katsotaan mainittujen putkien sisältyvän tässä käytettyyn sanontaan "reaktioastia". Mainittujen putkien kaasutilojen happikonsentraatio on kontrolloitava tässä kuvatulla tavalla. Tässä käytetyllä sanonnalla "kaasutila" tarkoitetaan minkä tahansa reaktioastian mitä tahansa vapaata tilaa, joka tila tässä määriteltynä sisältää ilmaa, inerttikaasuja, kaasumaisia reaktantteja tai jossa vallitsee vakuumi.

Reaktioastian kaasutilan happikonsentraatio määritetään mittaamalla suoraan happi minkä tahansa sopivan analyysitekniikan avulla. Kontrolloitava tekijä on hapen määrä reaktioastian kaasutilan yksikköä kohti, ts. happimoolien määrä kaasutilan litraa kohti. Tarvittavan analyysitekniikan on siis pystyttävä määrittämään happikonsentraatio suurena moolia happea per litra vapaata tilaa tai suureina, jotka voidaan muuttaa mooleiksi happea per litra vapaata tilaa. Analyysimenetelmäesimerkkinä on pieniä happipitoisuuksia määrittävän analysaattorin käyttö, esim. kaupallisesti saatavien analysaattorien, jotka määrittävät hapen miljoonasosina näytteestä. Kun tiedossa on reaktorin kaasutilan paine, happimoolien määrä per litra kaasutilaa on helposti laskettavissa hapen ppm-arvosta.

Hapen sopiva konsentraatio reaktioastian kaasutilassa riippuu tuotteen eli selluloosajohdannaisen halutusta viskositeetista, raaka-aineena käytetyn sellumassan polymerointiasteesta, valmistuksen kohteena olevasta selluloosajohdannaisesta ja vastaavista prosessimuuttujista. Yleensä halutaan suuren viskositeetin omaava tuote ja hapen konsentraatiota reaktorin kaasutilassa vähennetään hajoamisen minimoimiseksi. Alkaliselluloosan hajoamista voidaan yleensä säätää kontrolloidusti säätämällä hapen konsentraatio reaktorin kaasutilassa tasolle, joka on pienempi kuin n.  $10^{-4}$  moolia happea per litra (joka vastaa kaasua, joka sisältää n. 2 000 ppm:ää absoluuttipaineessa n. 1 020 mmHg (136 kPa)). Mieluummin hapen konsentraatio on pienempi kuin n.  $10^{-5}$  mol/l ja mieluiten pienempi kuin n.  $2,5 \times 10^{-6}$  mol/l (vastaten kaasua, jossa on n. 50 ppm absoluuttipaineessa n. 1 020 mmHg (136 kPa)). Suoritettaessa selluloosajohdannaisen peräkkäisiä tuotantoajoja siten, että hapen konsentraatio reaktorin kaasutilassa säädetään joka kerta yhdenmukaiselle, yllä mainituissa rajoissa vaihtelevalle tasolle, voidaan mainittujen tuotantoajojen tuotteiden liuosviskositeetti kontrolloida rajoissa, jotka poikkeavat n. 15 % mainittujen tuotantoajojen tuotteen keskimääräisestä viskositeetista.

Tällainen liuosviskositeetin kontrolli vähentää huomattavasti tai eliminoi tarpeen sekoittaa eri tuotantoajojen tuotteita tuotespesifikaatioiden saavuttamiseksi.

Selluloosajohdannaisvalmistuksen ammattimies pystyy  
5 helposti määrittämään yllä mainittujen alueiden hapen opti-  
mikonsentraation. Lisäksi voidaan reaktorin kaasutilan hap-  
pikonsentraation säätöä käyttää alkaliselluloosan hapettu-  
misesta johtuvan hajoamisasteen lisäämiseksi tai vähentämi-  
seksi, jolloin voidaan kompensoida vaihtelut ja prosessin  
10 muissa muuttujissa, kuten raaka-aineena käytetyn sellumas-  
san polymerointiasteessa.

Pienemmän viskositeetin omaavia tuotteita voidaan  
valmistaa säätämällä hapen konsentraatio hieman korkeammille  
tasoille. Säätämällä mainittu happikonsentraatio yhdenmukai-  
15 selle, ennalta määrätylle tasolle, voidaan alkaliselluloosa  
saada hajoamaan siten, että muodostuu pienempimolekyylisiä,  
yhdenmukaisen molekyylipainon omaavia tuotteita.

Hapen konsentraatio säädetään halutulle tasolle en-  
nen sellumassan ja lipeän reaktiota ja pidetään tällä tasol-  
20 la, kunnes alkaliselluloosa on täysin reagoinut muiden rea-  
genssien kanssa halutuksi selluloosajohdannaiseksi. Joskin  
hapen konsentraatiota kaasutilassa voidaan silloin tällöin  
tai jatkuvasti tarkkailla reaktion kuluessa, on yleensä pai-  
kallaan ja suositeltavaa säätää reaktorin happikonsentraa-  
25 tio halutulle tasolle ennen selluloosan ja emäksen reaktio-  
ta ja sitten valmistaa haluttu selluloosajohdannainen sa-  
malla estäen merkitsevien happimäärien pääsyn reaktoriin.  
Tällä tavoin on tarpeetonta jatkuvasti tai silloin tällöin  
tarkkailla hapen konsentraatiota hapen konsentraation halu-  
30 tulle tasolle säädön jälkeen. Hapen konsentraatio säädetään  
edullisesti alla kuvattujen menettelyjen avulla. Mieluiten  
sellumassa panostetaan ensin reaktioastiaan ja sitten hapen  
konsentraatio säädetään halutulla tavalla. Tämän jälkeen li-  
sätään halutulla tavalla lipeä ja muut reagenssit samalla  
35 estäen hapen pääsy ja selluloosajohdannainen valmistetaan  
tarkkailematta enää hapen konsentraatiota.

Happi voidaan poistaa reaktioastian kaasutilasta sopivin keinoin, joiden katsotaan jäävän keksinnön toteuttajan harkinnan varaan. Voidaan esim. toimia siten, että ennen reaktion käynnistämistä reaktioastian kaasutilassa oleva  
5 ilma evakuoidaan imemällä kaasutilaan tyhjä. Kun haluttu tyhjä on saavutettu, voidaan kaasutila täyttää sopivalla, hapettomalla kaasulla. Sopivia kaasuja ovat inerttikaasut, kuten typpi ja jalokaasut sekä kaasumaiset reaktantit, kuten metyylikloridi, propyleenioksidi tai etyleenioksidi.  
10 Tämä menettely toistetaan tarpeen mukaan, kunnes hapen konsentraatio reaktioastiassa on saatu säädetyksi halutulle tasolle.

Happi voidaan myös poistaa milloin tahansa ylläpidettäessä reaktioastiassa normaalipainetta tai tämän ylittävää painetta. Tällaisessa poistomenettelyssä hapetta sisäl-  
15 tävä reaktioastia paineistetaan inerttikaasulla, kuten typpellä tai jalokaasulla paineeseen 2-20 ik (2,03 - 20,3 Pa) ja sitten annetaan paineen purkaantua. Tämä menettely toistetaan ja vähennetään reaktioastiassa olevan hapen määrää,  
20 kunnes haluttu happikonsentraatio on saavutettu. Yllä mainittuja menettelyjä hapen poistamiseksi voidaan käyttää erikseen tai yhdistelmänä halutun happikonsentraation saavuttamiseksi.

Kun happikonsentraatio on säädetty halutunlaiseksi,  
25 selluloosajohdannainen valmistetaan tavanomaisten prosessien avulla. Yleisesti ottaen näissä prosesseissa annetaan lipeän ja sellumassan reagoida alkaliselluloosaksi ja annetaan alkaliselluloosan reagoida halutun reagenssin kanssa halutuksi johdannaiseksi. Tämän keksinnön menetelmä on helposti  
30 sovellettavissa sekä "kuiviin" että "sulppu"prosesseihin selluloosajohdannaisten valmistamiseksi. Kummassakin prosessissa valmistetaan alkaliselluloosa, joka saatetaan kosketukseen halutun reagenssin kanssa n. 0,1 - 10 tuntia lämpötilassa n. 20-100°C niin kauan, että haluttu selluloosajohdannainen muodostuu. Kun alkaliselluloosan ja halutun  
35 reagenssin reaktio halutun selluloosajohdannaisen muodosta-

miseksi ja alkaliseluloosan neutraloimiseksi on päättynyt, ei enää ole tarpeen kontrolloida happikonsentraatiota reaktorissa ja tuote saa joutua kosketukseen ilman tai hapen kanssa hajoamatta tai viskositeetin laskematta. Selluloosan alkyylieetterit, kuten metyylieluloosa ja etyylieluloosa voidaan valmistaa tämän yleismenettelyn avulla käyttämällä reagenssina vastaavaa alkylikloridia, kuten metyylikloridia ja etyylikloridia. Hydroksialkylieluloosaeetterit, kuten hydroksietyylieluloosa, hydroksipropylieluloosa ja hydroksibutylieluloosa valmistetaan käyttämällä reagenssina vastaavaa alkyleenioksidia, kuten etyleenioksidia, propyleenioksidia tai butyleenioksidia ja neutraloimalla tuote hapolla ennen kosketusta ilman kanssa. Lisäksi voidaan tämän keksinnön menetelmän avulla valmistaa sellaisia kontrollidun molekyylipainon omaavia selluloosajohdannaisia kuin natriumkarboksimeetylieluloosa, natriumeluloosaksantaatti ja syanoetylieluloosa. Yleismenetelmiä kaikkien yllä mainittujen selluloosajohdannaisten valmistamiseksi on kuvattu lähteissä G.K. Greminger Jr., "Cellulose Derivatives Ethers", Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1979 ja R.L. Mitchell et al., "Rayon", Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., 1968.

Tämän keksinnön menetelmän mukaan valmistettuja selluloosajohdannaisia voidaan sopivasti käyttää sovellutuksissa, joissa käytetään tavanomaisten menetelmien avulla valmistettuja selluloosajohdannaisia. Tämän keksinnön mukaan valmistettujen tuotteiden liuosviskositeetin erinomaisen kontrollin ansiosta tarve sekoittaa eri tuotantoajoista saatuja tuotteita tuotantospesifikaatioiden mukaisen liuosviskositeetin omaavan lopputuotteen saamiseksi vähenee huomattavasti tai eliminoiduu kokonaan.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä ~~sen patenttisuojapiiriä rajoittamatta~~. Kaikki osat ja prosenttiarvot ovat painon mukaan, jollei muuta ilmoiteta.



Esimerkki 1

Valmistettiin seuraavan yleismenettelyn avulla kuusi metyyliiselluloosanäytettä (näytteet nro 1A-1F). Kaikissa esimerkeissä happikonsentraatio säädettiin taulukon I ilmoitamalle tasolle.

9,07 kg:n (20 naulaa) annos jauhettua sellumassaa lisättiin 200 litran reaktioastiaan, joka oli varustettu aukoilla metyylikloridin ja väkevän natriumhydroksidiliuoksen lisäämiseksi. Aluksi reaktioastian kaasutila sisälsi ilmaa.

10 Reaktoriin imettiin vakuumi, kunnes paine astiassa oli 30 mmHg (4,0 kPa). Sitten reaktoria huuhdeltiin typellä, kunnes ylipaine reaktorissa oli 34,5 kPa (5 psig). Reaktoriin imettiin vakuumi ja huuhdeltiin uudelleen typellä kerran tai useita kertoja, kunnes hapen konsentraatio reaktio-

15 astiassa oli taulukosa I ilmenevällä tasolla. Hapen konsentraatio, kun ylipaine reaktorissa oli 34,5 kPa (5 psig), mitattiin laitteella Teledyne Analytical Instruments Serial No. 317 Trace Oxygen Analyzer. Happikonsentraation mittau-

20 misen jälkeen reaktioastiaan lisättiin 18,1 kg (40 naulaa) 50-paino-%:ista natriumhydroksidiliuosta ja 13,6 kg (30 naulaa) metyylikloridia estäen hapen tai ilman pääsyn reaktioastiaan. Sitten tätä seosta kuumennettiin sekoittaen n. 70-80°C:ssa n. kolme tuntia. Tämän jälkeen reaktioastia tyhjen-

25 nettiin ja tuote kuivattiin ja jauhettiin. Tuotteen 2 paino-%:isen vesiliuoksen viskositeetti mitattiin 20°C:ssa Ubbelodeputkella.

Taulukko I

Näyte nro	ppm O <sub>2</sub> (1)	Moolia O <sub>2</sub> /litraa (x 10 <sup>-7</sup> ) (2)	2-%:isen liuoksen viskositeetti (Pas) (3)
1A	3	1,44	24,150
1B	5	2,40	24,860
1C	26	12,47	22,950
1D	41	19,66	20,470
1E	88	42,20	19,120
1F	120	57,54	18,420

(1) Happea painomiljoonasosina näytteestä. Näyte otettu reaktorin kaasutilasta sen jälkeen, kun kaasutilaan oli imetty vakuumi 30 mmHg (4,0 kPa) ja paineistettu uudelleen metyylikloridilla ylipaineeseen 1 020 mmHg = 34,5 kPa (5 psig).

Taulukko I (jatkoa)

- (2) Laskettu hapen ppm-arvosta seuraavasta kaavasta: moolia  $O_2$ /litra =  $\frac{\text{osaa } O_2}{10} \times \text{kaasujen paino kaasutilassa (g/l)} \times \frac{1 \text{ mooli } O_2}{32 \text{ g}}$ . Koska reaktorin kaasutila huuhdeltiin typellä ennen sen happikonsentraation mittaamista, kaasutila sisälsi olennaisesti vain typpeä. Siten kaasutilan kaasujen paino voidaan approksimoida seuraavan yleiskaavan avulla:  
kaasutilan kaasujen paino =  $\frac{\text{tupen tiheys (g/l)} \times \text{paine kaasutilassa}}{760 \text{ mmHg}}$   
Kaikille näytteille typen tiheytenä on käytetty arvoa 1,145 g/l.
- (3) Näytteen 2 paino-%:isen vesiliuoksen viskositeetti 20°C:ssa mitattuna Ubbelode-putkella.

Taulukon I arvot osoittavat, että tuotteen eli metyy-  
liselluloosan viskositeetti on kääntäen verrannollinen reak-  
torin happikonsentraatioon. On ilmeistä, että selluloosaet-  
terituotteen liuosviskositeettia voidaan kontrolloida suurel-  
5 la tarkkuudella kontrolloimalla hapen konsentraatiota kaasu-  
tilassa.

#### Esimerkki 2

Metyyliselluloosanäytteet nro 2A-2H valmistettiin esi-  
merkissä 1 kuvatun yleismenetelmän mukaan. 9,07 kg:n (20 nau-  
10 laa) annos jauhettua sellumassaa lisättiin reaktioastiaan,  
joka oli varustettu laitteella Teledyne Analytical Instrument  
Serial No. 317 Trace Oxygen Analyzer ja aukoilla metyyliklo-  
ridin ja väkevän natriumhydroksidiliuoksen lisäämiseksi. Kaa-  
sutilaan imettiin taulukosta II ilmenevä vakuumi ja paineis-  
15 tettiin sitten uudelleen tyypellä ylipaineeseen 1 103 kPa  
(160 psig). Tämä vakuumi-uudelleenhuuhtelumenettely tois-  
tettiin kerran tai useita kertoja, kunnes hapen konsentraa-  
tio reaktioastiassa oli taulukosta II ilmenevällä tasolla.  
Hapen konsentraatio määritettiin reaktorin ylipaineessa  
20 1 103 kPa (160 psig). Happikonsentraation määrittämisen jäl-  
keen reaktioastiaan lisättiin 13,6 kg (30 naulaa) metyyli-  
kloridia. Sitten reaktioastiaan lisättiin 18,1 kg (40 nau-  
laa) 50-paino-%:ista natriumhydroksidiliuosta. Tämän jälkeen  
reaktioseosta kuumennettiin kolme tuntia 70-80°C:ssa. Sitten  
25 reaktori tyhjennettiin ja tuote kuivattiin ja jauhettiin.  
2-%:isen vesiliuoksen viskositeetti mitattiin 20°C:ssa  
Ubbelodeputkella. Viskositeetit ilmenevät taulukosta II.

Taulukko II

10<sup>-7</sup>

Esim. nro	Vakuumi (1) mmHg ppm O <sub>2</sub> (2) (kPa)	Moolia O <sub>2</sub> /litra (x 10 <sup>-7</sup> ) (3)	2-%:isen liuoksen viskositeetti (4) (Pas)
2A	40 (5,33)	0,6	19,200
2B	50 (6,67)	3,0	18,400
2C	60 (8,00)	5,5	16,310
2D	40 (5,33)	6,5	15,290
2E	30 (4,00)	11,0	14,410
2F	60 (8,00)	12,0	14,270
2G	30 (4,00)	20,0	11,150
2H	60 (8,00)	33,0	8,810

12

- (1) Paine reaktorin kaasutillassa sen alkuaan täytäneen ilman evakuoimisen jälkeen.
- (2) Ks. taulukon I viitettä 1. Tässä esimerkissä happi mitattiin ylipaineessa 9 032 mmHg = 1 204 kPa (160 psig).
- (3) Ks. taulukon I viitettä 2.
- (4) Ks. taulukon I viitettä 3.

Taulukosta II ilmenee, että miljoonasosa-arvot hap-  
pea eivät korreloidu hyvin vakuumiin, joka imettiin reak-  
torin kaasutilaan ennen sen täyttämistä metyylikloridilla.  
Syytä tähän huonoon korrelaatioon on vaikea ymmärtää. Mut-  
5 ta tälläkin kertaa voidaan huomata hapen ppm-arvojen ja  
tuotteen 2-%:isen liuoksen viskositeetin erinomainen kor-  
relaatio. Taulukon II tulokset osoittavat selvästi, että  
metyyliselluloosatuote, joka omaa 2-%:isen liuoksen ennalta  
määrätyn viskositeetin, voidaan valmistaa toistettavasti  
10 kontrolloimalla reaktorin kaasutilan happikonsentraatiota.

Taulukko onillan että hapen konsentraatilla on  
voimakas vaikutus, toistettavuudesta taulukko  
ei anna näyttöä.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kontrolloidun liuosviskositeetin omaavien selluloosajohdannaisien valmistamiseksi, jolloin mainittu  
5 selluloosajohdannainen valmistetaan reaktioastiassa antamalla sellumassan reagoida alkalimetallihydroksidin ja vähintään yhden muun reagenssin kanssa, joka reagoi alkaliselluloosan kanssa selluloosajohdannaiseksi, ja jolloin hapen pitoisuutta reaktioastian kaasutilassa säädetään, t u n n e t t u siitä,  
10 että (a) säädetään hapen konsentraatiota reaktorin kaasutilassa siihen saakka, kunnes hapen määrä, joka on mitattu analysoimalla happi mainitun kaasutilan kaasuista, on sellainen, että mainitussa reaktioastiassa valmistettu selluloosajohdannainen omaa halutun liuosviskositeetin, ja sitten  
15 (b) valmistetaan selluloosajohdannainen antamalla sellumassan, alkalimetallihydroksidin ja vähintään yhden muun reagenssin reagoida mainitussa reaktioastiassa samalla estäen olennaisten happimäärien pääsy mainittuun reaktioastiaan.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happikonsentraatio säädetään tasolle, joka on pienempi kuin  $n \cdot 10^{-4}$  moolia per litra kaasutilaa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happikonsentraatio säädetään tasolle, joka on pienempi kuin  $n \cdot 1 \cdot 10^{-5}$  moolia per litra kaasutilaa.
- 25 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happikonsentraatio säädetään tasolle, joka on pienempi kuin  $2,5 \cdot 10^{-6}$  moolia per litra kaasutilaa.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdannainen on alkyyliselluloosa.
- 30 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosajohdannainen on hydroksialkyyliselluloosa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että selluloosajohdannainen on alkyyli-  
hydroksialkyyliselluloosa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
5 n e t t u siitä, että mainittu selluloosajohdannainen on  
natriumselluloosaksantaatti.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -  
n e t t u siitä, että mainittu selluloosajohdannainen on  
karboksimeetyyliselluloosa.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

FI \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

CH \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

DE H ~~4076~~ 2929 011 6083/02

\_\_\_\_\_

DK \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

FR \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

GB \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

NO \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

SE \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

US 3498971 6086/00  
4076934 6083/04  
2160107 260-201

\_\_\_\_\_

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

*Terttu Rissanen*

Allekirjoitus