



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210703

(11) (B3)

(61) Autorské osvědčení je závislé
na autorském osvědčení č. 172 640

(22) Přihlášeno 10 06 77
(21) (PV 3836-77)

(40) _____

(45) Vydáno 15 08 83

(51) Int. Cl.³
B 29 B 1/02

(75)
Autor vynálezu

PEŠKA JAN ing. CSc., PRAHA, BOUČEK JOSEF, LITOMĚŘICE,
VOKŘÁL VÁCLAV ing., LIBOCHOVICE, ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby sférických celulóзовých částíček

1

Vynález se týká způsobu výroby sférických celulóзовých částíček.

Předmětný vynález je závislý na způsobu přípravy perlové celulózy podle čs. autorského osvědčení č. 172 640, který spočívá v přípravě perlové celulózy zahříváním suspenze viskózy v kapalinách s vodou nemísitelných na zvýšenou teplotu 30 až 100 °C.

Za těchto podmínek dojde k sol-gel přechodu a původní kapalná viskóza se v disperzi změní v gelový produkt složený ze sférických částic. Podle dalších postupů, popisovaných ve zmíněném autorském osvědčení, je možno pokračovat v regeneraci celulózy, aniž dochází k nežádoucí deformaci sférického tvaru jednotlivých částíček. Podle čs. autorského osvědčení č. 210 701 se regenerace celulózy s výhodou provádí hydrolytickým rozkladem xanthogenanových skupin.

Postup podle čs. autorského osvědčení č. 172 640 přesvědčivě dokládá užitečnost nového postupu k přípravě perlové celulózy, založeného na solidifikaci disperze ve stacionárních hydrodynamických podmínkách, tepelně vyvolaných sol-gel přechodem, nevšimá si však podrobněji důležitého stupně přípravy perlové celulózy, jímž je vlastní vytvoření disperze, v dalším solidifikované.

Způsob přípravy sférických celulóзовých částíček podle čs. autorského osvědčení č. 172 640 připomíná přípravu perlových polymerů suspenzní polymerací, zvláště pokud jde o vytvoření disperze před solidifikací. Dispergace viskózy v organických rozpouštědlech však vyžaduje zvláštní podmínky a neobvyklé složení disperzního systému.

Zatímco se při suspenzní polymeraci vychází z monomerních kapalin o nízké viskozitě,

210703

řádově 10^{-4} Ns/m^2 , snadno dispergovatelných v prostředí, při přípravě sférické celulózy je třeba dispergovat vodné roztoky xanthogenanu celulózy, tj. silné viskózní roztoky polyelektrolytu o viskozitě v jednotkách Ns/m^2 .

U monomerních směsí je možno měnit poměrně snadno velikost dispergovaných kapek nastavením otáček míchadla, což se nedaří stejně snadno při dispergaci viskózy. Vysoká viskozita vodných roztoků xanthogenanu celulózy brání ustavování rovnovážné distribuce velikosti kapek při dispergaci. Zatímco při dispergování monomerních směsí dochází při srážkách jednotlivých kapek snadno k jejich rozpojování a spojování, v případě viskózy se tak děje mnohem pomaleji a je nebezpečí, že v solidifikované suspenzi bude přítomen větší počet slepených, vzájemně propojených, popř. nesférických částic. Jestliže se nepřikročí ke zvláštním opatřením a aplikují se jen obecné zkušenosti ze suspenzí polymerace, může se získat nekvalitní, popř. až nepoužitelný perlový produkt.

Předmětem vynálezu je způsob výroby sférických celulózových částic závislý na autor-ském osvědčení č. 172 640, vyznačený tím, že se viskóza disperguje v organickém rozpouštědle, kterým je chlorbenzen nebo směs dichlorbenzenu a nafty, jehož specifická hmotnost za teploty místnosti je mezi 1,0 až 1,2 g/cm^3 , za přítomnosti aniontových nebo neiontových povrchově aktivních látek s delším alifatickým řetězcem obsahujícím až 18 uhlíkových atomů, vybraných ze skupiny skládající z oleanů nebo stearanů alkalických kovů, kyseliny stearové nebo olejové, popř. oleanu sorbitanu v množství od 0,02 do 40 g/kg viskózy.

Podle předmětného vynálezu se při dispergaci viskózy volí takový disperzní systém, aby se usnadňovalo vytváření perel žádané velikosti a omezovalo jejich slepování, popř. deformování v průběhu dispergace.

V disperzním systému působí proti rozmíchávání tendence ke gravitační separaci obou fází, závislá na rozdílu specifických hmotností disperzního prostředí a disperzní fáze. Specifická hmotnost viskózy se za teploty místnosti pohybuje kolem 1,1 až 1,15 g/cm^3 .

Lepších výsledků se dosáhne v případě, že disperzní prostředí odpovídá svou specifickou hmotností viskóze. Bylo zjištěno, že výhodným prostředím je např. chlorbenzen o spec. hmotnosti 1,11 a že se snadněji získají vyhovující disperze při použití chlorbenzenu než dichlorbenzenu o specifické hmotnosti 1,46 g/cm^3 . Místo jediného rozpouštědla je možno použít také jejich směsi s podobnou specifickou hmotností, jako má viskóza, např. směsi dichlorbenzenu s naftou.

Vysoká viskozita vodných roztoků xanthogenanu celulózy znesnadňuje rozmíchání v organickém rozpouštědle a změna počtu otáček míchadla má poměrně malý vliv na velikost kapek. Ukázalo se, že mnohem užitečnější než zvyšování intenzity míchání je snižování mezifázového napětí v disperzním systému přidávkou vhodných povrchově aktivních látek. S překvapením bylo zjištěno, že účinnost aditiv je významně závislá na jejich chemické struktuře.

Málo účinný je např. alkylpolyethylenglykolether (alkyl C_{14} - C_{16} , polymerační stupeň PEG 12 až 15, s obsahem volného PEG 25 až 28 %) nebo nonylfenolpolyethylenglykolether (polymer. stupeň PEG = 5), vyráběné Chemickými závody W. Piecka v Novákách pod zn. Slovapon N, resp. Slovafo 905.

V podmínkách, kdy se oba výše zmíněné přípravky neprojeví, byl nalezen významný účinek kyseliny stearové, olejové i jejich derivátů, jmenovitě alkylických solí obou kyselin a esteru kyseliny olejové se sorbitanem.

Z těchto výsledků bylo možno odvodit, že neobyčejně vhodná jsou sodná a draselná mýdla vyšších mastných kyselin, která způsobují i v nízkých koncentracích vytvoření a uchování sférických kapek viskózy. Do dispergovaného systému není třeba uvádět přímo mýdla, která jsou v disperzním prostředí špatně rozpustná (rozpuští se např. až po zahřátí), ale tato

mýdla je možno vytvářet v disperzním systému až v průběhu dispergace. Taková řešení přinášejí výhodu snadnější manipulace, přesnějšího dávkování a řízeného účinku. Místo cis-9-oktadecenanu, popř. oktadecenanu alkalických kovů je možno např. přidávat odpovídající kyseliny, které jsou sice samy o sobě neúčinné, ale snadno se rozpouštějí v chlorbenzenu a na mezifázovém rozhraní poskytují s louhem obsaženým ve viskóze účinná mýdla. Vzhledem k tomu, že potřebné přísady povrchově aktivních látek jsou velmi nízké, neporuší se při tomto postupu složení viskózy a neovlivní se vlastní regenerace celulózy.

Kromě solí vyšších mastných kyselin jsou vhodné také některé jejich estery, např. oleany sorbitanu. Jsou dobře rozpustné v chlorbenzenu i do vyšších koncentrací a vykazují dobrý dispergační účinek. V podmínkách dispergace za zvýšených teplot se dá očekávat jejich alkalická hydrolýza a tvorba cis-9-oktadecenanu sodného.

Způsobem podle vynálezu je možno získat perlový produkt o dokonalém sférickém tvaru a požadované velikosti částic v mezích od 20 do 1 000 μm .

Významný technický účinek nového vynálezu spočívá v tom, že podstatně usnadňuje dispergaci viskózy před solidifikací, umožňuje přípravu perlového celulóзовého produktu v dokonalé sférickém tvaru a rozšiřuje užitečné rozmezí velikosti sférických celulóзовých částic. Perlový produkt připravený v podmínkách podle vynálezu je kvalitnější než produkty získané podle postupů dosud známých.

V dalším je vynález objasněn, nikoliv však omezen, několika příklady provedení.

P ř í k l a d y 1 až 22

K dispergaci byla použita viskóza vyrobená ze smrkové sulfátové celulózy a takto charakterizovaná:

průměrný polymerační stupeň celulózy před sulfidací	500 $\pm$ 20
alfa-celulóza	7,1 $\pm$ 0,1 %
celková alkalita (NaOH)	6,1 $\pm$ 0,1 %
celková síra	2,3 $\pm$ 0,1 %
viskóza	4,5 až 5,1 Ns/m^2

Dispergace byla prováděna v 250 ml reaktoru, vyhříváném z duplikátoru vodou, kotvovým nerezovým míchadlem při 750 otáčkách/min. Do chlorbenzenu (120 ml), v němž byla popř. rozpouštěna povrchově aktivní látka, byla za míchání přidána viskóza (ca 30 ml) a diferenčním vážením odvažovací nádoby zjištěna její přesná navážka. Směs byla promíchávána za teploty místnosti 5 minut, zahřáta během 15 minut na 90 °C a při této teplotě udržována 30 minut.

Solidifikovaná suspenze byla ochlazená vodou z duplikátoru na teplotu místnosti, perlový produkt odsát na fritě a promyt přebytečnou vroucí vodou. Mikroskopem byl vyhodnocen tvar částic a jejich rozměr.

Proměnné pokusné podmínky a získané výsledky:

Příklad
číslo

Příklad číslo	Chem. složení, popř. označení	Povrchově aktivní látka		Dávka g/m ³ v CB	Výsledek vzhled	Výsledek velikost μm
		hmot. % na vis.				
1	---	-	-	-	nesférické hrudky	1 000
2	alkylpolyethylen- glykolether (Slovapon N)	0,29	699		nesférický blok	-
3	nonylfenolpolyethylen- glykolether (Slovafo 905)	0,29	706		slepené hrubé částice	-
4	oktadekanan zinečnatý	0,29	683		kuličky i nesfér. část.	100 až 500
5	oktadekanan sodný - sapo medicín.	0,29	676		kuličky	50 až 400
6	cis-9-oktadecenan drasel. - sapo kalinus	0,29	694		kuličky	100 až 400
7	kyselina oktadekanová	0,26	679		kuličky	50 až 400
8	kyselina cis-9-oktadece- nová	3.10 ⁻⁴	0,75		nesfér. blok	-
9	kyselina cis-9-oktade- cenová	14.10 ⁻⁴	3,77		slepený produkt	-
10	kyselina cis-9-oktadece- nová	29.10 ⁻⁴	7,5		kuličky	430 až 1 450
11	kyselina cis-9-oktade- cenová	28.10 ⁻³	75,3		kuličky	40 až 400
12	kyselina cis-9-oktade- cenová	0,14	377		kuličky	70 až 290
13	kyselina cis-9-oktade- cenová	0,29	685		kuličky	20 až 200
14	kyselina cis-9-oktade- cenová	0,60	1 506		kuličky	50 až 240
15	kyselina cis-9-oktade- cenová	1,50	3 765		kuličky	20 až 140
16	olean sorbitanu (SPAN 80)	3.10 ⁻³	7,5		nesfér. blok	-
17	olean sorbitanu (SPAN 80)	29.10 ⁻³	75,3		nesfér. částice	ca 1 500
18	olean sorbitanu (SPAN 80)	0,29	688		kuličky	30 až 700
19	olean sorbitanu (SPAN 80)	0,60	1 506		kuličky	30 až 250
20	olean sorbitanu (SPAN 80)	1,50	3 765		kuličky	20 až 100
21	kyselina cis-9-oktade- cenová +	3.10 ⁻³	7,53		kuličky	200 až 1 250
	olean sorbitanu (SPAN 80)	30.10 ⁻³	75,3		kuličky	200 až 1 250
22	kyselina cis-9-oktadecenová +	15.10 ⁻⁴	3,77		slepené nesfér. částice	-
	nonylfenolpolyethylenglykol- ether (Slovafo 905)	400.10 ⁻⁴	99,0			

Příklady 23 až 28

K dispergaci byla použita technická viskóza jako v předcházejícím případě, obsahující tato aditiva:

polyethylenglykol o molekulové hmotnosti 1 540 (výrobní označení Berol Glyco 1 540)	1,5 %
vysokomolekulární produkt hydroxyethylovaných mastných aminů s polyalkylenoxidem, (výr. označení Kordamin V)	1,2 %
alkylaminpolyoxethylenglykol, výr. označení Berol Visco 32)	0,3 %

Dispergace byla prováděna v 3 000 ml reaktoru kotvovým nerezovým míchadlem při 500 otáčkách/min. Postup byl stejný jako v předcházejícím případě, navažovalo se ca 500 g viskózy a 1 500 ml chlorbenzenu.

Proměnné pokusné podmínky a získané výsledky:

Příklad číslo	Chem. složení, popř. označení	Povrchově aktivní látka		Výsledek vzhled	Výsledek velikost μm
		hmot. % na vis.	Dávka g/m ³ v CB		
23	---	-	-	nesfér. hrudky	-
24	olean sorbitanu (SPAN 80)	1,0	2 988	kuličky	27 až 380
25	cis-9-oktadecena drasel. - sapo kalinus ^a	0,1	295	kuličky	42 až 310
26	cis-9-oktadecenan drasel. - sapo kalinus ^a	0,1	301	kuličky	38 až 320
27	oktadekan sod. - sapo medicin. ^a	0,1	301	kuličky	46 až 254
28	oktadekan sod.-sapo medicin. ^b	0,1	301	kuličky	38 až 220

a - mýdlo rozpuštěno v chlorbenzenu

b - mýdlo rozpuštěno ve viskóze

Příklady 29 až 32

K dispergaci byla použita technická viskóza a reaktor jako v příkladech 23 až 28.

Proměnné pokusné podmínky a získané výsledky:

Příklad	Dispersní prostředí	Dávka olean-sorbitanu (SPAN-80) hmot. % na vis.	Velikost částic μm
29	p-dichlorbenzen	0,21	128 až 672
30	nafta + p-dichlorbenzen, 1:2	0,19	73 až 388
31	nafta + p-dichlorbenzen	1,00	10 až 155
32	chlorbenzen	0,99	27 až 380

Příklady 33 až 39

K dispergaci byla použita technická viskóza takto charakterizovaná:

K přípravě viskózy bylo použito 65 % smrkové sulfitové celulózy o průměrném polymeračním stupni ca 750 a 35 % bukové sulfátové celulózy o polymeračním stupni ca 600. Během předzrávání alkalické celulózy klesl polymerační stupeň na 290 až 300 a ve viskóze byl ca 270.

Obsah celulózy ve viskóze	8,0 až 8,3 %
Obsah NaOH ve viskóze	6,0 až 6,2 %
Obsah síry ve viskóze	2,3 až 2,4 %
Viskóza	4 až 5 Ns/m^2
Modifikována přidávkou alkylpolyethylen-glykoletheru vyrobeného reakcí směsi vyšších mastných alkoholů s ethylenoxidem v molárním poměru 1:25 až 1:20 (Slovasol O)	2 g/kg celul.

Bylo použito stejné zařízení a obdobný postup jako v příkladech 1 až 22. Disperzním prostředím byl chlorbenzen (120 ml) a bylo dispergováno ca 30 g viskózy (její množství bylo stanoveno diferenčním vážením).

Proměnné pokusné podmínky a získané výsledky:

Příklad	Povrchově aktivní látka		Počet otáček/min	Velikost μm
	Chemické složení a označení	Dávka hmot. % na vis.		
33	nonylfenolpolyethylenglykol-ether (Slovafol 905)	0,58	500	500-2 000
34	olean sorbitanu (SPAN - 80)	0,69	500	50-400
35	nonylfenolpolyethylenglykol-ether (Slovafol 905)	0,65	750	300-1 000
36	nonylfenolpolyethylenglykol-ether (Slovafol 905)	3,47	750	250-1 000
37	olean sorbitanu (SPAN - 80)	0,08	750	200-700
38	olean sorbitanu (SPAN - 80)	0,65	750	30-250
39	olean sorbitanu (SPAN - 80)	3,48	750	10-80

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby sférických celulóзовých částíček závislý na čs. autorském osvědčení č. 172 640, vyznačený tím, že se viskóza disperguje v organickém rozpouštědle, kterým je chlorbenzen nebo směs dichlorbenzenu a nafty, jehož specifická hmotnost za teploty místnosti je mezi 1,0 až 1,2 g/cm³, za přítomnosti aniontových nebo neiontových povrchově aktivních látek s delším alifatickým řetězcem, obsahujícím až 18 uhlíkových atomů, vybraných ze skupiny skládající se z oleanů nebo stearenů alkalických kovů, kyseliny stearové nebo olejové, popř. oleanu sorbitanu v množství od 0,02 do 40 g/kg viskózy.