



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.01.1972 (P. 153 077)

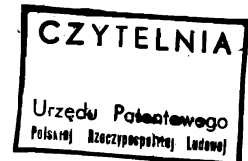
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.04.1974

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1976

MKP C08b 29/10

Int. Cl.²
C08J 9/26



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Magyar Viscosagyár, Nyergesujfalu (Węgry)

Sposób wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy i urządzenie do wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy na drodze koagulacji i regenerowania, z zastosowaniem nieorganicznych i/lub organicznych soli i/lub kwasów oraz urządzenie do wytwarzania porowatych kształtek.

Wiadomym jest, że celuloza pierwotna nie rozpuszcza się w żadnym rozpuszczalniku i każdy produkt może być wytwarzany tylko z roztworu pochodnych celulozy. Do wytwarzania roztworów najczęściej stosuje się estry i eter celulozowe. Drogą reakcji z wodorotlenkiem sodu i dwusiarczkiem węgla wytwarza się ksantogenian celulozy, którego wodny lub rozcieńczony roztwór alkaliczny znany jest pod nazwą wiskozy.

Metoda wiskozowa jest w literaturze fachowej obszernie omówiona, np. w książce K. Götze'go: „Wiśkna chemiczne” („Chemiefasern”), wyd. Springer, 1967, str. 282—635. Z gotowej wiskozy przez regenerację prowadzoną zazwyczaj przy pomocy ciepłych kąpieli zawierających kwas siarkowy, sól glauberską i inne sole nieorganiczne otrzymuje się celulozę uwodnioną. Przy wytwarzaniu pustych kształtek i substancji porowatych z roztworu wiskozy postępuje się w ten sposób, że sól glauberską wprowadza się do wiskozy i miesza, a otrzymaną masę poddaje obróbce cieplnej.

W tego rodzaju procesie sól glauberska topniejąca w temperaturze 32—33°C wytwarza najpierw puste przestrzenie, na powierzchni których

2

wytrąca się ksantogenian tworząc trwały twór. Po ogrzaniu do temperatury 100°C ksantogenian ulega rozkładowi i jest regenerowany na uwodnioną celulozę. Proces ogrzewania można prowadzić w urządzeniu pod zwiększonym ciśnieniem, z wykorzystaniem ogrzewania konwekcyjnego, ogrzewania parą lub przy pomocy ciepła Joule'a, przy czym ten ostatni rodzaj ciepła wywiązywany jest przy przepuszczaniu prądu elektrycznego przez zawierającą przewodzące elektrolity masę.

Sposoby te są obszernie omówione w węgierskich opisach patentowych nr nr 138.028, 139.695 i 139.751. Wadę znanych sposobów stanowi to, że proces wytwarzania porowatych elementów wymaga znacznych nakładów energii i czasu jak i znacznej przestrzeni dla zainstalowania niezbędnych urządzeń. Konsekwencją tego są wysokie koszty przy budowie urządzeń produkcyjnych, a osiągnięta produktywność jest niska.

Znany jest z opisu patentowego RFN nr 805 564 sposób wytwarzania porowatych kształtek z masy wiskozowej za pomocą drgań wielkiej częstotliwości, w którym jako źródło wykorzystanych w tym procesie drgań o wielkiej częstotliwości może służyć aparat, stosowany przede wszystkim w przemyśle lakierniczym i tekstylnym. Wykorzystane jest tu zjawisko wytwarzania ciepła w zakresie drgań wielkiej częstotliwości dochodzącej do wartości 1 GHz. Jednakże drgania wielkiej częstotliwości nie mogą pobudzać rezonatora wne-

kowego. Efekt rozdzielania uzyskuje się jedynie przy częstotliwości rezonansowej, a nie w zakresie drgań wielkiej częstotliwości.

Korzyść ze stosowania drgań zakresu częstotliwości mikrofalowej w procesie według wynalazku, nie polega jedynie na ogrzewaniu pochodnych celulozy poddawanych koagulacji, lecz również na jednoczesnym usunięciu wody tworzącej się podczas regeneracji pochodnych celulozy w temperaturze poniżej 100°C, która dotychczas w normalnych warunkach była konieczna do przeprowadzenia wody w parę, a więc bez konieczności dostarczenia energii równoważnej ciepłu utajonemu tej przemiany. Proces usuwania wody przez poddawanie pochodnych celulozy działaniu zmiennego pola elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej przeprowadza się w temperaturze 40–80°C, przy czym zapewnione są nadzwyczaj korzystne warunki dla szybkiego przeprowadzenia procesu koagulacji i regeneracji, niezbędnych dla uzyskania produktów końcowych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu, w którym wyeliminowano by wady znanych sposobów wytwarzania porowatych kształtek na podstawie celulozy umożliwiając wytwarzanie tych elementów z wysoką wydajnością i o dobrej jakości.

Cel ten osiągnięto przez prowadzenie procesu regeneracji pochodnych celulozy przy zastosowaniu nieorganicznych i/lub organicznych soli oraz drgań elektromagnetycznych o mikrofalowym zakresie częstotliwości, uzyskując tym sposobem zarówno znaczną oszczędność energii jak i znaczne skrócenie czasu trwania procesu przy znacznie zwiększonej wytrzymałości i ciągliwości otrzymanego produktu, w porównaniu z produktem wytwarzanym według dotychczas znanych sposobów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy, na drodze koagulacji i regeneracji z zastosowaniem nieorganicznych i/lub organicznych soli i/lub kwasów z równoczesnym zastosowaniem drgań wysokiej częstotliwości, przy czym stosuje się drgania elektromagnetyczne o mikrofalowym zakresie częstotliwości.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi się korzystnie przy okresowym lub ciągłym wprowadzaniu masy złożonej z wiskozy i nieorganicznej soli do obszaru drgającego w mikrofalowym zakresie częstotliwości przemiennej pola elektromagnetycznego, to znaczy do tak zwanego rezonatora wnękowego. W masie tej na skutek pochłaniania przez nią energii wywiązuje się ciepło, wskutek czego nieorganiczna sól zostaje stopiona. Tą drogą wywołane zostają procesy koagulacji i regeneracji.

Urządzenie według wynalazku do wytwarzania porowatych kształtek z pochodnych celulozy zawiera sterowaną, pracującą w sposób ciągły lub przerywany, ewentualnie wyposażoną w urządzenie wyciągowe komorę koagulacyjną i/lub regeneracyjną, rozwiązaną jako dostrojony na odpowiednią częstotliwość i podłączony do magnetronu lub innej wzbudnicy mikrofalowej rezonator wnękowy, a ponadto przyłączone do tej komory urządzenia kontroli promieniowania, chłodzenia po-

miaru pola oraz urządzenia wykonujące pomiar współczynnika dobroci rezonatora wnękowego i sterujące mocą wzbudzoną.

Pochłanianie energii i wydzielanie ciepła następuje w sposób natychmiastowy, a zastosowanie mikrofal stwarza całkowicie nową technologię koagulacji i regeneracji oraz sterowania procesami.

Moc pochłaniania w polu mikrofalowym w wyniku przenoszenia energii jest w konsekwencji różnic stałych dielektrycznych Σ i przenikalności magnetycznej μ oraz współczynników strat dielektrycznych ($\Sigma \tan \delta$) dla różnych substancji składowych masy zależna od zmian stosunków tych składników.

Sposobem według wynalazku korzystnie jest substancję składową masy, a zwłaszcza nieorganiczną sól o wysokiej stałej dielektrycznej po stopieniu i zakończeniu zachodzącego pod jej wpływem procesu koagulacji usuwać z pola oddziaływania mikrofal. Pozostająca masa ma wówczas znacznie niższą stałą dielektryczną, a dzięki podgrzaniu rozpoczyna się proces regeneracji.

Wskutek zmiany ilości i objętości materiału zmianom ulega również stosunek objętości przestrzeni pustych i znajdującego się między nimi materiału w następstwie czego zmianie ulega również współczynnik dobroci (Q) rezonatora wnękowego.

Okoliczność ta może być wykorzystywana do sterowania procesem. Zapotrzebowanie na moc pobieraną przez masę jest różne w czasie trwania różnych stadiów procesu prowadzonego sposobem według wynalazku, a mianowicie po wprowadzeniu do rezonatora wnękowego, po usunięciu stopionej fazy ciekłej i w czasie zachodzenia procesu regeneracji. Zmiany współczynnika dobroci rezonatora wnękowego można w związku z tym wykorzystywać do kontrolowania zmian mocy, to znaczy stosować je jako czynnik wywołujący zmianę mocy.

Przedmiotem wynalazku jest również urządzenie przedstawione na rys. 1.

Dostrojony dzięki swym geometrycznym wymiarom do odpowiedniej częstotliwości rezonator wnękowy 1 podłączony jest za pośrednictwem przewodu zasilającego 2 do wzbudnika 3, na przykład magnetronu. Do wzbudnika 3 podłączona jest chłodnica 4, oraz blok zasilający wysokiego napięcia 5, który jest połączony również z urządzeniem regulującym 6, jak i przełącznikiem kierunku (lub dostrojoną jednostką pomiarową) 7 do pomiaru współczynnika dobroci Q w przestrzeni wnęki, oraz urządzeniem kształtującym charakterystykę regulacji 8 stanowiącym układ urządzenia sterującego. Filtry pasmowe 9 podłączone są do rezonatora 1 i służą przy ciągłym zasilaniu i przesuwaniu materiału do wytłumiania intensywności wysyłanego w ten sposób promieniowania.

Urządzenie zawiera ponadto podajnik 10, którym może być przenośnik taśmowy lub inne pracujące metodą ciągłą urządzenie oraz jednostkę wyciągową 11.

Wynalazek ilustrują niżej podane przykłady.

Przykład I. Z celulozy wytwarzanej na drodze chemicznej o średnim stopniu polimeryzacji powyżej 300 sporządza się roztwór wiskozy zawierający 7% celulozy, 4,5% NaOH i 3,0% siarki. Wiskozę miesza się z solą glauberską w ilości przewyższającej 25–50-krotnie ilość naważonej celulozy i uziarnieniu 80% soli w granicach 1,5–2,0 mm oraz 20% —5–10 mm. Sól ta stanowi substancję wymywalną, tworzącą puste przestrzenie.

Ponadto do wiskozy wprowadza się 20–40% wagowych w stosunku do celulozy włókien lnianych lub konopii pociętych na kawałki o długości 10–20 mm oraz 5–8% wagowych proszku barwnika ochronnego lub innego barwnika. Otrzymaną tym sposobem porowatą masę wprowadza się w równomiernej warstwie o grubości około 20–200 mm na ruchomy sieć lub tkaninę sitowej w pole oddziaływania mikrofal, np. do rezonatora wnekowego. Topniejąca sól glauberska spływa przez sito ku dołowi, a pod wpływem oddziaływania energii mikrofal następuje regeneracja celulozy. Wychodzącą z pola działania mikrofal gąbkę surową przemycza się wodą do usunięcia śladów soli, zubożoną rozcieńczonym kwasem, przemycza wodą, roztworem wybielającym i kąpielą przeciwcchlorową, a na koniec nasycza roztworem zawierającym substancje higroskopijne, np. glicerynę lub chlorek magnezu. Następnie produkt suszy się, tnie na elementy o żądanych wymiarach i pakuje.

Przykład II. Z określonej w przykładzie I celulozy sporządza się roztwór wiskozy, zawierający 9,5% celulozy, 6,5% NaOH oraz 4,0% sumarycznej siarki. Dalszy tok postępowania jest analogiczny do omówionego w przykładzie I.

Przykład III. Ze scharakteryzowanej w przykładzie I celulozy sporządza się roztwór wiskozy zawierający 8,0% celulozy, 5,5% NaOH i 3,5% siarki sumarycznej. W dalszym toku postępuje się w sposób analogiczny do określonego w przykładzie I.

Przykład IV. Wiskozę określoną w przykładzie I, II lub III poddaje się tego rodzaju przerobowi, że stanowiącą czynnik porotwórczy sól glauberską zastępuje się częściowo lub w całości chlorkiem sodu, chlorkiem magnezu lub siarczanem magnezu. Z otrzymanej tym sposobem gąbczastej masy wymywa się sól w czasie trwania prowadzonego w polu działania mikrofal procesu koagulacji i regeneracji, wskutek czego w masie powstają puste przestrzenie.

Proces regeneracji i obróbki końcowej prowadzi się sposobem omówionym w przykładzie I.

Przykład V. Wiskozę określoną w przykładzie I, II lub III poddaje się tego rodzaju przerobowi, że przy wytwarzaniu gąbczastej masy w charakterze czynnika porotwórczego wprowadza się do wiskozy taką sól organiczną lub nieorganiczną, która ulega rozkładowi na produkty ga-

zowe w temperaturze poniżej 100°C. Solami takimi są np. chlorek amonu, siarczan amonu, kwasny węglan sodu, urotropina II. Z otrzymanej tym sposobem masy wydziela się sól porotwórczą ulegającą rozkładowi pod wpływem ciepła wywołanego wskutek pochłaniania energii pola mikrofal przez masę, zapewniając powstawanie pustych przestrzeni. Proces regeneracji i obróbki końcowej surowej gąbki prowadzi się w sposób omówiony w przykładzie I.

Przykład VI. Masę gąbczastą wytworzoną z omówionej w przykładzie I, II lub III przy użyciu dowolnego poroforu, dla zwiększenia sztywności gotowej gąbki nanosi się w dwóch lub większej ilości warstw na siatkę bawełnianą, siatkę z włókna wiskozowego lub syntetycznego lub na luźną tkaninę i wprowadza w pole działania mikrofal. Proces koagulacji, regeneracji i obróbki wykańczającej prowadzi się sposobem omówionym w przykładzie I.

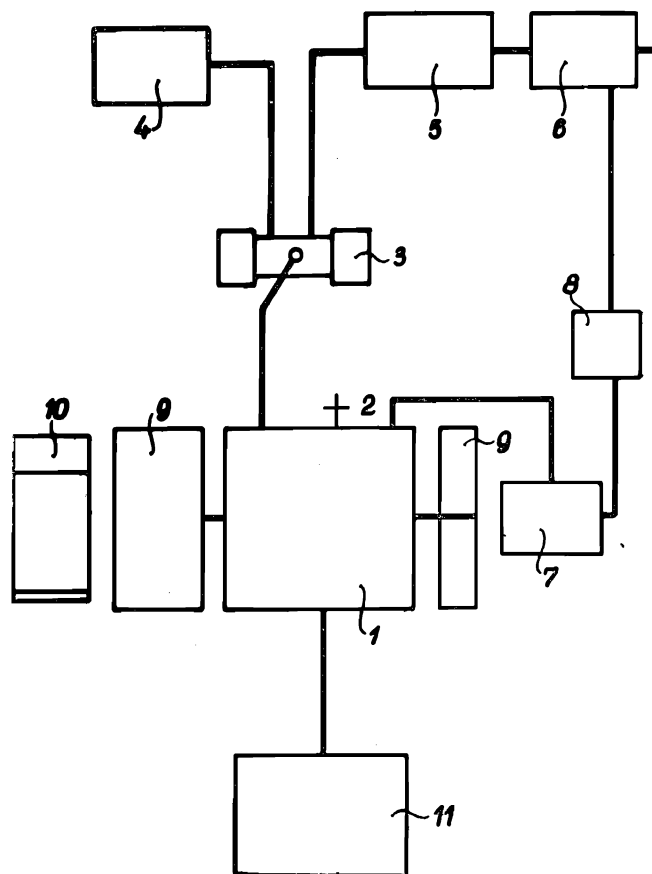
Przykład VII. Dowolną, wytworzoną sposobami omówionymi w przykładach I–VI masę gąbczastą wprowadza się do rezonatora wnekowego o odpowiedniej formie blokowej i tam prowadzi w periodyczny sposób etapy koagulacji i regeneracji. Po zakończeniu napromieniowania energią wyjmuje się surową gąbkę z rezonatora wnekowego i poddaje się w postaci bloku lub po rozdzielaniu na kawałki o żądanych wymiarach końcowej obróbce w sposób omówiony w przykładzie I, a następnie pakuje.

Urządzenie przedstawione na rys. 1 służy do wykonania sposobu omówionego w przykładach I–VII.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy na drodze koagulacji i regeneracji z zastosowaniem nieorganicznych i/lub organicznych soli i/lub kwasów z równoczesnym zastosowaniem drgań wysokiej częstotliwości, **znamienny tym**, że stosuje się drgania elektromagnetyczne w mikrofalowym zakresie częstotliwości.

2. Urządzenie do wytwarzania porowatych kształtek na podstawie pochodnych celulozy, **znamienne tym**, że zawiera sterowaną, pracującą w sposób ciągły lub cykliczny i ewentualnie wyposażoną w urządzenie wyciągowe komorę koagulacyjną i/lub regeneracyjną rozwiązaną jako dostrójony do odpowiedniej częstotliwości i podłączony do magnetronu lub innej wzbudnicy mikrofalowej rezonator wnekowy oraz przyłączone do tej komory jednostki kontrolne promieniowania, chłodzenia oraz pomiaru pola i jednostkę prowadzącą pomiar współczynnika dobroci rezonatora wnekowego i regulującą wielkość wzbudzonej mocy.



Cena 10 zł