



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64604

(45)

(51) Kv.lk. 3³ Int.Cl. 3 C 08 B 11/20

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	801326
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	24.04.80
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	24.04.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	28.10.80
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	27.04.79

Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2917104.8

- (71) Hoechst Aktiengesellschaft, D-6230 Frankfurt/Main 80, Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Arno Holst, Wiesbaden, Eberhard Perplies, Walluf, Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi otsonilla ja menetelmän käyttö - Förfarande för viskositetssänkning av cellulosaestrar med ozon och användning av förfarandet

Keksintö koskee menetelmää vesiliukoisten selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi antamalla niiden reagoida otsonin kanssa veden läsnäollessa sekä tämän menetelmän käyttöä.

Eri käyttöaloilla tarvitaan mitä erilaisimpia ominaisuuksia omaavia selluloosaeettereitä. Liukoisuuden tai substituutioasteen ohella eräs ratkaiseva muuttuja selluloosaeetterien luonnehtimiseksi on niiden viskositeetti. Pieniviskoosisten, vesiliukoisten selluloosaeetterien valmistamiseksi ammattikirjallisuudessa on kuvattu lähinnä kolme menetelmää, joiden kaikkien päätavoitteena on kuitenkin molekyyliketjun pilkkominen, so. suhteellisen suuren molekyylipainon omaavista lähtöaineista valmistetaan pienemmän molekyylipainon omaavia välituotteita tai lopputuotteita. Tämä tavoite saavutetaan joko pilkkomalla selluloosamolekyyliä ennen eetteröintiä tai sen aikana tai pilkkomalla selluloosaeetterimole-

kyyllä. Kahdella ensinmainitulla menetelmällä saatuihin välituotteisiin liittyy huomattavia epäkohtia, koska ne jo ennen näiden selluloosaeetterien valmistusmenetelmissä käytettyjä tavanomaisia puhdistusvaiheita muodostavat suhteellisen lyhytketjuisia molekyylejä, jolloin ne joko turpoavat liikaa puhdistusnesteessä (joka tavallisesti on vesi tai vesipitoinen orgaaninen liuotin) tai epäpuhtauksien ohella liukenevat siihen liikaa.

Kolmas menetelmämuunnos toteutetaan suorittamalla pilkkominen esim. kemiallisilla hapettimilla, kuten hypokloriitilla tai vetyperoksidilla tai runsasenergisellä säteilytyksellä.

DE-patenttijulkaisussa 667 864 kuvataan menetelmä selluloosaeetterien vesiliuosten viskositeetin alentamiseksi antamalla mikro-organismien tai entsyymien vaikuttaa selluloosaeetterien vesiliuoksiin, jolloin viskositeetti alenee n. 50 %:iin lähtöarvosta.

Menetelmässä selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi vetyperoksidilla DE-kuulutusjulkaisun 2 016 203 mukaan sekoitetaan lähes kuivaa, vapaasti juoksevaa ja hienojakoista selluloosaeetteriä ja 10 - 50 %:ista vetyperoksidiliuosta ja saatua liuosta kuumennetaan lämpötilassa 50 - 150°C niin kauan, että selluloosaeetterin viskositeetti on alentunut. Vetyperoksidin määrästä, reaktiolämpötilasta ja -kestosta sekä lähtöviskositeetista riippuen viskositeetti alenee n. 1 %:iin lähtöarvosta.

CH-patenttijulkaisusta 461 455 tunnetaan menetelmä pieniviskoosisten, vesiliukoisten selluloosaeetterien valmistamiseksi pilkkomalla hapettavasti suuremman viskositeetin omaavia eettereitä vetyperoksidilla, jolloin vesikostea selluloosaeetteri sekoitetaan vetyperoksidin vesiliuokseen eetterin, vetyperoksidin ja kosteuden määrätyssä seossuhteessa ja saatu seos kuivataan lämpötilassa 100 - 250°C vetyperoksidin täydelliseen kulumiseen saakka, jolloin viskositeetti alenee n. 0,5 %:iin lähtöarvosta.

GB-patenttijulkaisussa 954 944 kuvataan menetelmä vesiliukoisen, ei-ionisen selluloosaeetterin viskositeetin alentamiseksi, jolloin eetteri saatetaan reagoimaan vetyperoksidin vesiliuoksen kanssa vesisuspensiossa tai suihkuttamalla lämpötilassa n. 70 - 100°C, viskositeetti alenee n. 0,5 %:iin lähtöarvosta.

US-patenttijulkaisussa 2 512 338 esitetyn menetelmän mukaan viskositeetin muuttamiseksi alkaliselluloosan ja eetteröimisaineen

reaktioseokseen lisätään seos, joka muodostuu vetyperoksidista tai metalliperoksidista ja Mn-, Co-, Fe- tai Pb-ionin sisältävästä metallisuolasta. Viskositeetti alenee n. 0,3 %:iin lähtöarvosta.

US-patenttijulkaisusta 2 895 891 tunnetaan selluloosaeetterien säteilytys ionisoivilla säteillä, jolloin kuivassa tilassa olevien ei-ionisten ja ionisten selluloosaeetterien viskositeetti alenee. Kuitenkin on (vesi) kosteassa tilassa voitu todeta viskositeetin alenevan vain ionisilla, mutta ei ei-ionisilla selluloosaeettereillä, jotka näissä olosuhteissa verkkoutuvat.

Valkaisun, viskositeetin alenemisen ja sakeutumisen aikaansaamiseksi US-patenttijulkaisun 2 912 431 mukaisesti kuitumaisen karboksialkyylliselluloosan ja vesipitoisen alkoholin seokseen lisätään alkali-, maa-alkali- tai ammoniumkationin ja hypohalogeniitti-, peroksidi- tai perjodaattianionin muodostamaa suolaa, jolloin viskositeetti alenee n. 1 %:iin lähtöarvosta. Reaktiolämpötila on 40 - 80°C.

Viskositeetin ja samalla molekyyllipainon alentamiseksi US-patenttijulkaisun 4 061 859 mukaisessa menetelmässä kuivan selluloosaeetterijauheen annetaan reagoida a) kaasumaisen halogeenivedyn kanssa lämpötilassa, joka on jopa n. 80°C ja sitten b) kaasumaisen rikkidioksidin kanssa huoneen lämpötilassa. Menetelmän lisävaiheella b) estetään selluloosaeetterin värjäytyminen (lähinnä kellertyminen), joka tapahtuu käytettäessä pelkästään vaihetta a). Tällöin viskositeetti alenee n. 0,05 %:iin lähtöarvosta. Käsiteltävän selluloosaeetterijauheen kosteus ei saa ylittää maksimiarvoa n. 5 %.

Tunnettujen, hapettimina vetyperoksidia tai hypokloriittia käyttävien menetelmien haittoja ovat toisaalta pakko suorittaa reaktio lämpötila-alueella 40 - 150°C ja toisaalta näiden menetelmien mukaan saatujen tuotteiden viskositeetin pysymättömyys, sillä varastoitaessa tuotteiden viskositeetin aleneminen usein jatkuu. Koska selluloosaeetterien viskositeetin alentaminen on mikäli mahdollista suoritettava jo pestyillä ja vielä kosteilla tuotteilla, ovat haitallisia sekä pilkkominen runsasenergisillä säteillä, koska tämä ei ole suoritettavissa ei-ionisilla selluloosaeetterityypeillä ilman häiritseviä sivureaktioita (verkkoutuminen), että myös pilkkominen HCl- ja/tai SO₂-kaasulla, koska kosteuden pitää tässä vaiheessa olla suurimmaksi osaksi poistettu. Lisäksi viimeksi mainittujen kaasujen käyttö merkitsee suurempia korroosio-ongelmia.

Nykyään tunnetaan myös selluloosan tai selluloosaeetterijohdannaisten ja otsonin välisiä reaktioita.

US-patenttijulkaisusta 3 138 564 tunnetaan menetelmä, jossa polymeroituvia, vinylideeniryhmäpitoisia monomeerejä oksastetaan polysakkaridiin, jota edeltä käsin on vesidispersiona tai -liuoksena käsitelty otsonilla tai otsonipitoisella kaasulla. Otsonin ylimäärä puhalletaan reaktioseoksesta inertillä kaasulla. Polysakkaridilähtöaineuksista mainittakoon myös karboksimeytyyliselluloosa. Tässä polysakkaridin ja otsonin reaktiossa synnytetään radikaalimuodossa olevia välivaiheita myöhemmin suoritettavaa oksastusta varten. Päämääränä ei ilmeisesti ole ohjattu pilkkomisreaktio.

Artikkelin C. Simionescu, D. Feldman ja C. Vasiliu, "Untersuchung über die Pfropfung von Carboxymethylcellulose mit Acrylnitril", Faserforschung und Textiltechnik 13, 1962, Heft 2, s. 70 - 79, mukaan voidaan oksastus käynnistää Ce^{4+} -ionien läsnäollessa ultraäänellä, UV-säteilytyksellä, magneettikentällä tai otsonoimalla. Tällöin voidaan myös osoittaa määrätty viskositeetin aleneminen, joka voi johtaa molekyyli-painon alenemiseen puoleen saakka. Lähtöaineena käytetään karboksimeytyyliselluloosan lisäksi myös metyyli-selluloosaa ja kalvon muodossa olevan selluloosaeetterin käsittely tapahtuu heikosti happamassa vesiliuoksessa Ce^{4+} -ionien läsnäollessa.

Artikkelissa A. A. Katai ja C. Schuerch, "Mechanism of Ozone Attack on α -Methyl Glucoside and Cellulosic Materials", Journal of Polymer Science, Vol. 4, 1966, s. 2683 - 2703, kuvataan mm. otsonin ja substituutioasteen 1,5 omaavan metyyli-selluloosan vuorovaikutusta. Reagoineen otsonin määrän kasvaessa metyyli-selluloosan molekyyli-paino alenee ja molekyylin karbonyyli- tai karboksyyli-ryhmien määrä kasvaa, jolloin nämä muutokset tapahtuvat sekä otsonoitaessa happiatmosfäärissä että myös typpi-atmosfäärissä. Otsonointi suoritetaan metyyli-selluloosan 1,6 paino-%:isessa vesiliuoksessa.

Annettaessa näissä menetelmissä vesiliukoisten selluloosaeetterien reagoida otsonin kanssa haittana on reaktion suorittaminen vesiliuoksessa, koska tällöin olisi selluloosaeettereitä suuressa mittakaavassa valmistaviin laitoksiin lisättävä liuotusvaihe, mikä johtaisi esim. toisaalta tilavuudeltaan suurten astioiden käyt-

töön (on tuskin mahdollista valmistaa erittäin konsentroituja selluloosaeetteriliuoksia) liuotuksessa ja toisaalta liuottimen energiaa kuluttavaan uudelleenpoistoon.

Niinpä käsiteltävänä oleva keksintö kohdistuu menetelmään ei-ionisten vesiliukoisten selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi, joka on toteutettavissa huoneen lämpötilassa tai sen vain hieman ylittävässä lämpötilassa ja ilman suurehkoa lisälaitteistoa ja joka johtaa tuotteisiin, joiden viskositeetti on varastoinnin kestävä.

Täsmällisemmin keksintö kohdistuu menetelmään selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi antamalla vesiliukoisten selluloosaeetterien reagoida otsonin kanssa veden läsnäollessa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että annetaan vesikostean selluloosaeetterin, joka on hydroksialkyyeliselluloosa, jonka hydroksialkyyli-ryhmässä on 2 - 4 hiiliatomia, alkyyeliselluloosa, jonka alkyyli-ryhmässä on 1 tai 2 hiiliatomia tai näiden sekaeetteri, ja jonka kuiva-ainepitoisuus on 20 - 95 paino-%, reagoida otsoni/happi- tai otsoni/ilmaseoksen kanssa lämpötilassa n. 0 - 60°C.

Vesiliukoisina ei-ionisina selluloosaeettereinä käytetään hydroksialkyyeliselluloosia, joiden hydroksialkyyli-ryhmässä on 2 - 4 hiiliatomia, esim. hydroksietyyli- tai hydroksipropyyliselluloosaa, alkyyeliselluloosia, joiden alkyyli-ryhmässä on 1 tai 2 hiiliatomia, esim. metyyeliselluloosaa tai niiden sekaeettereitä, esim. metyylihydroksietyyli-, metyylihydroksipropyli-, etyylihydroksietyyli-, hydroksietyyli-hydroksipropyli- tai metyylihydroksietyyli-hydroksipropyyliselluloosaa.

Keksinnön mukaisen menetelmän suositeltavissa toteuttamismuodoissa vesikostean ei-ionisen selluloosaeetterin kuiva-ainepitoisuus on 40 - 70 paino-% ja otsonin annetaan reagoida lämpötilassa n. 15 - 40°C.

Otsonin suurteollinen valmistus ja käyttömenetelmät ovat tunnettuja; viitteenä esim. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Urban & Schwarzenberg - München/Berlin, 3. painos, 1964, osa 15, s. 98 - 103. Keksinnön mukaisessa menetelmässä otsoni/happi- tai otsoni/ilmaseoksen muodossa oleva otsoni sekoitetaan tasaisesti vesikostean ei-ioniseen selluloosaeetteriin ja annetaan reagoida sekoitusastiassa. Sopivimmin tämä tapahtuu jatkuvatoimisesti tai

Panoksittain kaupallisessa sekoittimessa, kuten vatkaussekoittimessa, kierukkasekoittimessa, kuljetushihna- tai kiertorumpusekoittimessa. Reaktioajat riippuvat pääasiassa tarjolla olevan otsonin määrästä paino-osaa kohti selluloosaeetteriä, reaktiolämpötilasta, selluloosaeetterilaadusta, kosteuden määrästä ja halutusta pilkkoutumisasteesta ja normaalisti ajat ovat n. 5 minuutista 120 minuuttiin. Suunnitellun reaktion päätyttyä reaktioseos kuivataan tavalliseen tapaan.

Erityisesti keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää vesiliukoisen ei-ionisen selluloosaeetterin valmistusmenetelmässä, jonka muodostavat päävaiheet a) selluloosan alkalisointi, b) eetteröinti, c) pesu ja d) kuivaus; sopivimmin otsonointi suoritetaan vaiheiden c) ja d) välissä, so. raakavälituotteena muodostuva, suhteellisesti suuremman viskositeetin (suhteellisesti suuremman molekyyli-painon) omaava selluloosaeetteri puhdistetaan epäpuhtauksista tavantomaisessa pesuvaiheessa, mukana oleva kosteus poistetaan vesikostean tuotteen kuiva-ainepitoisuuteen enintään 95 paino-% ja erityisesti enintään 70 paino-% esim. linkoamalla, vesikostea tuote otsonoidaan ja lopuksi suhteellisen pieniviskoosinen (suhteellisesti pienemmän molekyyli-painon omaava) tuote kuivataan ja mahdollisesti työstetään.

Kuudenkymmenenkin vuorokauden varastoinnin jälkeen keksinnön mukaisen menetelmän mukaan valmistetun ei-ionisen selluloosaeetterin viskositeetti on vielä alueella, joka todettiin varastoinnin alussa, so. otsonilla pilkotuilla selluloosaeettereillä on varastoinnin kestävä viskositeetti. Viskositeetti voidaan alentaa n. 0,02 %:iin lähtöarvosta ja vähempäänkin. Keksinnön mukaisen otsonipilkkomisen lisäetuja ovat mm. hapettimen helppo annosteltavuus, reagoimattomien otsonitähteiden ongelmaton hävittäminen jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa (n. 60°C lähtien), vähäinen laitteiston tarve menetelmän toteuttamiseksi ja otsonin kyky reagoida selluloosaeetterimolekyylien kanssa jo huoneen lämpötilassa.

Seuraavissa esimerkeissä ilmoitetut viskositeettiarvot määritettiin ko. ei-ionisen selluloosaeetterin 2 paino-%:isessa vesiliuoksessa 20°C:ssa Höppler-viskosimetrillä, prosenttiarvot ovat painoprosentteja ja otsoni/happi- tai otsoni/ilmaseokset saatiin kaupallisesti otsonisaattorista. Substituenttien laadusta riippuen substituoasteet on ilmoitettu suureina DS tai MS.

Esimerkki 1

100 g:aan vesikostea metyylihydroksietyyliselluloosaa (MHEC, $DS_M = 1,62$, $MS_{HE} = 0,19$), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 58,5%, johdettiin sekoittimessa otsoni/happiseosta (otsonin osuus n. 1,6 %) määränä 60 l/h. Pilkkoutunut tuote kuivattiin lämpötilassa 105°C.

Esimerkki 2

100 g:aan vesikostea metyylihydroksietyyliselluloosaa (MHEC, $DS_M = 1,57$, $MS_{HE} = 0,20$), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 59,8%, johdettiin sekoittimessa otsoni/ilmaseosta (otsonin osuus n. 0,8 %) määränä 84 l/h. Pilkkoutunut tuote kuivattiin lämpötilassa 80°C.

Esimerkki 3

Esimerkin 2 menetelmän mukaisesti käsiteltiin 100 g vesikostea hydroksietyyliselluloosaa (HEC, $MS_{HE} = 2,50$, $DS_{HE} = 1,16$), jonka kuiva-ainepitoisuus oli 48,0 %.

Saadut mittausarvot ja koeolosuhteet ilmenevät alla olevasta taulukosta.

Taulukko

Esimerkki	Selluloosa- eetteri- tyyppi	Reaktio- aika (min.)	Reaktio- lämpötila (°C)	Viskositeetti (mP)
1	MHEC	0	-	30 000
		5	30	28
		10	30	11
		30	30	5
2	MHEC	0	-	30 000
		5	25	115
		10	25	35
		30	25	10
3	HEC	0	-	4 000
		10	30	450
		30	30	75
		120	30	10

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosaeetterien viskositeetin alentamiseksi antamalla vesiliukoisten selluloosaeetterien reagoida otsonin kanssa veden läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että annetaan vesikostean selluloosaeetterin, joka on hydroksialkyyliselluloosa, jonka hydroksialkyyli ryhmässä on 2 - 4 hiiliatomia, alkyyliselluloosa, jonka alkyyli ryhmässä on 1 tai 2 hiiliatomia tai näiden sekaeetteri, ja jonka kuiva-ainepitoisuus on 20 - 95 paino-%, reagoida otsoni/happi- tai otsoni/ilmaseoksen kanssa lämpötilassa n. 0 - 60°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesikostean selluloosaeetterin kuiva-ainepitoisuus on 40 - 75 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan lämpötilassa n. 15 - 40°C.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukaisen menetelmän käyttö vesiliukoisen, ei-ionisen selluloosaeetterin valmistusmenetelmässä, jonka muodostavat vaiheet a) selluloosan alkalisointi, b) eetteröinti, c) pesu ja d) kuivaus, jolloin otsonointi suoritetaan edullisesti vaiheiden c) ja d) välissä.

Patentkrav

1. Förfarande för viskositetssänkning av cellulosaestrar genom omsättning av vattenlösliga cellulosaestrar med ozon i närvaro av vatten, k ä n n e t e c k n a t därav, att man omsätter en vattenfuktig cellulosaeater, som är en hydroxialkylcellulosa med 2 - 4 kolatomer i hydroxialkylgruppen, en alkylcellulosa med 1 eller 2 kolatomer i alkylgruppen eller en blandeter av dessa, och vars torrsubstanshalt är 20 - 95 vikt-%, med en ozon/syre- eller ozon/luftblandning vid en temperatur av ca 0 - 60°C.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vattenfuktiga cellulosaeaterns torrsubstanshalt är 40 - 75 vikt-%.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs vid en temperatur av ca 15 - 40°C.

4. Användning av förfarandet enligt något av patentkraven 1 - 3 i ett förfarande för framställning av en vattenlöslig, icke-onisk cellulosaeater bestående av skedena a) cellulosaalkalisering, b) företring, c) urtvättning och d) torkning, varvid ozoniseringen företrädesvis utförs mellan skedena c) och d).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-