



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007124513/04**, **30.12.2005**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.12.2005

(30) Конвенционный приоритет:
30.12.2004 KR 10-2004-0116907

(43) Дата публикации заявки: **10.02.2009**

(45) Опубликовано: **27.07.2009** Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **СА 2400709 A1**, **14.09.1999. US 5891375 A**,
06.04.1999. US 5951933 A, **14.09.1999. KR 2003-79053 A**, **10.10.2003. RU 2075560 C1**, **20.03.1997. RU 2156265 C1**, **20.09.2000.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **30.07.2007**

(86) Заявка РСТ:
KR 2005/004677 (30.12.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/071101 (06.07.2006)

Адрес для переписки:
115184, Москва, Средний Овчинниковский пер., 12, ЗАО "Инэврика", пат.пов. В.К.Козырьковой, рег. № 607

(72) Автор(ы):

**ГВОН Ик-Хён (KR),
ЧХВЕ Су-Мюн (KR),
ВАН Ён-Су (KR),
КИМ Сон-Рён (KR),
ЛИ Тхэ-Чон (KR)**

(73) Патентообладатель(и):

ХЁСУНГ КОРПОРЕЙШН (KR)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения целлюлозных волокон и может быть применено в текстильной промышленности при производстве одежды, а также при изготовлении армирующих материалов для изделий из резины, таких как шины, ремни. Приготавливают раствор целлюлозы, гомогенный при низких температурах, растворением малого количества целлюлозного порошка в концентрированном жидком N-метилморфолин-N-оксиде для снижения температуры затвердевания. Подают

низкотемпературный концентрированный жидкий раствор с растворенной в нем целлюлозой и целлюлозный порошок в месильную машину, перемешивают до набухания целлюлозы в месильной машине без снижения давления для получения пасты, Направляют пасту в экструдер для растворения пасты для получения гомогенизированного раствора. Экструдировать раствор через фильеру и воздушный слой в ванну затвердевания для образования комплексной нити. Затем осуществляют промывку нити, сушку, обработку маслом и

RU 2 3 6 2 2 8 4 5 C 2

RU 2 3 6 2 2 8 4 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

D01F 2/02 (2006.01)*D01F 2/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007124513/04, 30.12.2005**(24) Effective date for property rights:
30.12.2005(30) Priority:
30.12.2004 KR 10-2004-0116907(43) Application published: **10.02.2009**(45) Date of publication: **27.07.2009 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **30.07.2007**(86) PCT application:
KR 2005/004677 (30.12.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/071101 (06.07.2006)

Mail address:
**115184, Moskva, Srednij Ovchinnikovskij per., 12,
ZAO "Inehvrika", pat.pov. V.K.Kozyr'kovo, reg.
№ 607**

(72) Inventor(s):

**GVON Ik-Khen (KR),
ChKhVE Su-Mjun (KR),
VAN En-Su (KR),
KIM Son-Ren (KR),
LI Tkheh-Chon (KR)**

(73) Proprietor(s):

KhESUNG KORPOREJShN (KR)**(54) METHOD OF MAKING CELLULOSE FIBRE**

(57) Abstract:

FIELD: textile; paper.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of making cellulose fibre and can be used in the textile industry for making clothes, as well as making reinforcement materials for rubber objects, such as tyres and belts. A cellulose solution is prepared, which is homogeneous at low temperatures, by dissolving a small amount of cellulose powder in concentrated liquid N-methylmorpholine-N-oxide so as to lower solidification temperature. A low-temperature

concentrated liquid solution with cellulose and cellulose powder dissolved in it is fed into a kneading machine, mixed until cellulose swells in the kneading machine without reducing pressure obtaining a paste. The paste is fed into an extrusion machine for dissolving so as to obtain a homogenised solution. The solution is extruded through an extrusion nozzle and an air layer in a solidification tank to form a thread. The thread is then washed, dried and treated with oil and wound.

EFFECT: obtaining cellulose fibre.

7 cl, 3 dwg, 3 tbl, 30 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения раствора целлюлозы, являющегося гомогенным при низких температурах, и к волокну, получаемому этим способом. Более конкретно, данное изобретение относится к получению раствора целлюлозы, являющегося гомогенным при низких температурах, путем растворения 5 малого количества целлюлозного порошка в концентрированном жидком N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) для снижения температуры затвердевания ММО, введения низкотемпературного концентрированного жидкого раствора ММО, содержащего растворенную целлюлозу, и целлюлозного порошка в месильную 10 машину, перемешивания и набухания целлюлозы в месильной машине без операции снижения давления для получения пасты и затем подачи пасты в экструдер для ее растворения с образованием гомогенного раствора.

Предпосылки создания изобретения

Волокно, получаемое из раствора целлюлозы, обладает прекрасной прочностью на разрыв и безусадочностью и поэтому может успешно применяться для изготовления 15 моноволокна или нити для одежды, а также для изготовления промышленного филаментного волокна или армирующего материала для изделий из резины, таких как шины и ремни.

Целлюлоза имеет высокое сродство к другим материалам, однако она плохо растворима в обычных растворителях из-за кристаллической структуры, образуемой 20 молекулярной цепью, или сильной водородной связи между цепями. Среди растворителей, способных разрушить такую кристаллическую структуру и обеспечить растворение, наиболее широко используется N-метилморфолин-N-оксид (ММО).

Процесс получения целлюлозного волокна с использованием ММО в качестве растворителя часто используется при производстве продуктов на основе целлюлозы ввиду того, что данный растворитель может быть полностью регенерирован, рециркуляция растворителя включает экологически чистый процесс, а полученные 25 таким способом волокно и пленка имеют высокую механическую прочность.

В патенте США № 3447935 описан процесс получения целлюлозного волокна с использованием ММО в качестве растворителя.

В патентах США №№ 4142913 и 4144080 описаны промышленные способы 35 получения раствора целлюлозы путем получения раствора целлюлозы отгонкой при пониженном давлении целлюлозы, набухшей и диспергированной в гидратах ММО, затвердевание раствора целлюлозы в полупродукт (твердое состояние) путем охлаждения раствора целлюлозы (подобно «изготовлению чипсов») и расплавление в 40 экструдере. Эти способы упрощают процесс плавления за счет использования экструдера, однако занимают довольно много времени и потребляют много энергии за счет предшествующего «изготовления чипсов». Кроме того, полупродукт трудно предохранить от действия тепла и влаги.

В патенте США № 5584919 описан способ получения раствора целлюлозы, 45 включающий приготовление твердого ММО, содержащего от 5 до 17 мас.% воды, подачу твердого ММО и целлюлозного порошка в горизонтальный цилиндрический высокоскоростной смеситель и их перемешивание для получения гранулированного полупродукта и плавление полупродукта в экструдере. Недостаток данного способа 50 заключается в широком разбросе свойств получаемого полупродукта и низком выходе. При увеличении объема сырья разброс получаемого полупродукта возрастает. К тому же для транспортировки и хранения полупродукта требуется сложная охлаждающая установка. Помимо этого, производство и хранение твердого

ММО сопряжены с трудностями.

В патентах США №№ 5094690, 5534113 и 5603883 описан промышленный способ получения раствора целлюлозы путем диспергирования целлюлозы в ММО, содержащем 40 мас.% воды для образования суспензии, удаления воды из суспензии с помощью дистиллятора с силовым приводом для получения тонких слоев, способного формировать тонкий слой раствора, и получения раствора целлюлозы. Однако недостатком этих способов является низкая эффективность по отношению к объему сырья, поскольку из суспензии отгонялась вода и суспензия расплавлялась при вращении ротора, поэтому суспензия попадала в выходящий поток. Результатом этого стало малое время пребывания вещества в указанной установке. Кроме того, для получения целлюлозы этими способами требуются значительное время и значительное количество энергии, а полученное из этого раствора целлюлозы волокно имеет более низкую прочность на разрыв из-за разрушения целлюлозы и изменения цвета ММО.

В патентах США №№ 5421525, 5456748, 5534113 и 5888288 описаны промышленные способы получения раствора целлюлозы путем перемешивания целлюлозной массы, измельченной в виде плоских частиц произвольной формы, с ММО, содержащим 22 мас.% воды, в горизонтальном цилиндрическом смесителе, дополнительного набухания при перемешивании в течение нескольких часов в бункере-накопителе, удаления воды из раствора высокой вязкости с помощью дистиллятора с силовым приводом для получения тонких слоев, чтобы получить расплавленный раствор целлюлозы. Однако недостаток этих способов заключается в необходимости дополнительной обработки и загрузки целлюлозной массы в виде пыли, образующейся в качестве побочного продукта при измельчении целлюлозной массы в виде плоских частиц произвольной формы. Помимо этого, имеются трудности с выгрузкой набухшего раствора из горизонтального цилиндрического смесителя. В патенте США № 5921675 описан горизонтальный цилиндрический смеситель, содержащий винтовой конвейер на выходе смесителя.

В патенте США № 5948905 описан промышленный способ получения раствора целлюлозы путем отгонки воды из смеси целлюлозы с гидратами ММО в количестве около 23 мас.%. В данном способе смесь подвергали отгонке при пониженном давлении в процессе прохождения через сопло диаметром 1,5-6,0 мм. Установка состоит из ряда камер, соответствующих нескольким ступеням отгонки. Камера первой ступени имеет малое число сопел сравнительно большого диаметра. По мере повышения ступени камеры количество ее сопел увеличивается, а диаметр отверстия сопла уменьшается, чтобы увеличить площадь поперечного сечения для повышения эффективности испарения воды. На восьмой, последней, стадии используется экструдер. Однако недостатком данного способа является необходимость в использовании весьма сложной установки, состоящей из многих камер, отличающихся одна от другой, и содержащей слишком много шнеков для транспортировки между камерами и на стадию отгонки.

В РСТ WO 1997/47790 описан способ получения раствора целлюлозы путем растворения целлюлозного порошка в жидком ММО непосредственно в двухшнековом экструдере. Раствор целлюлозы получают путем подачи жидкого ММО, содержащего 12 мас.% воды, в первый цилиндр экструдера, в котором поддерживается температура 100°C; подачи целлюлозного порошка в третий цилиндр экструдера, внутри которого поддерживается температура 75°C, перемещения и перемешивания их и получения раствора за счет повышения температуры до 120°C.

Однако в данном способе для подачи целлюлозного порошка и ММО используются три цилиндра экструдера, и еще один цилиндр требуется для плавления целлюлозы. Фактически существует относительно короткая зона набухания, что приводит к получению раствора целлюлозы с нерастворенными частицами. Поэтому данный способ эффективен для обработки сравнительно малого количества сырья, однако он не подходит для массового производства раствора целлюлозы ввиду образования слишком большой доли нерастворенных частиц. Кроме того, этот способ экономически нецелесообразен из-за необходимости громоздкой системы фильтрации. Помимо этого, недостатком данного способа является слишком короткий цикл формования. Если зона набухания экструдера увеличивается путем увеличения количества блоков и соотношения L/D (длина/диаметр) шнека, становится трудно одновременно контролировать условия набухания и условия плавления, поскольку шнеки экструдера приводятся в движение одним и тем же ведущим валом.

В опубликованной корейской патентной заявке № 2002-24689 описан промышленный способ получения раствора целлюлозы с высокой гомогенностью путем получения смеси набухшего целлюлозного порошка из целлюлозной массы и жидкого ММО, при котором жидкий ММО переохлаждают охлаждающим воздухом, и расплавления раствора. Однако в данном способе трудно контролировать температуру ММО, переохлажденного охлаждающим воздухом, и содержание ММО из-за воздействия влаги, содержащейся в охлаждающем воздухе.

Как описано выше, аналоги обеспечили промышленные способы получения раствора целлюлозы путем ее контакта с ММО, содержащим от 20 до 40 мас.% воды, затем отгонки воды при помощи разнообразных дистилляторов с последующим набуханием и плавлением целлюлозы. Однако этим способам присущ ряд недостатков: перемещение высоковязкого раствора, наличие оборудования для размещения сырья на все время отгонки воды из высоковязкого раствора, увеличенные размеры аппарата для отгонки воды при пониженном давлении, большое количество потребляемой энергии и т.д. Кроме того, в аналогах предложена идея производства раствора целлюлозы путем растворения целлюлозного порошка непосредственно в жидком ММО, содержащем около 13 мас.%. Однако у данного способа существует недостаток, заключающийся в наличии нерастворенной доли из-за расплавления целлюлозы немедленно без набухания, когда целлюлоза контактирует с ММО при температуре 80°C (температура кристаллизации ММО) или выше, что слишком сильно активизирует реакцию.

При изучении закономерностей строения целлюлозного волокна в целлюлозной массе оказалось, что отверстия (далее именуемые «порами»), в которые проникает вода, и толщина стенок ячеек распределены неравномерно. Таким образом, вода проникает легко в одни участки и трудно в другие. Вследствие этого возникают различия в проникании ММО в целлюлозу в течение заданного времени. Эти тенденции были продемонстрированы в случае производства целлюлозной массы из древесного волокна в соответствии с типами древесного волокна и процессами, используемыми для получения целлюлозной массы. Следовательно, для получения полностью гомогенизированного раствора целлюлозы необходимо, чтобы растворитель полностью проникал в целлюлозу и она подвергалась набуханию. В противном случае остается некоторое количество не полностью расплавленных частиц целлюлозы, что вызвано различиями растворимости на разных участках смежных или внутренних волокон целлюлозы. Таким образом, контроль состояния уплотнения целлюлозы и реакционной активности ММО является критически важным

приемом в производстве растворов целлюлозы.

Раскрытие изобретения

Техническая проблема

5 Традиционные способы получения растворов целлюлозы связаны с проблемами, такими как сложность процессов, что является недостатком при массовом производстве; нежелательное дополнение процессами очистки из-за разложения целлюлозы, а также обесцвечивание ММО, происходящее при увеличении
10 длительности процесса получения раствора; разложение целлюлозы из-за высокой температуры, а также низкая гомогенность раствора целлюлозы. Чтобы решить эти проблемы и получать гомогенные растворы целлюлозы, пригодные для производства волокна «лиоцелл», желательно, чтобы растворитель ММО в достаточной степени проникал в макроструктуру и микроструктуру целлюлозы по всей площади
15 поверхности за короткий промежуток времени при низкой температуре и при низком усилии сдвига; в таких условиях растворитель ММО будет неограниченно обеспечивать набухание целлюлозы и затем растворять ее.

Техническое решение

Настоящее изобретение позволяет решить указанные известные проблемы и таким
20 образом обеспечивает гомогенный раствор целлюлозы даже при низких температурах, а также способ получения целлюлозного волокна из раствора целлюлозы.

Целью изобретения является обеспечение раствора целлюлозы путем растворения
25 малого количества целлюлозного порошка в концентрированном жидком N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) для снижения температуры затвердевания ММО; последующей подачи низкотемпературного концентрированного жидкого раствора ММО и целлюлозного порошка в месильную машину; получение пасты перемешиванием и набуханием целлюлозы или частичным растворением целлюлозы в
30 растворе ММО в месильной машине без снижения давления; и затем подачи пасты в экструдер для растворения целлюлозы до гомогенного раствора; а также обеспечение волокна, полученного из указанного гомогенного раствора.

Изобретение отличается тем, что при использовании месильной системы полное
растворение в месильной машине не происходит, и паста, полученная путем
35 смешивания и набухания целлюлозы или частичного растворения целлюлозы, подается в экструдер, в котором осуществляется только операция растворения. Поэтому, согласно изобретению, в единицу времени может быть получено большее количество раствора по сравнению с известным способом за счет применения только
40 экструдера, содержащего соответствующие отсеки для подачи сырья с использованием ММО высокой концентрации для растворения целлюлозы, смешивания, набухания и растворения. Кроме того, способ в соответствии с настоящим изобретением обладает тем преимуществом, что используется простой механический аппарат по сравнению с известным способом с использованием
45 сложного аппарата, в котором ММО с низкой концентрацией применяется для смешивания с целлюлозой и ее набухания, а затем целлюлоза растворяется по мере повышения концентрации растворителя за счет удаления воды.

Согласно примеру осуществления изобретения, отвечающему требованиям, способ
изготовления целлюлозного волокна из гомогенного раствора целлюлозы содержит
50 следующие операции: (А) приготовление раствора ММО путем растворения малого количества - от 0,01 до 5 мас.% - целлюлозного порошка в концентрированном жидком N-метилморфолин-N-оксиде (ММО); (В) подача раствора ММО, содержащего малое количество растворенного в нем целлюлозного порошка, и

целлюлозного порошка в месильную машину с последующим изготовлением пасты путем перемешивания и набухания целлюлозы в месильной машине без понижения давления, и затем подача пасты в экструдер; (С) формование раствора целлюлозы путем экструзии через фильеру, затем затвердевание сформованного раствора целлюлозы, прошедшего через воздушный слой в ванну затвердевания, чтобы получить комплекс не связанных между собой элементарных волокон; и (D) промывка, сушка, обработка маслом и намотка полученной комплексной нити.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения на операции (А) температура жидкого N-метилморфолин-N-оксида, содержащего малое количество растворенной целлюлозы, может поддерживаться в диапазоне от 50°C до 95°C.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения температура месильной машины, в которую на операции (В) подают раствор ММО, содержащий малое количество растворенной целлюлозы, и целлюлозный порошок, может поддерживаться в диапазоне от 50°C до 95°C.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения на операции (А) раствор ММО может содержать влагу в количестве от 10 до 18 мас.% от общей массы раствора ММО.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения, после растворения в экструдере на операции (В) готовый раствор целлюлозы может содержать целлюлозу в концентрации от 5 до 20 мас.% от общей массы раствора целлюлозы.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения, на операции (В) жидкий ММО, содержащий малое количество растворенной в нем целлюлозы, может быть подан в месильную машину при температуре, поддерживаемой в диапазоне от 50°C до 95°C.

Согласно другому отвечающему требованиям примеру осуществления изобретения целлюлозный порошок на операции (А) или на операции (В) может смешиваться с другими полимерными материалами.

Преимущества данного изобретения

Согласно способу по изобретению при растворении малого количества целлюлозного порошка в концентрированном жидком ММО температура затвердевания ММО понижается, и ММО может подаваться и перемешиваться в определенных количествах при низкой температуре, что может предотвратить возможное быстрое образование пленки на поверхности целлюлозного порошка или комках целлюлозного порошка. Далее, гомогенный раствор целлюлозы может быть получен даже при низкой температуре, и при формовании волокна низкая температура гомогенного раствора целлюлозы может использоваться для замедления разложения целлюлозы при высокой температуре в экструдере, что позволяет производить формованные изделия из целлюлозы, отличающиеся высокой гибкостью и прочностью.

Краткое описание чертежей

Ниже настоящее изобретение будет описано подробно со ссылками на приложенные чертежи, в которых:

фиг.1 представляет собой схему, кратко иллюстрирующую процесс производства гомогенного раствора целлюлозы путем растворения малого количества целлюлозного порошка в ММО согласно изобретению;

фиг.2 представляет собой схему, иллюстрирующую весь процесс производства

согласно изобретению;

фиг.3 представляет собой диаграмму, показывающую характер изменения температуры затвердевания ММО в зависимости от концентрации целлюлозы.

Лучший пример осуществления изобретения

Фиг.1 представляет собой схему, кратко иллюстрирующую процесс производства гомогенного раствора целлюлозы при низкой температуре путем растворения малого количества целлюлозы в ММО согласно примеру осуществления настоящего изобретения.

Целлюлозный порошок, указанный на фиг.1, получают путем измельчения с помощью измельчителя, оборудованного режущим аппаратом; размер частиц составляет 5000 мкм или менее, а более конкретно - 500 мкм или менее. Если размер частиц целлюлозного порошка превышает 5000 мкм, становится трудно равномерно распределить целлюлозный порошок и возникает проблема, заключающаяся в том, что процесс набухания требует длительного времени.

В концентрированном жидком ММО вначале растворяют малое количество целлюлозного порошка с размером частиц не более 5000 мкм. Содержание целлюлозного порошка составляет от 0,01 до 5 мас.%, более конкретно от 0,1 до 3 мас.% в расчете на концентрированный жидкий ММО. Если содержание целлюлозного порошка меньше 0,01 мас.%, то влияние целлюлозного порошка на снижение температуры затвердевания ММО пренебрежимо мало, и тем самым оно не сказывается на набухаемости. С другой стороны, если содержание целлюлозного порошка превышает 5 мас.%, вязкость раствора ММО возрастает, и процесс смешивания и набухания в месильной машине требует длительного времени. После этого раствор ММО с концентрацией от 20 до 30 мас.% подвергают концентрированию известным способом, чтобы получить концентрированный жидкий ММО с содержанием воды от 10 до 18 мас.%. Концентрирование раствора ММО до содержания воды менее 10 мас.% экономически нецелесообразно из-за возрастания затрат. Если содержание воды превышает 18 мас.%, может ухудшиться растворимость целлюлозного порошка. После этого раствор ММО, содержащий малое количество растворенного целлюлозного порошка, подается в месильную машину, температура которой поддерживается в диапазоне от 50 до 95°C. Затем целлюлоза перемешивается и набухает в месильной машине без понижения давления, образуя пасту, после чего полученная паста подается в экструдер, в котором паста растворяется до гомогенного состояния с образованием гомогенного раствора целлюлозы.

Раствор ММО, содержащий малое количество растворенного целлюлозного порошка, может подаваться в месильную машину при помощи зубчатого насоса или шнекового питателя; подача в месильную машину при помощи шнекового питателя предпочтительна.

Содержание целлюлозного порошка в растворе целлюлозы, перемешиваемом и набухающем в месильной машине, доводится до 5-20 мас.%, более конкретно 9-14 мас.% по отношению к общей массе жидкого раствора ММО в зависимости от степени полимеризации целлюлозного полимера.

Если содержание целлюлозного порошка в растворе целлюлозы в месильной машине меньше 5 мас.%, полученное в итоге волокно может не иметь требуемых свойств. С другой стороны, если содержание целлюлозного порошка превышает 20 мас.%, становится трудно растворить целлюлозный порошок в жидком ММО и, соответственно, не удастся получить гомогенный раствор.

В соответствии с изобретением, после подачи раствора целлюлозы в месильную

машину на операции (В) целлюлоза перемешивается и набухает в месильной машине без понижения давления, образуя пасту, после чего паста подается в экструдер, в котором паста растворяется до гомогенного состояния с образованием гомогенного раствора. Используемый для этой цели экструдер предпочтительно представляет собой двухшнековый экструдер, причем указанный двухшнековый экструдер может иметь от 3 до 16 цилиндров либо характеризоваться отношением L/D (длина/диаметр) шнека в диапазоне от 12 до 64. Если количество цилиндров меньше 3 или отношение L/D шнека меньше 12, раствор целлюлозы проходит эти цилиндры за слишком короткое время, и поэтому велика вероятность получения нерастворенных частиц. С другой стороны, если количество цилиндров превышает 16 или если отношение L/D шнека превышает 64, на шнеке может возникать избыточное напряжение, и поэтому шнек может подвергнуться деформации.

Согласно изобретению порошок целлюлозы на операции (А) или на операции (В) может смешиваться с другими полимерными материалами или добавками. Особенно на операции (А) в раствор целлюлозы может подмешиваться полимерный материал, такой как поливиниловый спирт, полиэтилен, полиэтиленгликоль, полиметилметакрилат или производное целлюлозы, либо добавка, такая как диоксид титана, диоксид кремния, углерод или хлорид аммония, для придания раствору целлюлозы стабильности или прядомости либо для придания функциональности конечному формованному продукту.

На фиг.2 представлена схема, кратко иллюстрирующая процесс в соответствии с изобретением для производства высокоомогенного раствора целлюлозы, используемого для производства лиоцелла и других волокон. На фиг.2 лист целлюлозной массы 1 транспортируется при помощи прижимного валика 5 к измельчителю 6. Здесь лист целлюлозной массы 1 проходит через сушильную камеру 2, в которой поддерживается постоянная температура, а затем охлаждается сухим воздухом 3, температура которого должна поддерживаться равной 25°C. Перед прохождением прижимного ролика 5 температура сушильной камеры 2 контролируется контактным влагомером, чтобы содержание влаги не превышало 7%. Обычно в поставляемой целлюлозной массе содержание влаги составляет около 8-10%.

Однако содержание влаги в порошковой целлюлозе, хранящейся в баке-хранилище 10 после измельчения, может варьироваться в зависимости от сезонных изменений влажности и температуры. При высоком содержании влаги легко происходит слипание целлюлозной массы, и получение гомогенного раствора затрудняется. Кроме того, появляется разброс соотношения в составе ММО/целлюлоза/вода, а также разброс толщины волокна, формируемого через сопло 28, и соответственно получить однородный продукт не удастся. Размер частиц порошковой целлюлозы можно регулировать, изменяя размер ячейки в сетчатом фильтре, расположенном внутри измельчителя 6, оборудованного ножом; рекомендуется использовать порошок с размерами частиц 5000 мкм или менее, более конкретно 500 мкм или менее. При размере частиц порошка, равном 5000 мкм или более может легко произойти слипание целлюлозной массы во время ее перемешивания с ММО в месильной машине, причем такая слипшаяся целлюлозная масса может помешать получению гомогенного раствора. Порошковая целлюлоза, проходящая через сетчатый фильтр в измельчителе 6, подается через воздуховодную систему 7 на обратный фильтр 8, при этом воздух выпускается наружу, а порошковая целлюлоза подается в бак-хранилище 10 для порошковой целлюлозы через поворотный затвор 9. Порошковая целлюлоза подается в месильную машину 25 через

устройство точного взвешивания 11.

Отработанный ММО, образующийся в процессе, доводят до концентрации 20-35 мас.% в контрольной ванне 15 и подают в колонну очистки 17, в которой ионные материалы, примеси карбидов и т.п. удаляются, а очищенный ММО хранится в баке-питателе 18 колонны концентрирования. ММО подают в определенных количествах из бака-питателя колонны концентрирования последовательно в три колонны концентрирования 19 с падающей пленкой и на выходе получают водный раствор ММО с конечной концентрацией 86-88 мас.%. Концентрированный ММО подают в бак-хранилище 20, снабженный рубашкой, в котором поддерживается температура 95°C, и жидкий ММО 20 и целлюлозный порошок 21 дозируют в бак для растворения 22, оборудованный комбинированной мешалкой для растворения высокой вязкости, чтобы приготовить раствор ММО, содержащий малое количество - от 0,01 до 5 мас.% - растворенного целлюлозного порошка. Полученный раствор транспортируют в основной бак для раствора 23 и подают в определенных количествах наряду с целлюлозным порошком 11 в месильную машину 25 через зубчатый насос 24.

Месильная машина 25, в которой поддерживается требуемая температура при помощи рубашки с теплоносителем, может быть отрегулирована на температуру примерно от 50 до 95°C, причем нужная температура может изменяться в зависимости от концентрации целлюлозы, растворенной в подаваемом ММО, от молекулярной массы используемого целлюлозного порошка и от конечной концентрации целлюлозы.

Если имеющий низкую температуру ММО, в котором растворено малое количество целлюлозы, смешивают с целлюлозным порошком и перемешивают в месильной машине при 50-95°C, ММО равномерно проникает по всей поверхности целлюлозы, образуя при этом пасту. По мере своей дальнейшей транспортировки паста вызывает абухание целлюлозы и начинает частично растворять целлюлозу. Пасту подают в двухшнековый экструдер 26 через транспортировочное устройство 12 с силовым приводом. Температура внутри двухшнекового экструдера регулируется в диапазоне от 60°C до 105°C, и целлюлоза, содержащаяся в пасте, полностью растворяется под действием повышения температуры и усилия сдвига. Получаемый раствор целлюлозы проходит через фильтр 27 и затем формуется через сопло 28; сформованная целлюлоза затвердевает в ванне затвердевания 13, промывается в промывочной ванне 14 и затем окончательно высушивается с получением целлюлозного волокна в сушильном аппарате 29. Концентрация отработанного ММО, образующегося в процессе затвердевания и промывания, контролируется в контрольной ванне 15, после чего ММО с контролируемой концентрацией подается в ванну затвердевания 13 посредством насоса 16.

На фиг.3 приведена диаграмма, иллюстрирующая характер изменения температуры застывания ММО в зависимости от концентрации целлюлозы. Обращаясь к фиг.3, можно видеть, что при растворении даже малого количества целлюлозы (в диапазоне примерно от 0,01 до 6%) температура затвердевания ММО значительно снижается - от 75°C до 30°C.

Как показано на фиг.1, в соответствии с изобретением, малое количество целлюлозного порошка растворяют в концентрированном жидком ММО для снижения температуры затвердевания раствора ММО. За счет этого раствор ММО может подаваться в месильную машину в жидком состоянии при сравнительно низкой температуре. Таким образом, процесс можно проводить в широком диапазоне температур, кроме того, целлюлозный порошок и раствор ММО можно легко

смешивать и проводить процесс набухания при низкой температуре. Это предотвращает образование пленки на поверхности целлюлозного порошка, и в результате можно получать раствор целлюлозы, который является гомогенным даже при низких температурах.

Следующие примеры приведены для облегчения понимания данного изобретения читателями, однако это не подразумевает, что объем изобретения ограничивается этими примерами. В описанных ниже примерах использовались следующие методы оценки и методы измерения.

(a) Гомогенность раствора целлюлозы

Образец раствора целлюлозы, полученного согласно изобретению, был взят с линии транспортировки раствора сразу же после прохождения через месильную машину и выхода из двухшнекового экструдера и подвергнут визуальному исследованию под микроскопом в поляризованном свете, после чего оценивалась растворимость целлюлозы. Степень растворения подразделялась на 5 уровней. Состояние полного растворения классифицировалось как уровень 1, а состояние растворения, непригодное для формования, когда присутствовало большое количество нерастворенных компонентов, классифицировалось как уровень 5. Промежуточные степени классифицировались как уровни 2, 3 и 4 в соответствии с количеством остаточной нерастворенной целлюлозы.

(b) Степень полимеризации (DP_w)

Характеристическая вязкость [IV] растворенной целлюлозы измеряется следующим образом. 0,5 М раствор гидроксида куприэтилендиамина с концентрацией в диапазоне от 0,1 до 0,6 г/дл, полученный в соответствии со стандартом ASTM D539-51T, измеряют при помощи вискозиметра Uberod при 25±0,01°C. Характеристическая вязкость рассчитывается по удельной вязкости методом экстраполяции и затем по уравнению Марка-Хаувинка вычисляется степень полимеризации.

$$[IV]=0,98 \times 10^{-2} DP_w^{0,9}$$

(c) Свойства целлюлозного волокна, полученного в соответствии с изобретением, измерялись следующим образом.

Прочность в сухом состоянии: прочность после сушки при 107°C в течение 2 часов (г/д)

Прочность во влажном состоянии: прочность, измеренная после выдерживания при 25°C и 65%-ной относительной влажности в течение 24 часов (г/д)

Осуществление изобретения

ПРИМЕРЫ 1-12

Листовую целлюлозу со средневзвешенной степенью полимеризации 1200 (марка V-81, поставляемая компанией Buskeye Technologies) высушили в сушильной камере до степени влажности 6,5-10%. Используя измельчитель, оборудованный сетчатым фильтром с размером ячейки 500 мкм, получили целлюлозный порошок с размером частиц 500 мкм или менее и с содержанием влаги 3,5-7 мас.%; в колонне концентрирования с падающей пленкой и при поддерживаемой температуре, равной 90°C, получили жидкий ММО с концентрацией 87,5 мас.%. В процессе концентрирования жидкого ММО добавили и растворили антиоксидант в количестве 0,001 мас.% по отношению к концентрированному жидкому ММО.

Жидкий ММО и целлюлозный порошок отмерили в бак для растворения, оборудованный комбинированной мешалкой для растворения при высокой вязкости, и получили раствор ММО, в котором было растворено малое количество целлюлозного порошка - от 0,01 до 2,5 мас.%. Полученный раствор ММО при

помощи зубчатого насоса подали определенными порциями в месильную машину, внутри которой поддерживалась температура 50-95°C. Целлюлозный порошок отмерили при помощи устройства для точного взвешивания (дозатор K-tron) и подали в месильную машину так, что конечная концентрация целлюлозной пасты была равна 11 мас.% от всего раствора. Применили месильную машину объемом около 30 л; скорость вращения лопасти составила 20-30 об/мин. Полученную пасту принудительно транспортировали для подачи в экструдер с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении. Использованный двухшнековый экструдер имел шнек диаметром 47 мм; температура цилиндра в начальной питающей секции поддерживалась в диапазоне 60-70°C, а температура в конечной выходной секции - в диапазоне 95-105°C. Полученная паста набухла и растворилась, и ее подали в сопло посредством зубчатого насоса после прохождения через фильтр. Для оценки гомогенности раствора отобрали пробы с линии транспортировки раствора непосредственно после выхода из двухшнекового экструдера.

Раствор целлюлозы пропустили через сопло с 1000 отверстиями, причем диаметр отверстия был 150 мкм, а расстояние между отверстиями - 1,5 мм. Длина воздушного слоя поддерживалась равной 90 мм, а температура и относительная влажность охлаждающего воздуха, дувшего со стороны воздушного слоя на нить, были соответственно 25°C и 45%. Скорость обдува контролировалась на уровне 6,5 м/с. Нить, поступившую в ванну затвердевания из воздушного слоя, промыли, высушили, обработали маслом и затем намотали. Тонину полученной в конечном итоге комплексной нити довели до денье-титра 1500.

Результаты, полученные в примерах 1-12, представлены в Табл.1.

Таблица 1												
Пример	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Концентрация целлюлозы, растворенной в растворе ММО (%)	0,01	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	1,2	1,2	1,2	1,2	2/0	2,5
Температура раствора ММО, подаваемого в месильную машину (°C)	78	75	75	67	70	65	59	53	60	57	53	87
Температура месильной машины (°C)	75	70	85	70	75	68	67	51	66	66	55	91
Скорость вращения месильной машины (об/мин)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	25	30	30
Скорость вращения экструдера (об/мин)	200	200	200	180	200	230	200	180	250	200	150	250
Температура конечного цилиндра в экструдере (°C)	105	100	100	95	100	95	105	95	100	95	95	105
Количество полученного раствора (кг/час)	110	140	130	180	170	180	220	170	230	170	160	235
Содержание влаги в целлюлозном порошке (%)	4,3	3,9	4,1	3,9	4,0	4,0	4,2	4,8	4,4	4,9	4,0	7,5
Гомогенность раствора (1~5)	2	2	2	1	1	2	1	1	1	3	2	2
Степень полимеризации (DPw) нити	1010	1030	960	990	1000	970	1040	1020	930	1020	1020	980
Прочность нити (г/д)	7,0	7,3	6,7	7,1	7,0	6,5	7,0	7,5	6,9	6,9	7,3	7,2
Относительное удлинение нити (%)	5,9	6,1	5,4	6,2	6,7	6,4	5,7	5,9	5,4	5,0	5,5	6,5

ПРИМЕРЫ 13-22

Листовую целлюлозу со средневзвешенной степенью полимеризации 850 (марка V-60, поставляемая компанией Buskeye Technologies) высушили в сушильной камере до степени влажности 6,5-10%. Используя измельчитель, оборудованный сетчатым фильтром с размером ячейки 500 мкм, получили целлюлозный порошок с размером частиц 500 мкм или менее и с содержанием влаги 3,5-7 мас.%; в колонне концентрирования с падающей пленкой и при поддерживаемой температуре, равной 85°C, получили жидкий ММО с концентрацией 87,5 мас.%. В процессе

концентрирования жидкого ММО добавили и растворили антиоксидант в количестве 0,001 масс.% по отношению к концентрированному жидкому ММО.

Жидкий ММО и целлюлозный порошок отмерили в бак для растворения, оборудованный комбинированной мешалкой для растворения при высокой вязкости, и получили раствор ММО, в котором было растворено малое количество целлюлозного порошка - от 0,01 до 2,5 мас.%. Полученный раствор ММО при помощи зубчатого насоса подали определенными порциями в месильную машину, внутри которой поддерживалась температура 50-95°C. Целлюлозный порошок отмерили при помощи устройства для точного взвешивания (дозатор K-tron) и подали в месильную машину так, что конечная концентрация целлюлозной пасты была равна 13 мас.% от всего раствора. Применили месильную машину объемом около 30 л; скорость вращения лопасти составила 20-30 об/мин. Полученную пасту принудительно транспортировали для подачи в экструдер с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении. Использованный двухшнековый экструдер имел шнек диаметром 47 мм; температура цилиндра в начальной питающей секции поддерживалась в диапазоне 50-70°C, а температура в конечной выходной секции - в диапазоне 95-105°C. Полученная паста набухла и растворилась, и ее подали в сопло посредством зубчатого насоса после прохождения через фильтр. Для оценки гомогенности раствора отобрали пробы с линии транспортировки раствора непосредственно после выхода из двухшнекового экструдера.

Раствор целлюлозы пропустили через сопло с 50 отверстиями, причем диаметр отверстия был 150 мкм, а расстояние между отверстиями - 2,5 мм. Длина воздушного слоя поддерживалась равной 60 мм, а температура и относительная влажность охлаждающего воздуха, дувшего со стороны воздушного слоя на нить, были соответственно 23°C и 55%. Скорость обдува контролировалась на уровне 7 м/с. Нить, поступившую в ванну затвердевания из воздушного слоя, промыли, высушили, обработали маслом и затем намотали. Тонину полученной в конечном итоге комплексной нити довели до денье-титра 50-100.

В примере 22 комплексная нить была получена таким же способом, как и в примерах 13-21, за исключением того, что использовалась листовая целлюлоза со средневзвешенной степенью полимеризации 700 (Buskeye Technologies).

Результаты, полученные в примерах 13-22, представлены в Табл.2.

Таблица 2										
Пример	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Концентрация целлюлозы, растворенной в растворе ММО (%)	0,1	0,1	0,5	0,5	1,2	1,2	1,2	2,0	3,0	5,0
Температура раствора ММО, подаваемого в месильную машину (°C)	75	75	67	70	63	65	65	61	55	52
Температура месильной машины (°C)	70	80	75	75	67	70	75	65	57	54
Скорость вращения месильной машины (об/мин)	30	30	30	30	20	30	25	30	30	30
Скорость вращения экструдера (об/мин)	180	180	180	230	180	250	200	150	250	250
Температура конечного цилиндра в экструдере (°C)	100	95	95	100	95	100	105	95	105	100
Количество приготовленного раствора (кг/час)	160	160	210	220	180	220	190	170	180	240
Содержание влаги в измельченной целлюлозе (%)	4,9	4,3	3,7	4,5	4,9	4,2	5,3	4,9	4,5	4,7
Гомогенность раствора (1-5)	1	2	1	1	1	1	2	2	2	1
Степень полимеризации (DPw) нити	750	730	750	700	720	690	710	760	745	630
Прочность нити (г/д)	5,3	5,7	4,9	5,4	5,5	4,8	5,3	6,1	6,3	4,5
Относительное удлинение нити (%)	7,1	7,4	7,2	6,7	6,9	7,0	6,5	6,3	6,7	8,1

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ 1-8

В отличие от примеров 1-22, в сравнительных примерах 1-5 в месильную машину подавался нагретый до высокой температуры чистый ММО, не содержащий растворенной целлюлозной массы, и смешивался там же с порошком целлюлозы; также в месильной машине происходило набухание. Полученный продукт растворили в экструдере, чтобы получить раствор целлюлозы.

В сравнительных примерах 6-8, в отличие от основных примеров, использовался только двухшнековый экструдер, а месильная машина не использовалась. Таким образом, жидкий ММО при концентрации 86,5 мас.%, температура которого поддерживалась равной 95°C, подавали в первый цилиндр, а целлюлозный порошок подавали в третий цилиндр через боковой двухшнековый дозатор. Раствор целлюлозы получили путем смешивания, набухания и растворения целлюлозы, регулируя при этом температуру двухшнекового экструдера. Остальные условия процесса приведены в Таблице 3, в сопоставлении с условиями, использовавшимися в примерах 1-22.

Таблица 3								
Сравнительный пример	1	2	3	4	5	6	7	8
DP	1200	1200	1200	1200	850	850	850	850
Концентрация целлюлозы, растворенной в растворе ММО (%)	0	0	0	0	0	0	0	0
Температура раствора ММО, подаваемого в месильную машину (°C)	95	-	-	-	95	-	-	-
Температура месильной машины (°C)	90	-	-	-	90	-	-	-
Скорость вращения смесителя (об/мин)	30	-	-	-	25	-	-	-
Скорость вращения экструдера (об/мин)	200	150	200	250	200	150	200	250
Температура конечного цилиндра в экструдере (°C)	105	95	95	95	105	100	95	105
Количество приготовленного раствора (кг/час)	105	55	65	80	120	65	70	80
Содержание влаги в целлюлозном порошке (%)	5,1	4,1	4,1	3,9	5,1	4,3	4,5	3,9
Гомогенность раствора (1~5)	3	3	2	4	3	4	2	2
Степень полимеризации (DPw) нити	1020	1050	990	900	690	740	700	680
Прочность нити (г/д)	6,3	7,1	6,9	6,5	5,5	5,7	5,4	4,9
Относительное удлинение нити (%)	5,5	5,2	4,8	4,0	6,5	7,0	6,7	6,5

Промышленная применимость

В соответствии с настоящим изобретением целлюлозу измельчают, контролируя влажность листа целлюлозной массы, и малое количество целлюлозного порошка растворяют в концентрированном жидком ММО для снижения температуры затвердевания ММО. Благодаря этому раствор ММО можно подавать в месильную машину при сравнительно низкой температуре, а целлюлозный порошок может быть легко смешан с раствором ММО и набухать в месильной машине при низких температурах. Если используется только высокотемпературный раствор ММО, может произойти быстрое набухание и растворение на поверхности целлюлозного порошка или комков порошка в процессе первоначального смешивания и набухания, вследствие чего может произойти слипание целлюлозного порошка. Кроме того, растворяется или набухает только поверхность комков порошка, тогда как растворение порошка, находящегося внутри, занимает длительное время, в связи с чем возможно получение нерастворенных компонентов. Однако согласно способу по изобретению, когда раствор ММО, содержащий малое количество целлюлозного порошка, растворяется в концентрированном жидком ММО, температура затвердевания ММО снижается, и ММО может подаваться и перемешиваться в определенных количествах при низкой температуре, что предотвращает возможно быстрое образование пленки на поверхности целлюлозного порошка или комках порошка. Далее, гомогенный раствор целлюлозы может быть получен даже при низкой температуре, а при формовании низкая температура гомогенного раствора

целлюлозы может использоваться для замедления разложения целлюлозы при высокой температуре в экструдере, что позволяет производить формованные изделия из целлюлозы, отличающиеся высокой гибкостью и прочностью.

В частности, целлюлозная масса с низким удельным весом может легко подаваться в месильную машину с большим внутренним объемом, как предложено в настоящем изобретении, и таким образом можно увеличить выход раствора и выход формованных изделий из целлюлозы. Кроме того, прямая подача концентрированного ММО при концентрации около 86,5 мас.% исключает необходимость в отдельном устройстве для выпаривания воды под пониженным давлением, что упрощает конструкцию аппарата. Помимо этого, за счет контроля размера частиц и содержания влаги в порошковой целлюлозе можно предотвратить набухание и растворение поверхностной пленки целлюлозы из-за слипания целлюлозного порошка, приводящего к образованию нерастворенных частиц целлюлозы. Соответственно укорачивается интервал замены фильтров. Кроме того, предварительно набухшая целлюлозная паста получается в смесителе и подается в двухшнековый экструдер в состоянии, имеющем минимальный объем, за счет чего в шнековом блоке внутри двухшнекового экструдера действуют меньшие напряжения. Таким образом, замена элементов обратного хода шнеков или месильных дисков может быть сведена к минимуму, и распределение времени нахождения раствора целлюлозы в экструдере можно сделать меньшим, за счет чего предотвращается разложение целлюлозы. Использование двухшнекового экструдера с высокой эффективностью усилия сдвига непосредственно после месильной машины позволяет сократить время растворения и снизить температуру растворения, и поскольку сводится к минимуму снижение исходной степени полимеризации, может быть сохранена высокая молекулярная масса. Таким образом, способом по настоящему изобретению может быть получено целлюлозное волокно с превосходными свойствами.

Формула изобретения

1. Способ получения целлюлозного волокна, содержащий следующие операции:

(А) приготовление раствора N-метилморфолин-N-оксида путем растворения малого количества целлюлозного порошка от 0,01 до 5 мас.% в концентрированном жидком N-метилморфолин-N-оксиде;

(В) подачу в месильную машину раствора N-метилморфолин-N-оксида с растворенным в нем в малом количестве целлюлозным порошком и целлюлозного порошка, перемешивание, набухание и частичное растворение целлюлозы в месильной машине без снижения давления для получения пасты, а затем подачу пасты в экструдер для получения гомогенизированного раствора целлюлозы;

(С) формование раствора целлюлозы путем экструзии сквозь фильеру, затем затвердевание сформованного раствора целлюлозы, достигающего ванны затвердевания через воздушный слой для получения комплексной нити; и

(D) промывку, сушку, обработку маслом и намотку полученной комплексной нити.

2. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором на операции (А) температуру жидкого N-метилморфолин-N-оксида, содержащего малое количество растворенной в нем целлюлозы, поддерживают в диапазоне от 50 до 95°C.

3. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором температуру месильной машины, в которую на операции (В) подают раствор N-метилморфолин-N-оксида, содержащий малое количество растворенной в нем

целлюлозы, поддерживают в диапазоне от 50 до 95°C.

4. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором готовый раствор целлюлозы, полученный растворением в экструдере на операции (B), содержит целлюлозу при концентрации от 5 до 20 мас.% от общей массы раствора.

5. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором раствор N-метилморфолин-N-оксида на операции (A) содержит влагу в количестве от 10 до 18 мас.% от общей массы раствора.

6. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором жидкий N-метилморфолин-N-оксид, содержащий малое количество растворенной в нем целлюлозы, подают в месильную машину на операции (B) при температуре от 50 до 95°C.

7. Способ получения целлюлозного волокна по п.1, в котором целлюлозный порошок на операции (A) или на операции (B) смешивают с другими полимерными материалами.