

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 290 928

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: 1995 - 2950  
(22) Přihlášeno: 01.02.1995  
(30) Právo přednosti:  
01.03.1994 AT 1994/430  
(40) Zveřejněno: 14.02.1996  
(Věstník č. 2/1996)  
(47) Uděleno: 11.09.2002  
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.11.2002  
(Věstník č. 11/2002)  
(86) PCT číslo: PCT/AT95/00021  
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/023827

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

C 08 L 1/02  
C 08 J 3/09

(73) Majitel patentu:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT, Lenzing, AT;

(72) Původce vynálezu:

Kalt Wolfram, Lenzing, AT;  
Firgo Heinrich, Vöcklabruck, AT;  
Männer Johann, Weyregg, AT;  
Mülleder Eduard, Linz, AT;  
Mangeng Bruno, Linz, AT;  
Nigsch Arnold, Vöcklabruck, AT;  
Schwenninger Franz, Lenzing, AT;  
Schrempf Christoph, BadSchallerbach, AT;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273, Praha 4,  
14021;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby celulóзовých tvarových těles**

(57) Anotace:

Způsob výroby celulóзовých tvarových těles vykazuje následující kroky: (A) Rozpouštění celulózy ve vodném roztoku terciálního aminoxidu, zejména N-methylmorfolin-N-oxidu (NMMO), aby se vytvořil tvarovatelný celulóзовý roztok; (B) tvarování roztoku celulózy a zavádění vytvarovaného roztoku celulózy do vodné srážecí lázně, ve které se celulóza sráží, čímž se vytvářejí tvarová tělesa a použitá srážecí lázeň; (C) regenerace použité srážecí lázně, čímž se vytváří regenerovaný vodný roztok aminoxidu, který se v kroku (A) použije znovu pro rozpouštění celulózy, přičemž se v kroku (A) použije regenerovaný vodný roztok aminoxidu, který má hodnotu pH v rozsahu, jehož horní a jehož spodní hranice, v závislosti na koncentraci terciálního aminoxidu jsou definovány rovnicí  $\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f$ , přičemž A je koncentrace terciálního aminoxidu ve vodném roztoku, vyjádřená v % hmotnostních vodného roztoku a splňuje podmínku  $40 \% \leq A \leq 86 \%$ , přednostně  $70 \% \leq A \leq 80 \%$  a f pro horní hranici má hodnotu 1,00 a pro spodní hranici -1,80, přednostně 1,00.

CZ 290928 B6

## Způsob výroby celulóзовých tvarových těles

### Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby celulóзовých tvarových těles a regenerovaného vodného roztoku aminoxidu, který se používá při výrobě tvarovatelného roztoku celulóзы.

### 10 Dosavadní stav techniky

Již několik desetiletí se hledají postupy výroby celulóзовých tvarových těles, které by nahradily dnes ve velkém měřítku používaný viskóзовý způsob. Přitom vykristalizovala nejen pro svůj příznivější vliv na životní prostředí zajímavá alternativa, rozpouštět celulóзу bez derivatizace  
15 v organickém rozpouštědle a extrudovat z tohoto roztoku tvarová tělesa, například vlákna nebo fólie. Extrudovaná vlákna takového druhu získala od BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) druhový název Lycocell. BISFA považuje organické rozpouštědlo za směs organické chemikálie a vody. Prokázalo se, že se pro výroby celulóзовých tvarových těles jako organické rozpouštědlo velmi dobře hodí směs terciárního aminoxidu  
20 a vody. Jako aminoxid se především používá N-methylmorfolin-N-oxid /NMMO/. Jiné aminoxidy jsou například popsány ve spise EP-A-O 533 070: Způsob výroby tvarovatelných roztoků celulóзы je například znám ze spisu EP-A-O 365 419.

Celulóза se vysráží z roztoku celulóзы ve srážecí lázni. Přitom se obohacuje srážecí lázeň aminoxidem. Pro hospodárnost způsobu je rozhodující, aby se aminoxid získal téměř úplně zpět a mohl se znovu použít. Způsob s použitím aminoxidu má proto tyto následující tři hlavní kroky:

30 /A/ Rozpouštění celulóзы ve vodném roztoku terciárního aminoxidu, zejména N-methylmorfolin-N-oxidu /NMMO/ pro získání tvarovatelného roztoku celulóзы,

/B/ tvarování celulóзовého roztoku a zavádění vytvarovaného roztoku celulóзы do vodné srážecí lázně, ve které se celulóза srazí, čímž vznikají tvarové těleso a použitá srážecí lázeň,

35 /C/ regenerace, tj. čištění a koncentrace použité srážecí lázně, čímž se vytváří regenerovaný vodný roztok aminoxidu, který se podle kroku /A/ znovu použije pro rozpouštění celulóзы.

40 Pod pojmy „regenerace“ se rozumí opatření, která slouží pro přípravu srážecí lázně z vodného roztoku aminoxidu, který se v kroku /A/ může znovu použít. Taková opatření jsou například čištění, použití iontoměníčů, koncentrace atd.

Ve srážecí lázni se neobohacuje pouze aminoxid, ale také odbourané produkty celulóзы a aminoxidu. Tyto mohou být silně zbarvené a pokud se neodstraní ze srážecí lázně, mohou být příčinou snížení kvality vyrobených tvarových těles. Navíc se mohou ve srážecí lázni také obohacovat stopy kovů, které snižují bezpečnost provozu.

45 Pro odstranění těchto odbouraných produktů je z literatury známo několik návrhů:

Spis DD-A 254 199 popisuje způsob čištění vodných roztoků NMMO, podle kterého prochází roztok měničem aniontů, přičemž v prvním stupni měnič aniontů obsahuje pryskyřičný měnič iontů styren/divinylbenzol-kopolymeru osazený terciárními aminoskupinami typu  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$   
50 a druhý stupeň obsahuje jako funkční skupiny kvartérní skupiny amonia typu  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ .

Popis uvádí, že čištěný roztok NMMO je na začátku čištění tmavý, po prvním stupni hnědý až žlutý a po druhém stupni světle žlutý až čirý.

55

Nevýhodou způsobu je, že takto ošetřené roztoky mají vysokou hodnotu pH, následkem které v dalším průběhu vznikají zvýšené náklady na čištění. K tomu přistupuje, že u tohoto již známého způsobu se neodstraňují z roztoku alkalické kationty a skupiny alkalických kationtů zemin, jakož i částečně zásadité odbourané produkty (morfolin, N-methylmorfolin a jiné sloučeniny). Ionty kovu, případně alkalické ionty a ionty alkalických kovů zemin vytvářejí nežádoucí usazeniny a škráloupy, i nerozpustné rušící látky v roztoku a způsobují snížení provozní bezpečnosti. Je sice možné, odstranit tyto látky přidáním srážecího prostředku a následující filtrací nebo jinými separačními prostředky, avšak tyto procesy vyžadují další chemikálie, případně další technické vybavení.

Ve spise EP-A-O 427 701 je popsán způsob čištění vodných roztoků aminoxidů, podle kterého se provádí čištění v jednostupňovém procesu s měničem aniontů, který má jako funkční skupinu výlučně kvartérní skupiny tetraalkylamonia vzorců  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$  nebo  $-\text{CH}_2\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})]\text{X}^-$ , přičemž  $\text{X}^-$  je aniontem anorganické nebo organické kyseliny, načež se následně měnič aniontů regeneruje vhodným kyselým roztokem. Anion  $\text{X}^-$  pochází přednostně z těkavé kyseliny, zejména kyseliny uhličitě, mravenčí nebo octové. Tyto kyseliny se rovněž navrhuje pro regeneraci měniče aniontů.

V mezinárodní patentové přihlášce WO 93/11287 se navrhuje provádět regeneraci měniče aniontů vodným roztokem silné anorganické kyseliny a následně louhem sodným. Navrhuje se, aby se roztok před, nebo přednostně po průchodu měničem aniontů vedl měničem kationtů. Uvádí se, že při použití silně zásaditého měniče aniontů je zbarvení pryskyřičného měniče iontů převáděním roztoku určeného k čištění tak silné, že pouhá regenerace louhem sodným nedostačuje, aby se pryskyřice opět odbarvila. Aby se udržela kapacita pryskyřice, musí se navíc ošetřit silnou anorganickou kyselinou.

Způsob popsany ve spise WO 93/11287 vyžaduje zvýšenou potřebu chemikálií a vynucuje si použití silně dráždicích látek, například kyseliny solné. Navíc vyplývá z příkladu 5 spisu WO 93/11287, že i při použití tohoto způsobu klesla odbarvovací kapacita měniče aniontů po deseti průtocích na téměř polovinu původní hodnoty.

Nevýhodou způsobu aminoxidového v porovnání se způsobem viskózním je nízká termická stabilita aminoxidů a zejména roztoků celulózy. To znamená, že v roztocích celulózy při zvýšených teplotách zpracování (asi 110 až 120 °C) mohou vznikat nekontrolovatelné, silně exotermické rozkladné procesy, které za vývinu plynů mohou vyvolat prudké vzněty nebo exploze, které mohou končit požáry.

O nízké termické stabilitě roztoku celulózy je z literatury málo známo. Na tento fenomén poukázal poprvé Buijtenhuijs a kol. v roce 1986. Zejména při přítomnosti kovových iontů mohou v určitých případech probíhat rozkladné reakce ve spřádací hmotě. Kovové ionty se však vzhledem ke kovovým součástkám zařízení nedají nikdy vyloučit.

Tomuto průběhu nelze zabránit ani propylesterem kyseliny gallové, používaným dnes často jako stabilizátor (GPE) (Buijtenhuijs a kol. v roce 1986). Naopak: jak prokázalo zkoumání, zvyšují dokonce GPE, ale také jiné aromatické hydroxidové sloučeniny s dobrými komplexotvornými vlastnostmi, při zvláštních předpokladech, za přítomnosti kovů, termickou nestabilitu roztoku celulózy a NMMO; to znamená, že GPE může (spolu)iniciovat nebezpečný průběh případně explozi. To je popsáno v rakouské patentové přihlášce A 1857/93, která byla zveřejněna 15. října 1994.

Z patentového spisu US 4 324 593 je znám způsob výroby tvarovatelného roztoku, který obsahuje celulózu rozpuštěnou v rozpouštědle. Rozpouštědlo obsahuje terciární aminoxid a sloučeninu, která zvyšuje rychlost rozpouštění celulózy. Jako takové sloučeniny se uvádějí zejména primární, sekundární, terciární aminy, vodný amoniak a hydroxid alkalického kovu, z nichž se upřednostňují terciární aminy. Autoři patentu se domnívají, že zrychlující působení těchto sloučenin se

dají zdůvodnit tím, že zvyšují pH roztoku. Důkaz o správnosti této domněnky se však nepředpokládá a rovněž se neuvádí, jakou hodnotu pH by roztok měl mít. Pouze v nároku 27 spisu US 4 324 593 je zcela všeobecně uvedeno, že by urychlující sloučenina měla mít pH alespoň 7 a v příkladech XIV a XV se nastavuje pH směsi tvořené pevným terciárním aminoxidem, celulózu a vodou s hydroxidem sodným případně vodným amoniakem na hodnotu 14 případně 12,3.

Ve spise US 4 324 593 se navrhuje přidat rozpouštědlo urychlující sloučeniny v takovém množství, aby tvořilo 20 % hmotnostních hotového roztoku, přičemž má být množství v jednotlivém případě závislé na použitém aminoxidu.

Pro zamezení odbourávání NMMO a celulózy je známo ze spisu DD-A-O 218 104, že se přidává do aminoxidu jedna nebo více zásaditých látek v množství mezi 0,1 a 10 % Mol vztaženo na roztok celulózy. Jako zásadité látky se doporučují hydroxidy alkalického kovu, například NaOH, zásadité reagující soli, například  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a organické dusíkaté zásady.

### Podstata vynálezu

Předložený vynález si stanoví cíl, dále rozvinout aminoxidový způsob tak, aby bylo jednoduše možné zvýšit termickou stabilitu roztoku celulózy a dosáhnou co nejmenší odbourání celulózy. Cílem vynálezu je zvláště odstranit z procesu výše uvedené znečištění a produkty odbourávání, které se obohacují ve srážecí lázni.

Způsob výroby celulóзовých tvarových těles vykazuje následující kroky:

/A/ Rozpuštění celulózy ve vodném roztoku terciárního aminoxidu, zejména N-methyl-morfolin-N-oxidu, aby se vytvořil tvarovatelný roztok celulózy,

/B/ tvarování roztoku celulózy a zavádění vytvarovaného roztoku celulózy do vodní srážecí lázně, ve které se celulóza sráží, čímž vznikají tvarové těleso a použitá srážecí lázeň,

/C/ regenerace použité srážecí lázně, přičemž vzniká regenerovaný vodný roztok aminoxidu, který se v kroku /A/ použije opět pro rozpuštění celulózy, podle vynálezu, jehož podstatou je, že se použije v kroku /A/ regenerovaný vodný roztok aminoxidu s hodnotou pH, jejíž horní a jejíž spodní hodnota je definována v závislosti na koncentraci terciárního aminoxidu rovnicí

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f$$

přičemž A vyjadřuje koncentraci terciárního aminoxidu ve vodném roztoku, vyjádřenou v % hmotnostních vodného roztoku a splňuje podmínku

$$\begin{array}{l} 40 \% \leq A \leq 86 \% \\ \text{přednostně} \quad 70 \% \leq A \leq 80 \% \end{array}$$

přičemž f má pro horní hranici hodnotu 1,00 a pro spodní hranici hodnotu -1,80, přednostně -1,00.

Vynález spočívá na poznání, že stabilita roztoku celulózy je do značné míry závislá na tom, jakou pH má pro přípravu suspenze použitý, regenerovaný vodný roztok aminoxidu. Ve smyslu předložené přihlášky vynálezu se považuje roztok celulózy jako stabilnější, když jeho stabilita určená pomocí DSC (Differential Scanning Calorimetry) je co nejvyšší a současně se odbourá co nejméně celulózy, což se projeví ve vysokém stupni polymerizace celulózy a ve vysoké viskozitě roztoku celulózy.

Vynález rovněž prokázal, že se termická stabilita roztoků celulózy skokem zlepšuje, použije-li se pro její výrobu vodný roztok aminoxidu, jehož pH je 10,5 nebo větší. Termodynamicky nejstabilnější jsou roztoky celulózy, které se zhotovují z vodného roztoku aminoxidu, jehož pH leží v rozsahu od 11,5 do 12,5, přičemž je při pH 12,0 dána maximální termická stabilita.

5

Vynález dále spočívá na poznatku, že od hodnoty pH minimálně 10,5 klesá stupeň polymerace celulózy výrazně méně, což znamená, že se celulóza méně odbourává. Maximum tohoto výhodného působení leží rovněž v rozsahu pH od 11,5 až 12,5, což znamená, že nejvyšší termická stabilita roztoku celulózy a nejvyšší stabilita celulózy proti odbourávání se dosahuje ve shodném rozsahu pH, a proto se shodují. Rovněž měření viskozity, prováděná u roztoku celulózy ukázala, že celulóza se zřejmě odbourává nejméně, má-li použitý roztok aminoxidu hodnotu pH minimálně 10,5. Pod 10,5 viskozita silně klesá.

10

Způsob podle vynálezu se podle výše uvedeného přednostně provádí tak, že regenerovaný vodný roztok aminoxidu použitý v kroku /A/ má hodnotu pH v rozsahu 10,5 až 13,5, přednostněji v rozsahu 11,5 a 13,5 a nejpřednostněji v rozsahu od 11,5 do 12,5.

15

Hodnota pH regenerovaného roztoku aminoxidu se může nastavit jednoduše tím, že se použitá srážecí lázeň kontaktuje s alkalickým měničem aniontů a případně návazně s kyselým měničem kationtů.

20

Dále se prokázalo jako výhodné, nastavit hodnotu pH regenerovaného vodného roztoku aminoxidu tím, že se použitá srážecí lázeň kontaktuje s adsorpční pryskyřicí modifikovanou alkalickými skupinami, návazně s alkalickým měničem aniontů a alespoň částečně s kyselým měničem kationtů.

25

S modifikovanou adsorpční pryskyřicí, případně s měniči iontů, se může kontaktovat veškerá srážecí lázeň nebo pouze její část, což je přirozeně závislé na rozsahu zbarvení, obsahu kationtů a aniontů a požadovaném konečném pH regenerovaného roztoku. Prokázalo se, že se použitím adsorpčních pryskyřic a měničů iontů může jednoduše nastavovat nejen hodnota pH roztoku NMMO, ale že se mohou rovněž zvláště účinně odstraňovat ve srážecí lázni obohacené odbourané produkty, které způsobují zbarvení. Přídavně je u provedení s adsorpční pryskyřicí zaručeno, že je možná regenerace následujícího měniče aniontů v podstatě bez přídavných chemikálií, například silně dráždivých kyselin. Adsorpční pryskyřice použitá podle vynálezu se liší od slabě zásaditého měniče aniontů, použitého podle DD-A-254 199 v prvním stupni tím, že se nejedná ve vlastním smyslu o slabě zásaditý měnič aniontů, ale o pryskyřici, jejímž úkolem není výměna, ale adsorpce látek. Adsorpční pryskyřice má z tohoto důvodu také zvláštní makroporézní strukturu pórů. Přídavně se pryskyřice modifikuje slabě zásaditými skupinami, a to v menším rozsahu než je u měniče aniontů obvyklé.

30

35

40

Prokázalo se, že použitím takto modifikované adsorpční pryskyřice pro regeneraci srážecí lázně se dosahuje nejen efektivnější odstraňování zbarvených látek z roztoku, ale že se dosahuje zřetelně lepší schopnosti regenerace pryskyřice než je ta, kterou dosahují v literatuře popsané měniče aniontů. Dále se ukázalo, že při použití adsorpční pryskyřice nedochází k ireverzibilním zbarvením navazujícího měniče aniontů a že se proto nevyskytuje podstatná ztráta kapacity v měniči aniontů, která přesahuje údaje výrobce. To umožňuje dostatečnou regeneraci měniče aniontů alkalickým louhem, například louhem sodným. Přídavně používání silných kyselin se proto může vyloučit. Dále upřednostněné provedení způsobu podle vynálezu proto používá měnič iontů, který se regeneruje výlučně alkalickým louhem a/nebo těkavými organickými kyselinami.

45

50

Zařazení měniče kationtů za měnič aniontů se může jednoduše a bez přídavných chemických nebo mechanických pomocných prostředků docílit, že se kompenzuje na základě kontaktu s měničem aniontů vzniklý a hodnotu pH silně zvyšující přebytek hydroxidu. Přídavně se z roztoku odstraňují kationty.

55

Přednostně má zásaditými skupinami modifikovaná adsorpční pryskyřice terciární aminoskupiny jako funkční skupiny. Terciární aminoskupiny jako například skupiny typu  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{R})_2$ , přičemž R je alkyl, hydroxyalkyl atd., jsou známé jako slabě alkalické skupiny způsobující výměnu iontů a zesilující, v kombinaci s adsorpčním působením adsorpční pryskyřice, odbarvovací působení.

5

Dále má měnič aniontů přednostně jako funkční skupiny kvartérní skupiny amonia. Tyto skupiny například typu  $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  nebo  $-\text{CH}_2\text{N}^+[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})]$  jsou známé jako silně zásadité funkční skupiny způsobující výměnu iontů a splňují ve způsobu podle vynálezu zvláště efektivně úlohu odstraňování rušivých aniontů z roztoku.

10

Měnič kationtů má jako funkční skupinu přednostně skupiny sulfonové kyseliny. Skupiny sulfonové kyseliny jsou v měničích kationtů známé.

Stabilita roztoku celulózy se může dále přidavně zvýšit tím, že se před nebo po regeneraci srážecí lázně přidává mimo alkalické látky antioxidačně působící látka, čili antioxidant.

15

Pod pojmem antioxidant se rozumí všechny látky a směsi látek, které působí proti oxidativnímu a radikálovému odbourání celulózy. Rovněž lapače radikálů a redukční prostředky spadají přirozeně pod tento pojem. Takovými látkami jsou například ze spisu DE-A-20 00 082 známé fenoly, oxykarbonové kyseliny, trioxybenzoly atd. Upřednostněné antioxidanty jsou taniny a ty látky, které jsou uvedené v EP-B-O 047 929, tj. glycerinaldehyd a/nebo jedna nebo více organických sloučenin, které mají nejméně čtyři atomy uhlíku a nejméně dvě sdružené dvojně vazby a nejméně dvě hydroxylové skupiny a/nebo aminoskupiny s minimálně jedním atomem vodíku. Zvláště upřednostněné jsou pyrokatechin, pyrogallol, kyselina gallová, methylester, ethylester, propylester a isopropylester kyseliny gallové. Také hydrochinon a anthrachinon případně sloučeniny s analogickou strukturou a deriváty se mohou používat jako antioxidant.

20

25

Vynález se rovněž týká regenerovaného vodného roztoku terciárního aminoroztoky, zejména NMMO, podle kroku /C/ uvedeného způsobu, pro výrobu tvarovatelného roztoku celulózy s hodnotou pH v rozsahu, jehož horní a jehož spodní hranice je definována v závislosti na koncentraci terciárním aminoroztokem rovnici

30

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f$$

přičemž A udává koncentraci terciárního aminoroztoky ve vodném roztoku vyjádřenou v % hmotnostních vodného roztoku a splňuje podmínku

35

$$\begin{array}{l} 40 \% \leq A \leq 86 \% \\ \text{přednostně} \quad 70 \% \leq A \leq 80 \% \end{array}$$

přičemž f má pro horní hranici hodnotu 1,00 a pro spodní hranici -1,80, přednostně -1,00.

40

Podle vynálezu má regenerovaný roztok aminoroztoky přednostně hodnotu pH v rozsahu 10,5 až 13,5, zejména v rozsahu 11,5 až 13,5 a zejména přednostně v rozsahu od 11,5 až 12,5.

#### 45 Přehled obrázků na výkrese

Vynález bude blíže osvětlen pomocí výkresu, kde na obr. 1 je znázorněn průběh DSC zvláknovacích hmot nepodrobených /křivka a/ a podrobených /křivka b/ termickému ošetření a na obr. 2 je znázorněno srovnání stupně polymerizace /DP/ rozpuštěné celulózy s hodnotou pH roztoku NMMO /křivka a zvláknovací hmoty nepodrobené, křivka b podrobené termickému ošetření/.

50

Příklady provedení vynálezu

5 Vynález bude následujícími příklady ještě blíže vysvětlen, přičemž se jako roztok celulózy používají vždy hnětadlově zvlákněné hmoty, pro jejichž výrobu se používají vodné roztoky NMMO s hodnotami pH v rozsahu 9,5 až 13,5. Veškeré procentní údaje se vztahují na hmotnost.

Měření hodnot pH se provádí výlučně elektrodou pH ve tvaru tyčovitého měrného článku /Metrohm 6. 0210. 100/ při 50 °C s dobou nastavení 90 sekund.

10

/1/ Výroba hnětadlově zvlákněvané hmoty

Hnětadlově zvlákněvané hmoty se zhotovují podle následujícího všeobecného způsobu:

15 Do 250 ml kádinky se navázily propylester kyseliny gallové a hydroxylamin jako stabilizátory v množství, která odpovídala 0,03 % hmotn. případně 0,05 % hmotn. vsazené buničiny. Pak bylo přidáváno 221 g vodného roztoku 72,46 % NMMO s rozsahem pH od 9,5 do 13,5 (hodnota pH byla nastavena NaOH a/nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mísení probíhalo po dobu 5 minut při teplotě místnosti a následně byl roztok předán do laboratorního hnětadla.

20

Kádinka byla vysušena 25,5 g vláknitou mletou buničinou sušenou vzduchem /ca. 94 % hmotn./ a pak byla buničina rovněž vsazena do hnětadla.

25 Směs byla suspendována 15 minut při teplotě místnosti a 25 kPa (250 mbar) a následně ohřívána (nastavení termostatu na 130 °C). Při cca 90 °C se oddestilovala první kapka vody, což označuje vlastní začátek rozpouštění. Pět minut později se podtlak v odpovídajících časových intervalech zvětšoval o 2,5 kPa (25 mbar) až na 5 kPa (50 mbar). Konec procesu rozpouštění byl dosažen po přibližně jedné hodině.

30 Po tomto obecném způsobu bylo zhotoveno 7 zvlákněvacích hmot ze sedmi vodných roztoků NMMO, přičemž měly jednotlivé roztoky NMMO následující hodnoty pH: 9,5, 10,5, 11,0, 11,5, 12,0, 12,5, a 13,5.

/2/ Termická stabilita zvlákněvacích hmot

35

Termická stabilita zvlákněvacích hmot byla určena jak pro čerstvě zhotovené zvlákněvací hmoty, které byly předtím ohřívány po dobu 20 hodin na teplotu 110 °C.

40 Zkoumání termické stability byla prováděna podle Buijtenhuijs a kol. /The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-methylmorpholin-N-Oxide (NMM) v „Das Papier“, ročník 40, sešit 12, strany 615–619, 1986/ pomocí techniky DSC /differential scanning calorimetry, přístroj Mettler Druck DSC Thermosystem 4 000/, přičemž byl použit způsob, popsáný v rakouské přihlášce patentu a 1857/93.

45 Konfigurace Druck DSC: pro ovládání a vyhodnocení: TA procesor TC 11; vyhodnocení software: TA 72 AT.2; měření: měrný článek Druck ODK DSC 27 HP; použitá tiskárna: Epson FX 850.

Podmínky pokusu

50

Zkoumaná zvlákněvací hmota (5,8 mg ± 0,3 mg) se naváže v tuhém vychlazeném stavu do vícenásobně děrovaného hliníkového kelímku (otevřený systém) a následně se kontaktuje povrchově těsně s homogenickou směsí z devíti váhových podílů Fe 203 (výrobce Aldrich, číslo druhu 3924) a jednoho hmotnostního podílu kovové mědi (výrobce Merck, číslo druhu 2715) v poměru 2:1 (2 díly zvlákněvací hmoty : 1 dílu směsi).

55

5 Pro provádění měření DSC byla měřicí komora po vložení hliníkového kelímku naplněna dusíkem pod tlakem 2 MPa (20 bar). Pak byla rychlostí 10 °C/min zahřata na teplotu 112 °C (výchozí teplota 40 °C). Pak byla návazně zkouška po dobu maximálně 120 min držena na teplotě 112 °C a během této doby byla snímána křivka DSC. Obě části programu, ohřev na 112 °C a dodržování této teploty, byly vloženy do paměti procesoru přístroje DSC a tímto pak spojovány za stále stejných podmínek.

10 Jako bod zahájení reakce byl určen v křivce DSC čas, který udává první narůstání do exotermní oblasti. Jako „Onset“ byl stanoven čas, při kterém rezultující přímkou extrapolace základní čáry před jevem protíná tangentu křivky způsobené jevem.

15 Následující tabulka 1 srovnává hodnoty pH roztoku NMMO použitého při zhotovování hnětadlově zvlákněné hmoty s právě platícími příslušnými body iniciace /IP, v minutách/ a body Onset /OP, v minutách/, přičemž se IP (th) vztahují na hodnoty zvláknovacích hmot, které byly před zkoumáním podrobeny výše uvedenému termickému ošetření.

20 Tabulka 1

hodnota pH	IP	OP	IP (th)	OP (th)
9,5	7	11	0	0
10,5	16	19	0	0
11,0	41	61	20	31
11,5	56	72	29	38
12,0	57	77	38	50
12,5	60	77	30	41
13,5	60	80	26	36

25 Obrázek 1 ukazuje nalezenou závislost graficky, přičemž je jako abscisa nanesena hodnota pH použitého roztoku NMMO a jako ordináta Onsetový bod (v minutách). Křivka „a“ ukazuje průběh DSC zvláknovacích hmot, které nebyly podrobeny termickému předběžnému ošetření a křivka „b“ ukazuje průběh DSC termicky předběžně ošetřených zvláknovacích hmot. Z hodnot v tabulce zapsaných, případně z obrázku 1 lze určit, že od hodnoty pH 10,5 použitého roztoku NMMO skokem narůstá termická stabilita získané zvláknovací hmoty a že při pH 11,5, zejména u termicky předběžně ošetřených zvláknovacích hmot stabilita znovu narůstá. Největší stabilita se jeví přibližně u pH 12,0.

30 /3/ Stupeň polymerizace (DP) celulózy

35 Následující tabulka 2 srovnává stupeň polymerizace rozpuštěné celulózy před a po tepelném ošetření hnětadlově zvláknované hmoty (20 hodin při 110 °C) s hodnotou pH roztoku NMMO, použitého při zhotovení hnětadlově zvlákněné hmoty.

Tabulka 2

hodnota pH	DP	DP (th)
9,5	580	450
10,5	590	450
11,0	600	480
11,5	590	520
12,0	600	540
12,5	600	500
13,5	590	490

V tabulce 2 uvedené hodnoty jsou graficky znázorněné na obrázku 2, přičemž křivka „a“ ukazuje DP celulózy v čerstvě zhotovených zvláknovacích hmotách a křivka „b“ ukazuje DP celulózy ve zvláknovacích hmotách, které byly podrobeny termickému ošetření. U křivky „a“ lze poznat, že stupeň polymerizace celulózy v čerstvých zvláknovacích hmotách prakticky nesouvisí s hodnotou pH použitého NMMO. Po termickém ošetření /křivka „b“/ se však ukazuje, že stupeň polymerizace klesá méně, leží-li pH použitého roztoku NMMO mezi 10,5 a 13,5, přičemž nejmenší snížení lze pozorovat opět při pH 12,0.

10 /4/ Použití adsorpční pryskyřice a měniče iontů pro nastavení hodnoty pH a při čištění

NMMO obsahující vodná kapalina, která se skládala z použité srážecí lázně a jiných procesních vod způsobu NMMO a obsahovala přibližně 15 % NMMO, byla nejdříve vedena přes adsorpční pryskyřici typu XUS 40285.00 (DOWEX), která byla modifikována terciárními aminskupinami jako funkčními skupinami. Tato adsorpční pryskyřice byla cyklicky regenerována zředěným louhem sodným a vodou neutrálně vymývána.

Adsorpční pryskyřici vedená kapalina byla následně vedena měničem aniontů typu LEWATT MP 500 (BAYER). Tento měnič aniontů obsahuje kvartérní skupiny amonia jako funkční skupiny. Měníč aniontů byl regenerován zředěným louhem sodným a vymýván neutrálně vodou. Ukázalo se, že i po více cyklech se nevyskytlo snížení kapacity měniče aniontů, překračující údaje výrobce.

Následně byla část roztoku vedena měničem kationtů typu LEWATIT SM (BAYER), který jako funkční skupiny obsahoval skupiny sulfonové. Po tomto ošetření se tato část spojila se zbývajícím částí roztoku, která neprošla měničem kationtů. Po zvýšení koncentrace na obsah NMMO 72 %, měl regenerovaný roztok NMMO hodnotu pH přibližně 12,0. V tomto roztoku NMMO nebylo již prakticky možné prokázat rušivé látky, případně byly přítomné v množstvích, která nejsou rušivá.

## PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob výroby celulóзовých tvarových těles, obsahující následující kroky:

/A/ Rozpouštění celulózy ve vodném roztoku terciárního aminosidu, zejména N-methyl-morfolin-N-oxidu (NMMO), aby se vytvořil tvarovatelný roztok celulózy,

40 /B/ formování roztoku celulózy a zavádění zformovaného roztoku celulózy do vodné srážecí lázně ve které se celulóza sráží, čímž se vytvářejí tvarové těleso – a použitá srážecí lázeň,

45 /C/ regenerace použité srážecí lázně, přičemž se vytvoří regenerovaný vodný roztok aminosidu, který se v kroku /A/ použije opět pro rozpouštění celulózy, vyznačující se tím, že se v kroku /A/ použije regenerovaný vodný roztok aminosidu, který má hodnotu pH v rozsahu, jehož horní hranice a jehož spodní hranice, v závislosti na koncentraci terciárního aminosidu, je definována rovnicí:

$$50 \quad \text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f;$$

přičemž A označuje koncentraci terciárního aminosidu ve vodném roztoku vyjádřenou v % hmotnostních vodného roztoku a splňuje podmínku:

$$40 \% \leq A \leq 86 \%;$$

přednostně  $70 \% \leq A \leq 80 \%;$

příčemž  $f$  má pro horní hranici hodnotu 1,00 a pro spodní hranici hodnotu -1,80, přednostně -1,00.

5

2. Způsob výroby celulóзовých tvarových těles, obsahující následující kroky:

/A/ Rozpouštění celulózy ve vodném roztoku terciárního aminosidu, zejména v N-methyl-morfolin-N-oxidu (NMMO), aby se vytvořil tvarovatelný roztok celulózy,

10

/B/ formování roztoku celulózy a zavádění zformovaného roztoku celulózy do vodné srážecí lázně ve které se sráží celulóza, čímž se vytvářejí tvarové těleso a použitá srážecí lázeň,

15

/C/ regenerace použité srážecí lázně, čímž se vytvoří regenerovaný vodný roztok aminosidu, který se v kroku /A/ použije opět pro rozpouštění celulózy, **vyznačující se tím**, že se v kroku /A/ použije regenerovaný vodný roztok aminosidu, který má hodnotu pH v rozsahu mezi 10,5 a 13,5.

20

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že regenerovaný vodný roztok aminosidu, který se použije v kroku /A/, má hodnotu pH v rozmezí od 10,5 do 13,5.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že regenerovaný roztok aminosidu, který se použije v kroku /A/, má hodnotu pH v rozmezí od 11,5 do 13,5.

25

5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že regenerovaný roztok aminosidu, který se použije v kroku /A/, má hodnotu pH v rozmezí od 11,5 do 12,5.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se hodnota pH vodného roztoku aminosidu nastavuje tím, že se před nebo po regeneraci použité srážecí lázně přidává látka ovlivňující hodnotu pH.

30

7. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se hodnota pH regenerovaného vodného roztoku aminosidu nastavuje tak, že se použitá srážecí lázeň kontaktuje s alkalickým měničem aniontů, který vnáší do srážecí lázně alkalickou látku, a případně návazně s kyselým měničem kationtů.

35

8. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že hodnota pH regenerovaného vodného roztoku aminosidu se nastavuje tím, že se použitá srážecí lázeň kontaktuje s adsorpční pryskyřičí modifikovanou alkalickými skupinami, návazně s alkalickým měničem aniontů, který přináší do srážecí lázně alkalickou látku, a alespoň částečně s kyselým měničem kationtů.

40

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že se použije měnič aniontů, který se regeneruje výlučně alkalickým louhem a/nebo těkavými organickými kyselinami.

45

10. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že se před, během nebo po regeneraci srážecí lázně přidává antioxidantivně působící látka.

11. Regenerovaný koncentrovaný vodný roztok terciárního aminosidu, zejména NMMO, podle kroku /C/ nároku 1, pro vytváření tvarovatelného roztoku celulózy s hodnotou pH v rozmezí, jehož horní a jehož spodní hranice je, v závislosti na koncentraci terciárním aminosidem, definována rovnicí:

50

$$\text{pH} = -0,0015 \times A^2 + 0,2816 \times A + f;$$

příčemž A označuje koncentraci terciárního aminoroxidu ve vodném roztoku, vyjádřenou v % hmotnostních vodného roztoku a splňuje podmínku:

$$\begin{array}{l} \text{přednostně} \quad 40 \% \leq A \leq 86 \% \\ \quad \quad \quad \quad 70 \% \leq A \leq 80 \% \end{array}$$

5

příčemž f má pro horní hranici hodnotu 1,00 a pro spodní hranici hodnotu -1,80, přednostně -1,00.

12. Regenerovaný koncentrovaný vodný roztok terciárního aminoroxidu, podle kroku /C/ nároku 1, zejména NMMO, pro vytváření tvarovatelného roztoku celulózy s hodnotou pH v rozmezí od 10,5 do 13,5.

13. Regenerovaný koncentrovaný vodný roztok terciárního aminoroxidu, podle nároku 11 nebo 12, že má hodnotu pH v rozmezí od 11,5 do 13,5.

15

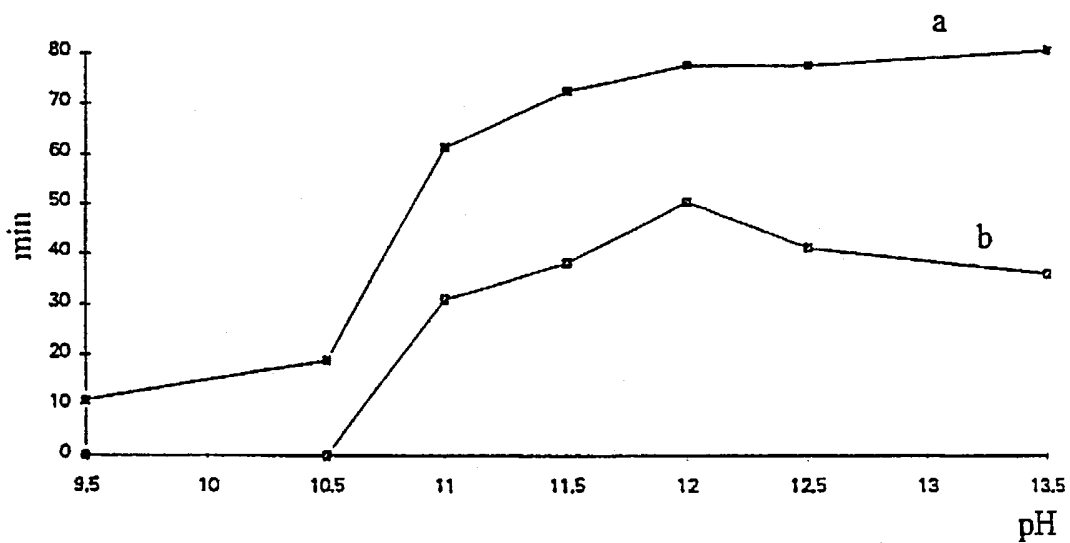
14. Regenerovaný koncentrovaný vodný roztok terciárního aminoroxidu, podle nároku 11 nebo 12, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má hodnotu pH v rozmezí od 11,5 do 12,5.

15. Regenerovaný vodný roztok podle nároků 11 až 14, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje antioxidantivně působící látku.

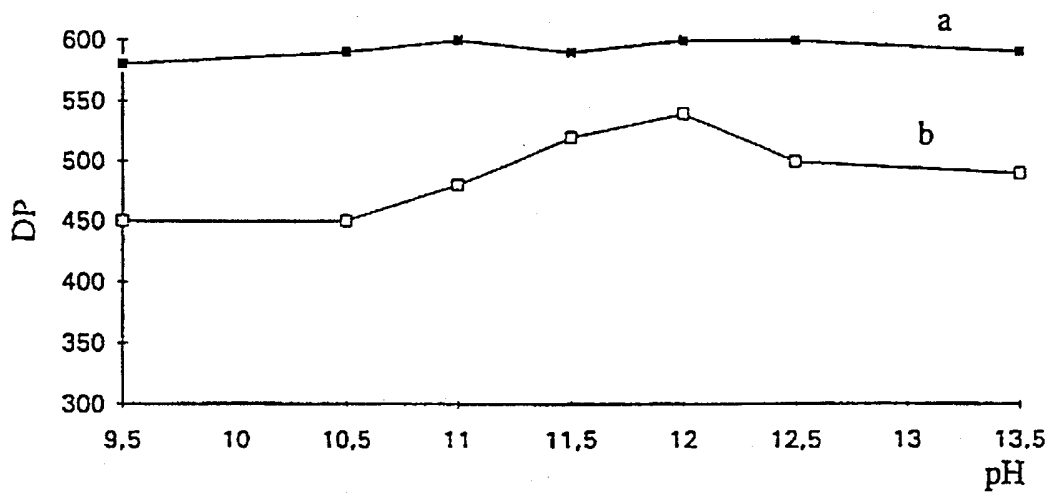
20

25

1 výkres



obr. 1



obr. 2

Konec dokumentu