



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66624

C (45) Patentti myönnetty 18 11 1984
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 B 15/06

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökan 834029

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 02.11.83

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 02.11.83

(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig

(44) Nähtävölkäpönen ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad 31.07.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuolkaus — Begärd prioritet

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo 15, Suomi-Finland(FI)

(72) Johan-Fredrik Selin, Helsinki, Jouko Huttunen, Porvoo,
Olli Turunen, Porvoo, Jan Fors, Porvoo, Vidar Eklund, Porvoo,
Kurt Ekman, Porvoo, Suomi-Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Menetelmä selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi
- Förfarande för framställning av cellulosakarbamatfibrer eller
-filmer

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi. Menetelmässä selluloosa ja urea saatetaan reagoimaan korotetussa lämpötilassa selluloosakarbamaatin valmistamiseksi. Selluloosakarbamaatti liuotetaan alkaliseen liuokseen kehruliuoksen muodostamiseksi ja kehruliuos kehrätään suuttimien avulla happamaan saostusliuokseen kuitujen tai -kalvojen aikaansaamiseksi. Selluloosakarbamaattiin kohdistetaan ennen liuottamista alkaliin 0,05-10 Mrad:in säteilyannos. Tämän jälkeen karbamaatti liuotetaan alkaliin ja tarvittaessa jälkikäsittellään lievässä säteilytyksen avulla. Selluloosakarbamaatti on säteilytyksen aikana irtokuidun tai rainan muodossa.

(57) Sammandrag

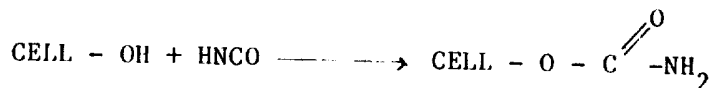
Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av cellulosakarbamatfibrer eller -filmer. Vid förfarandet bringas cellulosa och urea att reagera vid förhöjd temperatur för framställning av cellulosakarbamat. Cellulosakarbamatens upplöses i en alkalisk lösning för bildande av en spinnlösning och spinnlösningen spinnes med hjälp av munstycken i en sur utfällningslösning för åstadkommande av fibrer eller filmer. Cellulosakarbamatens utsätts före upplösningen i alkalit för en strålningsdos på 0,05-10 Mrad. Härfter upplöses karbamatens i alkalit och efterbehandlas vid behov med hjälp av en lätt bestrålning. Cellulosakarbamatens är under bestrålningen i form av lösa fibrer eller en bana.

Menetelmä selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi

Förfarande för framställning av cellulosakarbamatfibrer eller -filmer

Keksintö koskee menetelmää selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi.

Suomalaisesta patentissa 61033 ja patenttihakemuksessa 810226 on esitetty
 5 menetelmä alkaliliukoisen selluloosajohdannaisen valmistamiseksi selluloosasta ja ureasta. Menetelmä perustuu siihen, että kuumennettaessa urean sulamispisteeseen tai korkeampaan lämpötilaan se alkaa hajota isosyaanihapoksi ja ammoniakiksi. Isosyaanihappo reagoi selluloosan kanssa muodostaen alkaliin liukoisen selluloosajohdannaisen, jota nimitetään selluloosakarbamaatiksi. Reaktio voidaan esittää seuraavasti:



15 Syntyvä selluloosayhdiste eli selluloosakarbamaatti voidaan pesun jälkeen kuivata ja varastoida pitkiksikin ajoiksi tai sitten liuottaa esimerkiksi kuidunvalmistusta varten alkalien vesiliuokseen. Liuoksesta voidaan valmistaa selluloosakarbamaattikuituja tai -kalvoja kehräämällä tai suulake-
 20 puristamalla samaan tapaan kuin viskoosin valmistusprosessissa. Selluloosakarbamaatin säilyvyys ja kuljetusmahdollisuudet kuivana antavat suuren edun verrattuna viskoosimenetelmän selluloosaksantaattiin, jota ei voida varastoida ja kuljettaa edes liuoksen muodossa.

25 Haluttaessa esimerkiksi tekstiilikäyttöön soveltuvaa jatkuvaa selluloosakarbamaatista valmistettua kuitua tai lankaa liuotetaan karbamaattia ensin alkaliin, esimerkiksi natriumhydroksidin vesiliuokseen. Tästä liuoksesta voidaan selluloosakarbamaattia kehrätä suuttimien läpi happamaan saostuskylpyyn, joka aiheuttaa selluloosakarbamaatin saostumisen. Saostuminen voidaan suorittaa myös alempiin alkoholeihin kuten esimerkiksi me-

tanoliin, etanoliin tai butanoliin tai kuumiin vetisiin suolaliuoksiin.

Selluloosakarbamaatin alkaliliuoksen kehrättävyyteen vaikuttavat muun muassa liuoksen karbamaattipitoisuus, viskositeetti ja tukkeutumisluku. Viimeksimainittu on yhteydessä liuoksen sisältämien geelimäisten, epätäydellisesti liuonneiden kuituosasten määrään. On osoittautunut, että tukkeutumisluku on oleellisesti riippuvainen siitä, millainen on ollut karbamaatin valmistusprosessissa lähtöaineena käytetyn selluloosan polymeroitumisaste (DP). Selluloosan DP vaikuttaa lopputuotteen alkaliliuoksen viskositeettiin ja siihen, miten paljon karbamaattia liukenee alkaliin. Tukkeutumisluvun kannalta erittäin tärkeä merkitys on sillä, kuinka tasainen on lähtöaineen DP.

Sopivaksi selluloosan polymeroitumisasteeksi (DP) on osoittautunut 800-400. DP:n alentamiseen on perinteisesti käytetty alkalikäsittelyä. Suomalaisen patenttijulkaisun 64 602 mukaisessa menetelmässä alkalikäsittely korvataan säteilytyksellä. Tällöin lähtöaineselluloosaan kohdistetaan 0,5-10 Mrad:in säteilyannos, jonka vaikutuksesta selluloosan DP saadaan laskemaan sopivalle tasolle. Tehokasta säteilylähdeä käytettäessä depolymeroituminen tapahtuu nopeasti ja on helposti säädettävissä tehoa tai säteilytysaikaa muuttamalla.

Kun selluloosakarbamaatista valmistetaan kuituja erilaisiin tarkoituksiin, on tarpeellista valita kuhunkin tapaukseen sopiva karbamaattilaatu. Tämä tarkoittaa sitä, että kuhunkin tarkoitukseen olisi suotavaa voida valita sellainen karbamaatti, jonka DP on sopivalla tasolla sekä kehräystä että lopputuotteena olevan kuidun laatua ajatellen. Tämä johtaisi kuitenkin siihen, että olisi valmistettava ja pidettävä suuri joukko erilaisia karbamaattilaatuja, mikä saattaa olla taloudellisesti epäedullista ja karbamaatin valmistusprosessin kannalta hankalaa.

Keksinnön mukaisesti on havaittu, että kuhunkin tarkoitukseen sopivan karbamaattilaadun valmistuksessa voidaan menetellä edelläkuvattuihin menetelmiin nähden käänteisesti, jolloin saavutetaan huomattavia etuja. On nimittäin osoittautunut, että jos urean ja selluloosan reaktion avulla valmistettua selluloosakarbamaattia säteilytetään riittävästi, ei karbamaatin valmistuksessa lähtöaineena käytettävän selluloosan polymeroitu-

misastetta tarvitse alentaa tai säätää lainkaan tai alentamistarve on joka tapauksessa huomattavasti alempi.

5 Siten keksinnön kohteena on menetelmä selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosa ja urea saatetaan reagoimaan korotetussa lämpötilassa selluloosakarbamaatin valmistamiseksi, karbamaatti liuotetaan alkaliliuokseen, kehruuliuos kehrätään suuttimien läpi happamaan saostusliuokseen kuitujen tai kalvojen saostamiseksi. Me-
10 netelmä on tunnettu siitä, että selluloosakarbamaattiin kohdistetaan ennen sen liuottamista alkaliin 0,05-10 Mrad:in säteilytysannos ja tarvittaessa jälkikäsitellään lievän säteilytyksen avulla.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saavutetaan ensinnäkin se etu, että lähtöaineselluloosan DP:n säätämiseksi kallis alkalikäsitely voidaan
15 jättää pois. Lähtöselluloosan DP:n säädössä myös käytetty säteilytysvaihe voidaan jättää pois, jos pyritään siihen, että karbamaattiprosessilla valmistetaan vain harvoja peruslaatuja ja kuhunkin lopputuotteeseen tarvittava selluloosakarbamaatti käsitellään säteilytyksellä ko. tarkoituksen vaatimalla voimakkuudella. Prosessille olennainen säätövaihe voidaan
20 siten tarvittaessa siirtää raaka-aineen valmistajalta tuotteen valmistajalle.

Säteilytys suoritetaan parhaiten johtamalla selluloosakarbamaattikuidut säteilylähteen ohi. Karbamaatti voi olla irtokuidun, kuitumaton, rainan
25 tai arkkien muodossa. Tarvittava säteilytys voidaan antaa joko kokonaan ennen selluloosakarbamaatin liuottamista alkaliin tai sitten niin, että osa tarvittavasta säteilytyksestä suoritetaan ennen selluloosakarbamaatin valmistusta suomalaisen patenttijulkaisun 64 602 mukaisella tavalla. Voidaan menetellä myös niin, että karbamaattiin kohdistetaan lievä säteilytys sen jälkeen kun se on liuotettu alkaliin. Jo hyvin pienetkin säteilytysannokset (0,05-0,5 Mrad) riittävät antamaan mahdollisuuden vielä
30 tässä vaiheessa säätää liuoksen ominaisuuksia. Ennen liuottamista tapahtuva säteilytys on kuitenkin oleellinen, koska tällöin voidaan aikaansaadä huomattavasti väkevämpiä karbamaattiliuoksia. Tarvittava kokonaissäteilyannos on välillä 0,05-10 Mrad ja se valitaan riippuen lopputuotteena syntyvän karbamaattikuidun tai -kalvon ominaisuuksista.
35

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää hyväksi ionisoivaa säteilyä, jonka piiriin kuuluvat elektronisäteily ja gammasäteily. Niiden aikaansaamisessa voidaan käyttää hyväksi tunnettuja laitteita. Tyypilliset gammasäteilijät käsittävät yleensä säteilysuojauksen, säteilytettävän materiaalin kuljetuslaitteet sekä itse säteilylähteen, jona toimii yleensä koboltti 60. Elektronisäteilyn aikaansaamiseen käytetään tavallisesti wolframifilamenttikatodia elektronien kehittämiseen, jotka kiihdytetään tyhjiössä sähkökentän avulla haluttuun energiatasoon, joka on tavallisesti välillä 0,1-4 MeV.

Selluloosakarbamaatin valmistus ureasta ja selluloosasta korotetussa lämpötilassa voi tapahtua esimerkiksi suomalaisen patentin 61033 tai 62318 mukaisella menetelmällä. Viimeksimainitussa menetelmässä liuotetaan ureaa nestemäiseen ammoniakkiin ja käsitellään selluloosakuituja ammoniakin kiehumispistettä alemmassa tai korkeammassa lämpötilassa. Jälkimmäisessä tapauksessa käsittely suoritetaan paineastiassa.

Urean määrä ammoniakkiliuoksessa voidaan valita melko laajoissa rajoissa riippuen muista prosessimuuttujista. Normaalisti riittävä ureamäärä on välillä 15-120 p-% selluloosan painosta laskettuna. Kussakin tapauksessa valittava ureamäärä riippuu mm. käytetystä reaktiolämpötilasta ja reaktioajasta. Tarvittava imeytysaika vaihtelee noin 5 sekunnista useihin tunteihin.

Ammoniakki-ureakäsittelyn jälkeen selluloosasta poistetaan ammoniakki jollakin sopivalla tavalla. Urea jää tällöin selluloosaan homogeenisesti jakautuneena. Ammoniakki otetaan mieluummin talteen ja käytetään uudelleen. Haihduttamiseen voidaan käyttää mm. tyhjökäsittelyä ja/tai lämmitystä.

Varsinainen selluloosan ja urean välinen reaktio suoritetaan korotetussa lämpötilassa ammoniakin poistamisen jälkeen. Tarvittava reaktioaika riippuu mm. ureamäärästä, imeyttämisolosuhteista ja lämmitysolosuhteista. Yleensä tarvitaan lämpötila, joka on välillä 110°C ja 200°C. Tarvittava reaktioaika vaihtelee yleensä minuuteista muutamaan tuntiin. Kuuminus sekä selluloosan ja urean reaktio suoritetaan edullisesti alipaineessa, jolloin reaktiossa muodostuva ammoniakki poistuu nopeasti reaktioti-

lasta.

Reaktion lopputuote pestään yhteen tai useampaan kertaan, jonka jälkeen suoritetaan karbamaatin säteilytys keksinnön mukaisella tavalla.

5

Selluloosakarbamaatin liuottaminen alkaliin säteilytysvaiheen jälkeen tapahtuu sopivasti siten, että karbamaatti suspendoidaan veteen, jonka jälkeen lisätään liuottamiseen tarvittava alkaliliuos. Liuotus suoritetaan mieluimmin kylmässä noin -5°C lämpötilassa koko ajan sekoittaen ja tarvittaessa jäähdyttäen. Liuottamista voidaan parantaa lisäämällä ureaa joko veteen tai alkaliin. Liukeneminen tapahtuu yleensä 1-3 tunnin kuluessa. Jos liuottamisessa käytetään korkeampaa liuottamislämpötilaa, hidastuu liukenemisnopeus huomattavasti.

10

15 Keksintöä selitetään lähemmin oheisissa esimerkeissä.

Kun kysymyksessä on kuitujen valmistukseen tarkoitettu selluloosajohdannaisliuos, eräs sen tärkeimmistä ominaisuuksista on suodatettavuus. Suodatettavuutta kuvataan esimerkeissä ns. tukkeutumisluvulla, joka määritetään artikkelissa H. Sihtola, Paperi ja Puu 44 (1962), n:o 5, s. 295-300. Menetelmässä käytetään pienoissuodatinta, jonka tehollinen pinta-ala on $3,8\text{ cm}^2$ ja suodatinmateriaalina paperia Macherey-Nagel MN 616. Suodatettavuus lasketaan kaavalla:

20

25

$$KW_{20,60} = 1/2 \times 10^4 (60/P_{60} - 20/P_{20}), \text{ missä}$$

P_{20} = 20 minuutissa suodattimen läpi tullut selluloosaliuosmäärä (g),

30 P_{60} = 60 minuutissa suodattimen läpi tullut selluloosaliuosmäärä (g),
ja

$KW_{20,60}$ = tukkeutumisluku.

Esimerkki 1

35

Kemiallisesti puhdistettua puuvillaa (DP 1300) imeytettiin arkin muodossa nestemäisellä ammoniakilla, johon oli liuotettu ureaa. Ammoniakin an-

nettiin haihtua, jolloin arkki sisälsi ureaa 60 % selluloosan painosta. Arkkia käsiteltiin sen jälkeen lämpölevyjen välissä 220°C lämpötilassa 3 minuutin ajan.

- 5 Reaktion jälkeen muodostuneet selluloosakarbamaatti pestiin 3 kertaa vedellä ja kerran metanolilla. Karbamaatin DP oli 950 ja typpipitoisuus 2,48 %. Tuotteesta valmistettiin 2,1 % liuos 10 % natriumhydroksidiin -5°C lämpötilassa. Liuoksen tukkeutumisluvuksi mitattiin n. 100000.
- 10 Osa karbamaatista johdettiin gammasäteilijän ohi siten, että näytteeseen kohdistui kaikkiaan 0,75 Mrad:in säteilyannos. Karbamaatin DP oli 480 ja typpipitoisuus 2,3 %. Karbamaatti liuotettiin 10 % NaOH-liuokseen -5°C lämpötilassa. Liuoksen karbamaattipitoisuus oli 4,5 % ja tukkeutusmisluku $KW_{20,60}$ oli 860.

15

Esimerkki 2

- Esimerkin 1 mukaisesti imeytettiin urealla valkaistua sulfiittiselluloosaa, jonka DP oli 800. Ureapitoisuus arkissa oli 50 % selluloosan painosta. Arkkia käsiteltiin lämpölevyjen välissä 220°C lämpötilassa 2 minuutin ajan. Pesun jälkeen karbamaatin DP oli 650 ja typpipitoisuus 2,15 %. Valmistettiin 3 % karbamaattiliuos 10 % NaOH-liuokseen -5°C lämpötilassa. Liuoksen tukkeutumisluvuksi saatiin n. 5000.
- 20

- 25 Osa selluloosakarbamaatista säteilytettiin elektronisäteilijällä siten, että näyte sai 0,5 Mrad:in annoksen. Säteilytyksen jälkeen DP oli 390 ja typpipitoisuus 2,20 %. Valmistettiin 5,3 % karbamaattiliuos 20 % natriumhydroksidin -5°C lämpötilassa. Tukkeutumisluvuksi tässä liuoksessa mitattiin 570.

30

Esimerkki 3

- Valmistettiin esimerkin 2 mukaisesti sulfiittiselluloosasta karbamaattia ureamäärän ollessa ennen lämpökäsittelyä 25 % selluloosan painosta. Tulokset on esitetty oheisessa taulukossa:
- 35

TAULUKKO

5		Ei säteilytystä	Säteilytys 0,5 Mrad
10	DP Typpipitoisuus Tukkeutumisluku (K_w)	670 1,7 -	490 1,7 480

Esimerkki 4

15 Valmistettiin selluloosakarbamaattia valkaistusta sulfiittiselluloosasta (DP 800) käyttäen 38 % ureaa selluloosan painosta. Reaktiolämpötila oli 220°C ja reaktioaika 2 min 35 s. Selluloosakarbamaatin DP oli 690, typpipitoisuus 2,1 % sekä 10 % NaOH-liuokseen valmistetun 3,2 %:sen liuoksen tukkeutumisluku oli 18000 ja kuulaviskositeetti 117 s.

20

Kun selluloosakarbamaattiin oli kohdistettu 0,5 Mrad:in säteilyannos elektronisäteilijällä, sen DP oli 410. Valmistettiin 10 % NaOH-liuokseen karbamaatin 5,4 % liuos. Liuoksen tukkeutumisluku oli nyt 305 ja viskositeetti 117 s.

25

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakarbamaattikuitujen tai -kalvojen valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosa ja urea saatetaan reagoimaan korotetussa lämpötilassa selluloosakarbamaatin valmistamiseksi, selluloosakarbamaatti liuotetaan alkaliseen liuokseen kehruuliuoksen muodostamiseksi ja kehruu-
5 liuos kehrätään suuttimien avulla happamaan saostusliuokseen kuitujen tai -kalvojen aikaansaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että selluloosakarbamaattiin kohdistetaan ennen liuottamista alkaliin 0,05-10 Mrad:in säteilyannos, jonka jälkeen karbamaatti liuotetaan alkaliin ja tarvittaessa jälkikäsitellään lievän säteilytyksen avulla.

10

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosakarbamaatti on säteilytyksen aikana irtokuidun tai rai-
nan muodossa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av cellulosakarbamatfibrer eller -filmer, vid vilket förfarande cellulosa och urea bringas att reagera vid förhöjd temperatur för framställning av cellulosakarbamat, cellulosakarbamaten upplöses i en alkalisk lösning för bildande av en spinnlösning och spinn-
5 lösningen spinnes med hjälp av munstycken i en sur utfällningslösning för åstadkommande av fibrer eller filmer, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosakarbamaten utsätts före upplösningen i alkalit för en strålningsdos på 0,05-10 Mrad, efter vilket karbamaten upplöses i alkalit och vid behov efterbehandlas med hjälp av en lätt bestrålning.
10
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosakarbamaten under bestrålningen är i form av lösa fibrer eller en bana.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—