

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 952959 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **952959**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
C08B 1/00
C08J 3/09

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.09.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.06.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.06.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **28.09.1994** **PCT/AT1994/000138**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.10.1993 AT 2104/93

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Lenzing Aktiengesellschaft, Werkstrasse 1, 4860 Lenzing, ITÄVALTA, (AT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Zikeli, Stefan, Regau, ITÄVALTA, (AT)

2 •Hinterholzer, Peter, Schörfling, ITÄVALTA, (AT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä selluloosaliuosten valmistamiseksi

Förfarande för framställning av cellulosalösningar

Menetelmä selluloosaliuosten valmistamiseksi

5 Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää muo-
vattavan selluloosaliuoksen valmistamiseksi vedellisessä
tertiarisessa amiinioksidissa.

10 Tertiaariset amiinioksidit tunnetaan selluloosan
vaihtoehtoisina liuotteina. US-patentista 2 179 181 on
esim. tunnettua, että tertiaariset amiinioksidit pystyvät
liuottamaan derivatisoimatonta selluloosaa ja että näistä
15 liuoksista voidaan saada saostamalla selluloosamuotokappa-
leita, kuten kuituja. US-patenttijulkaisuissa 3 447 939,
3 447 956 ja 3 508 941 selitetään muita menetelmiä sellu-
loosaliuosten valmistamiseksi, jolloin liuotteina käyte-
tään edullisesti syklisiä amiinioksideja. Selluloosa liuo-
tetaan kaikissa näissä menetelmissä fysikaalisesti koho-
tetussa lämpötilassa.

20 Valmistettaessa liuos kaksiruuviäkstruuderissa tai
sekoitusastiassa on sellu aktivoitava ennalta liuotus-
prosessin toteuttamiseksi riittävän nopeasti (ks. "Das
Papier", nro 12, s. 784 - 788). Esiaktivointina ehdote-
taan alkaliselluloosan muodostamista ja regenerointia tai
hydrotermistä sellunkäsittelyä.

25 Myös julkaisun DD-A-226 573 mukaan selluloosa akti-
voidaan ennalta ennen liuoksen valmistamista, joka voi
tapahtua samoin ekstruuderissa. Mainitussa DD-A-julkaisus-
sa käytetään lähtötuotteena NMMO-pitoista selluloosasus-
pensiota, jossa selluloosan sakeus on pieni eli enintään
2,5 massa-%. Tämä selluloosasuspensio homogenoidaan sekoi-
tusastiassa. Sakeus kohotetaan sitten sentrifugoimalla tai
30 puristamalla 12,5 massa-%:iin, kuivataan vesipitoisuuteen
10 - 15 massa-% (NMMO:sta laskettuna) ja muutetaan kirk-
kaaksi liuokseksi kaasunpoistovyöhykkeellä varustetussa
ekstruuderissa lämpötilass 75 - 120 °C.

35 Mainitun julkaisun DD-A-226 573 mukaisen menetelmän
varjopuolena on, että sakeus on kohotettava homogeenoinnin

jälkeen 2,5 massa-%:sta 12,5 massa-%:iin ennen varsinaista liuoksen valmistuksen aloittamista. Tämä edellyttää omaa lisätyöstövaihetta. Puristus tai sentrifugointi poistaa lisäksi ei vain vettä vaan myös ei-toivotulla tavalla

5

NMMO:ta.

Patentinhakijan julkaisussa EP-A-0 356 419 selitettyssä menetelmässä käytetään lähtöaineena mm. sellua, joka jauhetaan kuivana. Kuivana jauhetun sellun käyttö mahdollistaa niin suuren sellumäärän sekoittamisen vedelliseen

10 NMMO-liuokseen, että voidaan jättää pois työstövaihe sakeuden kohottamiseksi. Lähtömateriaalissa, siis kuivana jauhetussa sellussa, voi tosin esiintyä sarveutumia, jotka johtuvat paikallisesta ylikuumenemisesta jauhimessa ja jotka haittaavat liukoisuutta vedelliseen NMMO:hon. Kuiva

15 hienoksijauhatus vahingoittaa lisäksi selluloosan rakennetta. Tässä suhteessa olisi suurempia hiukkasia tuottava kuivajauhatus tosin parempi, mutta suuria hiukkasia on liukenemisen parantamiseksi käsiteltävä perusteellisemmin, koska selluloosa turpoaa muussa tapauksessa vain pinnaltaan ja liukenee huonosti. Seurauksena on geelikokkareiden muodostuminen, jotka huonontavat selluloosaliuoksen suodattavuutta.

20

Keksinnön tehtävänä on yksinkertaistaa ja parantaa selluloosaliuosten valmistusta tertiäarisissa amiinioksidi-

25

deissa.

Keksinnön mukainen menetelmä muovattavan selluloosaliuoksen valmistamiseksi vesipitoisessa tertiäarisessa amiinioksidissa tunnetaan toimenpiteiden yhdistelmästä, jossa

30

(a) esihienonnettuja selluloosamateriaaleja lisätään tertiäarisen amiinioksidin vesiliuokseen ensimmäisen suspension valmistamiseksi, jossa selluloosan kuiva-ainepitoisuus on vähintään 10 massa-%,

35

(b) ensimmäinen suspensio suursakeusjauhetaan, jolloin saadaan toinen suspensio, ja

(c) toinen suspensio muutetaan muovattavaksi selluloosaliuokseksi lämmön avulla alennetussa paineessa.

On osoittautunut, että märkäjauhatus suursakeus-
 alueella tertiaarisen amiinioksidin läsnä ollessa parantaa
 5 liukenemista tai aktivoi selluloosamateriaalin siinä määrin, että liuoksen valmistus helpottuu. Sopivia jauhatusvälineitä ovat perinteiset suursakeussekoittimet, dispergointilaitteet ja jauhimet.

Selluloosan märkäjauhatus suursakeusalueella on
 10 sinänsä tunnettu CA-patenttijulkaisusta 914674. Sen tehtävänä on parantaa selluloosan liukoisuutta annettaessa selluloosan reagoida kemiallisesti selluloosa-asetaatiksi.

Märkäjauhatuksessa kuidut katkeavat, fibrilloituvat ja turpoavat. Fibrilloitumisella tarkoitetaan kuitujen
 15 pilkkoutumista yhdensuuntaisesti kuituakselin kanssa. Suuri osa fibrilleistä jää jauhatuksen jälkeen hapsumaisesti kiinni kuituihin. Jauhatuksessa käytetään koneita, kuten hollantereita, kartiojauhimia, jauhimia, levyjauhimia, sulputtimia ja pulppereita. Jauhatuksessa työstetään sellupuuroa liikkuvan ja kiinteän kone-elimen välissä.
 20

Suursakeusjauhatuksessa jauhetaan vesisuspensiota, jonka kiintoainepitoisuus (selluloosapitoisuus) on noin 10 - 35 massa-%. Suursakeusjauhatuksessa siirtyy jauhatuksessa käytettävä energia paremmin selluloosaan kuin perinteisessä jauhatuksessa. Tällä tavoin ei vain pystytä pilkkomaan selluloosa yksittäiskuiduiksi, vaan myös fibrilloimaan ja katkomaan yksittäiskuidut.
 25

Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan edelleen siitä, että haluttu vaikutus ilmenee vain siinä tapauksessa, että ensimmäisen suspension valmistuksessa käytetty vedellinen liuos sisältää vain 60 - 72 massa-% tertiaarista amiinioksidia ja sisältää siten suhteellisen paljon vettä. Tämä mahdollistaa yksinkertaisella tavalla esim. käytettyjen kehruuhauteiden tai koagulointihauteiden uudelleenkäytön regeneroinnin jälkeen. On osoittautu-
 30
 35

nut, että haluttu vaikutus ilmenee siinäkin tapauksessa, että ensimmäinen ja/tai toinen suspensio sisältää lisäaineita, kuten TiO_2 :ta, kaoliinia, väriaineita, grafiittia, BaSO_4 :ää, karboksimeetyyliselluloosaa ja palonestoaineita.

5 Selluloosan liuottaminen vaiheessa (c) edellyttää siis pelkästään vesipitoisuuden säätämisen alle 17 massa-%:n. Tämä on toteutettavissa siten, että aluksi poistetaan ylimääräinen vesi ensimmäisessä vaiheessa ja sulatetaan sitten saatu massa liuokseksi ekstruuderissa. Nämä
10 työstövaiheet tunnetaan esim. julkaisusta DE-A-2 830 685. Nämä molemmat työstövaiheet yhdistetään sopivasti yhdeksi ainoaksi vaiheeksi muuttamalla vaiheessa (b) saatu toinen suspensio suoraan julkaisun EP-A-O 356 419 menetelmän mukaan liuokseksi.

15 On osoittautunut, että keksinnön mukaisessa menetelmässä on käytetty, esihienonnettu selluloosamateriaali työstettävissä ongelmitta toiseksi suspensioksi, vaikka materiaalin hiukkaskoko on 70 μm . Esihienonnettuna materiaalina käytetään erityisen edullisesti selluloosapalasia, joiden koko on 20 millimetriin saakka. Nämä palaset
20 voidaan saada esim. vasaramyllyllä tai veitsimyllyllä.

 Keksinnön mukaisen menetelmän lisäetuna on, että selluloosamateriaalina ei voida käyttää vain korkealaatuista sellua, vaan ainakin osittain myös keräyspaperia,
25 keräyskartonkia tai paperipuristeosia. On jopa mahdollista käyttää osittain selluloosamateriaalina puuhaketta ja/tai sahanpurua ja työstää ne. On tunnettua, että puukuidut, joiden soluseinämä on normaalisti paksu, ja runsaasti ligniiniä tai runsaasti pihkaa sisältävät kuidut alentavat
30 selluloosan reaktiokykyä. Mutta keksinnön mukaisesti käytettävä suursakeusjauhatustertiaarisen amiinioksidin läsnä ollessa aktivoi nämä selluloosamateriaalit siten, että vaiheessa (c) muodostuu homogeeni, hyviä suodatusominaisuuksia omaava liuos.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä on erityisen hyväksi tertiaariseksi amiinioksidiksi osoittautunut N-metyylimorfoliini-N-oksidi.

5 Keksintö koskee lisäksi menetelmää selluloosamuotokappaleiden valmistamiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan keksinnön mukaisesti valmistettu selluloosalios ja syötetään saostushauteeseen. Muotokappaleiksi katsotaan esim. kalvot, letkukalvot, kehrätyt kuidut ja sienet.

10 Keksintö selitetään tarkemmin seuraavissa esimerkeissä edullisen suoritusmuodon avulla.

Yleistyöohje

15 Sellu esihienonnettiin ja siihen imeytettiin sekoittimessa sellainen määrä 72-prosenttista NMMO:ta (28 massa-% vettä), että saatiin 11 - 16-prosenttisia suspensioita. Suspensioita kuumennettiin sitten lämpötilassa 50 - 65 °C.

20 Tällä tavoin NMMO:lla esi-imeytetty sellu poistettiin sekoittimesta jatkuvatoimisesti epäkeskopumpulla ja syötettiin kuljetusruuvilla jauhimeen. Jauhatus- tai dispergointilevyjen kuljettama tuote poistettiin poistostukan kautta ja siirrettiin epäkeskoruuvipumpulla pussuriastiaan (esim. sekoittimeen), josta se otettiin liuoksen valmistukseen. Liuos valmistettiin julkaisussa EP-A-O 356 419 kuvatun menetelmän avulla.

25 Esimerkit 1 - 4

30 Jauhatuksessa käytettiin Krima-dispergointilaitetta KD 450 (levyn halkaisija 450 mm, roottorin käyntinopeus 1 500 min⁻¹). Lähtömateriaalina oli esihydrolysoitu sulfaattisellu tyyppiä Buckeye V5 (valmistaja Procter & Gamble), joka esihienonnettiin veitsirakeistimella raekoon 4 mm ja johon sekoitettiin 70-prosenttista NMMO:ta. Tulokset ilmenevät taulukosta 1.

Taulukko 1

Esimerkki	Konsistenssi	Tuotanto	Jauhatusrako
nro	(massa-%)	(kg/h)	(mm)
1	11,40	272	0,05
2	11,38	272	0,10
3	11,38	272	0,20
4	11,68	272	0,30
Vertailu	11,49	-	-

10 Esimerkeissä 1 - 4 saadut suspensiot voitiin liuottaa lyhyemmässä ajassa kuin jauhamaton vertailususpensio (Vertailu), jossa lisäksi näkyi vielä erillään olevia geelikokkeita.

15 Kuten jo mainittiin, toteutettiin vertailuesimerkki jauhamattomalla ja siten pelkästään esihienonnetulla sellulla, johon oli imeytetty amiinioksidia. Veden haihduttamisen aikana sellupalasten ympärille muodostuu NMMO-menetelmän mukaisen liuoksenvalmistuksen aikana (riippumatta siitä, onko liuos valmistettu sekoituskattilassa, ekstruderissa tai kalvoekstruderissa) hyvin viskoosinen, vasta muodostunut selluloosaliuos ja tämä estää aineenvaihdon jatkumisen. Oletetaan, että tämä on syynä siihen, että muodostuu geelikokkeita ja muodostuu vain osittain hyvin viskoosinen liuos. Nämä geelikokkeet aiheuttavat suodatusongelmia.

Esimerkit 5 ja 6

30 Jauhatuksessa käytettiin Andritz Sprout-Bauer -jauhinta (levyn läpimitta 300 mm, roottorin käyntinopeus 3 000 min⁻¹). Lähtömateriaalina oli esihydrolysoitu sulfaattisellu tyyppiä Buckeye V5 (valmistaja Procter & Gamble), joka oli esihienonnettu maksimihiukkaskokoon 70 mm ja johon oli sekoitettu 70-prosenttista NMMO:ta. Tulokset ilmenevät taulukosta 2.

Taulukko 2

	Esimerkki	Konsistenssi	Tuotanto	Jauhatusrako
	nro	(massa-%)	(kg/h)	(mm)
5	5	14,5	150	0,20
	6	14,5	150	0,30
	Vertailu	15,9	-	-

10 Koska selluloosapalasten maksimikoko oli 70 x 70 mm, liuoksen valmistus kesti kauemmin kuin esimerkeissä 1 - 4. Mutta tässäkin tapauksessa voitiin havaita, että esimerkeissä 5 ja 6 saadut suspensiot liukenivat lyhyemmässä ajassa kuin jauhamaton vertailususpensio, jossa lisäksi näkyi vielä geelikokkareita.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä muovattavan selluloosaliuoksen valmistamiseksi vesipitoisessa tertiaarisessa amiinioksidissa, t u n n e t t u toimenpiteiden yhdistelmästä, jossa

(a) esihienonnettuja selluloosamateriaaleja lisätään tertiaarisen amiinioksidin vesiliuokseen ensimmäisen suspension valmistamiseksi, jossa selluloosan kuiva-ainepitoisuus on vähintään 10 massa-%,

(b) tämä ensimmäinen suspensio suursakeusjauhetaan, jolloin saadaan toinen suspensio, ja

(c) tämä toinen suspensio muutetaan muovattavaksi selluloosaliuokseksi lämmön avulla alennetussa paineessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen suspension valmistuksessa käytettävä vesiliuos sisältää 60 - 72 massa-% tertiaarista amiinioksidia.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esihienonnetun selluloosamateriaalin hiukkaskoko on enintään 70 μ m.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosamateriaalina käytetään ainakin osittain keräyspaperia, joka on hienonnettu.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosamateriaalina käytetään ainakin osittain puuhaketta tai sahanpurua.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosamateriaalina käytetään osittain sellua.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksessa 1 mainittu vaihe (c) toteutetaan kalvoekstruuderissa.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tertiäarisena amiinioksidina käytetään N-metyylimorfoliini-N-oksidia.

5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäiseen suspensioon ja/ tai toiseen suspensioon lisätään lisäaineita.

10 10. Menetelmä selluloosamuotokappaleiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen selluloosaluos ja syötetään saostushauteeseen.