



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132048**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 08 J 9/26

(21) Patentsøknad nr. 3647/69

(22) Inngitt 12.09.69

(23) Løpedag 12.09.69

(41) Alment tilgjengelig fra 14.03.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningskrift utgitt 02.06.75

(30) Prioritet begjært 13.09.68, Storbritannia, nr. 43618/68

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fremstilling av et svampmateriale av regenerert cellulose.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
VISCOSE GROUP LIMITED,  
Vistec House, 185 London Road, Croydon,  
England.

(72) Oppfinner  
MORGAN, Tom Martin, West Croft, Swansea, Wales,  
MAINWARING, John Dewi, Ammanford, Carmarthenshire,  
Wales, England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3109703 (264-27), 2962766 (264-180)

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved fremstilling av et svampmateriale av regenerert cellulose.

Svampmaterialer av regenerert cellulose fremstilles ved oppvarming av en masse omfattende viskose (en oppløsning av natrium-cellulosexanthat i kaustisk soda), natriumsulfat-decahydrat, vann og kaustisk soda sammen med forsterkende fibre av hamp, lin eller lignende, hvilket avstedkommer koagulering av viskosen og smelting av natriumsulfatkrystallene, slik at disse forlater cellulosens porer.

Oppvarmingen av svæmpmassen har i de hittil kjente prosesser vært utført enten ved elektrisk motstandsoppvarming, i hvilket tilfelle en vekselstrøm ledes mellom elektroder som står i kontakt med massen, eller ved hjelp av et oppvarmet væskemedium såsom en natriumsulfatoppløsning, ved neddykking av massen i et bad av den varme væske eller ved påsprøyting med den varme væske.

En ulempe med den elektriske motstandsoppvarming er den at dersom det ikke tas forholdsregler for å tilbakeholde de smeltede natriumsulfatkrystaller i svampstrukturen inntil regenereringen av cellulosen er fullført, vil reduksjonen i innholdet av vann/natriumsulfat i massen føre til en nedsettelse av effektiviteten ved den elektriske oppvarming. Over smeltepunktet for natriumsulfat-decahydratkrystaller reduseres effektiviteten av den elektriske oppvarming vesentlig, som følge av at krystallene smelter og renner ut av pastaen, slik at den etterfølgende oppvarming i det vesentlige finner sted ved varmeoverføring. Da det er vanlig at hele pastamassen bringes til en temperatur på ca. 95°C for å fullstendiggjøre regenereringsprosessen, vil det være åpenbart at omkostningene for den "elektriske" metode blir unødvendig høye.

I US patentskrift nr. 3109703 er beskrevet fremstilling av

132048

2

et svampmateriale av regenerert cellulose, der den svampdannende viskosemasse inneholdende natriumsulfatkrystaller oppvarmes til en temperatur mellom massens koagulerings- og dens regenererings-temperatur, dvs. inntil i det vesentlige all viskose er koagulert og i det vesentlige ingen regenerering har funnet sted, ved å lede en vekselstrøm gjennom massen. Derefter innføres den koagulerede masse i et varmt væskebad, fortrinnsvis en natriumsulfatopløsning, for regenerering av den koagulerede masse. Oppvarmingen med vekselstrøm kan ifølge US patentskriftet gjennomføres til en temperatur vesentlig over den ved hvilken natriumsulfatkrystallene smelter, slik at effektiviteten av den elektriske oppvarming vesentlig reduseres. Dessuten vil innstrømmingen av varm regenereringsvæske i den i regenereringsbadet innførte koagulerede masse foregå forholdsvis langsomt og dermed også gjennom regenereringen av den koagulerede masse.

Fremgangsmåten ved hvilken massen behandles utenfra med en oppvarmet væske, har den fordel at varmeenergien kan tilveiebringes til lavere omkostninger enn ved bruk av elektrisitet. På den annen side er denne fremgangsmåte betydelig langsommere enn den elektriske oppvarmningsmetode, fordi massen oppvarmes ved ledning av varme fra massens overflate og innover. Ytterligere må massen være bedre understøttet under de første trinn av oppvarmingen. Dette er nødvendig inntil massen har oppnådd tilstrekkelig mekanisk styrke for å forhindre desintegrering av den regenererte masse. Normalt vil den mekaniske styrke beholdes som følge av koagulering og regenerering.

Det tas ved oppfinnelsen sikte på å tilveiebringe en fremgangsmåte ved fremstilling av et svampmateriale av regenerert cellulose, som ikke er beheftet med de kjente fremgangsmåters ulemper.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved fremstilling av et svampmateriale av regenerert cellulose fra en svampdannende viskosepasta inneholdende smeltbare krystaller av natriumsulfat-decahydrat, ved at pastaen ekstruderes, eventuelt inn i en sammenfoldet tekstilhylse, hvorefter ekstrudatet oppvarmes ved å føre en elektrisk vekselstrøm gjennom dette inntil ekstrudatet når en temperatur som forårsaker i det vesentlige fullstendig koagulering, men som ikke er tilstrekkelig til å forårsake regenerering, hvorefter det koagulerede ekstrudat oppvarmes ved hjelp av en sur

regenereringsvæske inntil regenerering er fullstendig, og fremgangsmåten er særpreget ved at den elektriske oppvarming avbrytes når krystallene i viskosepastaen er smeltet, hvorefter den dannede vandige oppløsning av natriumsulfat fortrenses ved at pastaen gjennomspyles med den sure regenereringsvæske, idet regenereringsvæsken sprøytes på den koagulerte viskosepasta.

Cellulosen er opprinnelig i form av en oppløsning av cellulosexanthogenat i en natriumhydroxydoppløsning, dvs. viskose. Selve viskosen er erholdt ved å omsette alkalicellulose med carbon-disulfid og derefter oppløse xanthogenatet i en natriumhydroxydoppløsning.

Koagulering er en fysikalsk prosess, dvs. at en gelering av cellulosexanthogenatet fra den alkaliske oppløsning finner sted. Koagulering kan forårsakes ved henstand, varme, neddykning i bad med en sterk elektrolytt eller ved en kombinasjon av disse fremgangsmåter. Koagulering finner således ikke sted ved en spesiell temperatur, men er en prosess som tiltar gradvis med en hastighet som er avhengig av oppvarmingshastigheten, elektrolyttens styrke og konsentrasjonen av den opprinnelige pasta, etc. Regenerering på den annen side er en kjemisk reaksjon hvorved de opprinnelig tilstedeværende hydroxylgrupper i cellulosen gjeninnføres. Når regenereringen er fullstendig, foreligger cellulosen i form av en utfelt polymer. Koagulering og regenerering er således to fundamentalt forskjellige uavhengige prosesser, men de kan finne sted samtidig og med forskjellig hastighet avhengig av de anvendte metoder.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utnyttes fordelaktig forskjellen i koagulerings- og regenereringsprosessen. Således vil den elektriske oppvarming forårsake en vesentlig koagulering av pastaen, selv om noen regenerering også finner sted. På det punkt hvor den elektriske oppvarming avsluttes, vil i alt vesentlig også koaguleringsprosessen være ferdig. Følgelig er massen når krystallene smelter og renner ut av pastaen og således efterlater en porøs masse, tilstrekkelig stiv til å motstå trykket av påsprøyting av varm syre uten å desintegre. Ved at de smeltede krystaller renner ut av massen efterlates en porøs masse av en svampdannende pasta. Den varme syre kan derfor penetrere pastaen via porene som er efterlatt av de smeltede krystaller. Således oppnås en omhyggelig sirkulasjon av syren, og regenereringsprosessen er rask og jevn. Hvis disse betingelser ikke ble oppfylt, dvs.

132048

4

at smelting av krystallene ikke hadde funnet sted før overgangen fra elektrisk oppvarmning til oppvarmning med en varm væske, ville syren ikke være istand til å penetrere massen av pastaen, og således ville der kun finne sted en oppvarmning ved varmeoverføring som er ineffektiv som tidligere angitt.

Ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte er det oppnådd betydelige økonomiske besparelser ved:

- 1) Overgang fra den mer kostbare elektriske oppvarmning til den mindre kostbare oppvarmning ved hjelp av et væskemedium på det tidligst mulige praktiske tidspunkt, hvilket er et betydelig fremskritt som er avledet fra det faktum at det ifølge oppfinnelsen ble funnet at det er det spesielle fenomen (dvs. smelting av krystallene) som bestemmer den temperatur ved hvilken denne overgang er økonomisk mest fordelaktig.
- 2) Anvendelse av påsprøyting i stedet for et bad for å regenerere det koagulerte materiale, hvilket fremmer elimineringen av de smeltede krystaller og således nedsetter den nødvendige tid for regenereringsprosessen.

I en foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten fullføres regenereringen ved påsprøyting av en varm syre. Fortrinnsvis er syren 5%-ig svovelsyre (pluss natriumsulfat for å holde oppløsningen ved 40° Tw) ved 95°C.

Den svampdannende viskosemasse kan med fordel ekstruderes inn i en sammenfoldet tekstilhylse, f.eks. av bomullslerret, før den oppvarmes ved innvirkning av vekselstrømmen. Elektrodene som tilfører vekselstrømmen, er hensiktsmessig utformet med buede overflater for derved å forme ekstrudatet.

Et eksempel på en utførelse av oppfinnelsen vil nu bli beskrevet mer detaljert under henvisning til den vedføyede tegning, hvor

fig. 1 skjematisk viser et anlegg for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen,

fig. 2 viser en innsnevringssinnretning for å tilbakeholde et forråd av den ytre, forsterkende hylse rundt et ekstruderingsmunnstykke, og

fig. 3 viser et tverrsnitt etter linjen A-A på fig. 1.

Fig. 1 viser en fortrenningsekstruderingspumpe 1 med et ekstruderingsmunnstykke i form av et rør 2, rundt hvilket det er

anordnet et forråd av sammenfoldet, forsterkende hylse 3 av bomullslerret for en bane eller et rep av viskosemasse som skal ekstruderes fra en blanding 5 i pumpen 1. Blandingen 5 er en konvensjonell svampdannende viskosemasse omfattende viskose, natriumsulfat-decahydrat, vann og kaustisk soda sammen med forsterkende fibre av hamp eller lin. Repet 4 dannes ved at blandingen 5 ekstruderes inn i hylsen 3, således at denne trekker blandingen 5 ut gjennom munnstykket 2. Hylsen 3 holdes mot munnstykket 2 ved hjelp av en innsnørende ring 6 av nylon (se fig. 2), slik at det oppstår en svak motstand mot uttrekking av hylsen 3 gjennom munnstykket 2 og hylsen 3 fylles jevnt med masse.

Repet 4 ledes derefter mellom og i kontakt med elektroder 7 som er utformet som vist på fig. 3. Elektrodene er 0,9 m lange og fører en tre-faset vekselström av spenning 40 volt og styrke 290-320 amp. Repet 4 passerer mellom elektrodene 7 med en hastighet av

53,4 cm pr. minutt, slik at når repet 4 kommer ut fra elektrodene 7, er natriumsulfatkrystallene nettopp smeltet.

Repet 4 passerer derefter mellom to par formevalser 8 og 9 mellom hvilke det er anordnet en innretning 10 for påsprøyting av varm syre, nemlig en opplösning av 5%-ig svovelsyre (pluss natriumsulfat for å holde opplösningen ved 40° Tw) av 95°C. Innretningen 10 for påsprøyting av varm syre er 3 meter lang, slik at når repet 4 har passert denne, er koaguleringen for dannelsen av regenerert cellulose fullført. Repet 4 føres til slutt bort via transportruller 11. Trekk ved denne fremgangsmåte, og spesielt ekstruderingsprosessen, er beskrevet mer detaljert i britisk patentskrift nr. 1197611.

Fordelen som oppnås ved bruk av den ovenfor beskrevne fremgangsmåte, vil tre klart frem av de nedenstående tre eksempler, av hvilke det første beskriver den konvensjonelle varmsyre påsprøytingsprosessen, det annet beskriver den konvensjonelle prosess hvor elektrisk motstandsoppvarming benyttes, og det tredje illustrerer den ovenfor beskrevne fremgangsmåte.

I hvert av eksemplene var ekstrudatets diameter 3,4 cm på koagulerings tidspunktet, og den anvendte masse besto av den velkjente blanding av viskosefibre og natriumsulfatkrystaller. Prisen for elektrisiteten var 10,85 öre pr. enhet, og omkostningene for vanddampen for oppvarming av påsprøytingssyren var kr. 12,50 pr.

1000 kg vanndamp.

Eksempel 1 (sammenligningseksempel)

Et rep av viskosemasse som ovenfor beskrevet ble fremstilt ved ekstrudering av massen inn i en sammenfoldet hylse av vevet bomullslerret. Repet ble ført under en 9 meter lang innretning for påsprøyting av 5%-ig svovelsyre (pluss natriumsulfat for å holde oppløsningen ved  $40^{\circ}$  Tw) av  $95^{\circ}$ C. Ekstrudatets hastighet var 45,7 cm pr. minutt, hvilket ga en reaksjonstid på 20 minutter og en energipris for fullføring av koaguleringen på 7,6 öre pr. meter ekstrudat.

Eksempel 2 (sammenligningseksempel)

Et ekstrudert rep innhyllet i bomullslerret som ovenfor beskrevet ble ledet mellom to elektroder som førte en vekselström av frekvens 50 cykler pr. sekund, spenning 40 volt og styrke 380-400 amp. Repet ble vasket med varmt vann etter å ha passert elektrodene, for å fjerne overskudd av natriumsulfat, og for å bringe svampen i den samme tilstand som den i hvilken den ble erholdt i eksempel 1. Ekstrudatets fremföringshastighet var 53,4 cm pr. minutt, hvilket resulterte i en reaksjonstid på 3,25 minutter og en energipris for fullføring av koaguleringen på 7,36 öre pr. meter ekstrudat.

Eksempel 3

Et ekstrudert rep innhyllet i bomullslerret som ovenfor beskrevet ble ledet mellom to 0,9 meter lange elektroder som førte en tre-faset vekselström av spenning 40 volt og styrke 290-320 amp. Repet ble deretter ført under en 3 meter lang innretning for påsprøyting av 5%-ig svovelsyre (pluss natriumsulfat for å holde oppløsningen ved  $40^{\circ}$  Tw) av  $95^{\circ}$ C. Ekstrudatets fremföringshastighet var 53,4 cm pr. minutt, hvilket resulterte i en reaksjonstid på 7,5 minutter og en energipris for fullføring av koaguleringen på 5,22 öre pr. meter ekstrudat.

Den ovenfor beskrevne fremgangsmåte har således den fordel at den reduserer energiomkostningene sammenlignet med kjente fremgangsmåter, fordi den varme syre som påsprøytes for å fullføre regenereringsprosessen, kan oppvarmes på billigere måte enn ved bruk av elektrisitet, f.eks. ved bruk av vanndamp generert ved å brenne brenseloljer. Dessuten kan den foreliggende fremgangsmåte utføres vesentlig hurtigere enn tilfellet er når oppvarmningen utføres ute-

lukkkende ved hjelp av et oppvarmet væskemedium. En annen fordel er den at fasongen av den ferdige svamp av regenerert cellulose kan gjøres mer nøyaktig enn ved fremgangsmåten ved hvilken der utelukkende benyttes elektrisk motstandsoppvarmning.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte ved fremstilling av et svampmateriale av regenerert cellulose fra en svampdannende viskosepasta inneholdende smeltbare krystaller av natriumsulfatdecahydrat, ved at pastaen ekstruderes, eventuelt inn i en sammenfoldet tekstilhylse, hvorefter ekstrudatet oppvarmes ved å føre en elektrisk vekselstrøm gjennom dette inntil ekstrudatet når en temperatur som forårsaker i det vesentlige fullstendig koagulering, men som ikke er tilstrekkelig til å forårsake regenerering, hvorefter det koagulerte ekstrudat oppvarmes ved hjelp av en sur regenereringsvæske inntil regenerering er fullstendig, k a r a k t e r i s e r t v e d å t den elektriske oppvarmning avbrytes når krystallene i viskosepastaen er smeltet, hvorefter den dannede vandige oppløsning av natriumsulfat fortrenses ved at pastaen gjennomspyles med den sure regenereringsvæske, idet regenereringsvæsken sprøytes på den koagulerte viskosepasta.

