

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763358 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763358

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.11.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.11.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 26.05.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

25.11.1975 US 635017

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •International Playtex, Inc., Playtex Park Dover, Del., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Litt, Morton H., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Kumar, Narayan Ganesh, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Selluloosaliuos ja tästä valmistettuja tuotteita

Cellulosalösning och produkt framställd därav

International Playtex, Inc.; Playtex Park, Dover, Delaware, Yhdysvallat

Selluloosaliuos ja tästä valmistettuja tuotteita - Cellulosalösning och produkt framställd därav

Keksinnön kohteena ovat selluloosaliuokset, ja selluloosakuitujen, kalvojen, vaahtojen ja tehdastuotteiden valmistaminen niistä sekä selluloosan suora uuttaminen lignoselluloosamateriaaleista.

Selluloosan liuottaminen on ollut tärkeällä sijalla alan tutkimuksissa aivan selluloosakemian alusta lähtien. Selluloosaliuokset muodostavat selluloosakuitujen, -kalvojen, -vaahtojen ja muiden selluloosasta valamalla, muovaamalla tai muuten valmistamalla saatujen tuotteiden (joista tässä käytetään nimitystä "tehdastuote") perustan.

Johtuen selluloosan vahvasta kiteisestä rakenteesta, suhteellisen jäykästä rungosta ja korkeasta sulamispisteestä (hajoamislämpötilasta) selluloosa on vaikeammin liuotettava kuin lähisukua olevat polysakkaridit, esim. tärkkelys ja dekstraani. Tunnetut selluloosan liuottimet vaikuttavat muodostamalla ensin esim. selluloosanitraatin, -asetaatin, -ksantaatin, -eetterin tai -metallikompleksin. Selluloosaliuottimia ovat erilaiset väkevät mineraalihapot, jotkut väkevät suolaliuokset korotetuissa lämpötiloissa, erilaiset raskaiden metallien, kuten raudan, koboltin, nikkelin, kuparin, kad-

miumin tai sinkin orgaaniset amiinit ja ammonium- ja diamiinikompleksit, esim. cuoxam [tetra-aminokuparidihydroksidi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$] tai cuene [bis(etyleenidiamiini)kuparidihydroksidi $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]$], dibentsyyliidimetyyliammoniumhydroksidi, typpitetraoksidi asetonitrilissä tai dimetyyli-formamidissa tms. [Kts. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, Kirk-Othmer, 3 (1965), sivu 166; Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 2nd Ed., 4, (1965), sivu 601; Polymer Handbook, Brandrup & Immergut, Chapter VI, "Properties of Cellulose Materials", sivut 14-16); ja U.S. patentit 1,943,176 ja 3,305,499].

Tavanomaisten menetelmien, kuten viskoosi- ja asetaattiprosessien käyttöön selluloosa- ja selluloosajohdannaisien kuitujen ja muiden tuotteiden valmistuksessa liittyy nykyisin vaikeita ongelmia aina kohoavien pääomainvestointien, energian ja jäteongelmien kustannusten johdosta.

Erilaisten liuottimiin perustuvien menetelmien käyttöön, joissa selluloosa liuotetaan ja liuoksesta valmistetaan kuituja, kalvoja, vaah-toja ja muita tehdastuotteita, liittyy edelleen haittatekijöinä, että liu-otus saadaan näissä menetelmissä tapahtumaan reaktion avulla, jossa muodos-tuu liukenevampi selluloosasuola tai -kompleksi ja että näin liuotetut tuotteet ovat sekatuotteita, joista selluloosa on regeneroitava käyttäen kalliita puhdistus- ja talteenottomenetelmiä, tai että näillä liuoksilla on alentunut säilyvyys lämmössä tai kohonnut korrosiovaikutus, mitkä seikat usein ovat esteinä niiden käytölle selluloosakalvojen tai -vaahtojen val-mistuksessa tai samankaltaisissa käytöissä.

Esimerkiksi US.-patenttijulkaisussa 3,424,702 esitetään selluloosan liuottaminen nestemäisen rikkidioksidin ja alifaattisten sekundaaristen tai tertiääristen tai alisyklisten amiinien seokseen. Uskotaan, että nämä seok-set muodostamalla selluloosan -OH-ryhmien kanssa sulfiittipuoliestereitä, minkä jälkeen amiini muodostaa sulfiitin kanssa suolan tai vahvan vetysillan. Esteröinnin vaikutuksesta selluloosamolekyylin kiteisyys katoaa ja tapahtuu liukeneminen.

Näin muodostunut yhdiste on kuitenkin pysymätön ja hajoaa hitaasti huoneen lämpötilassa ja nopeammin korotetuissa lämpötiloissa. Tämän lämpö-pysymättömyyden vuoksi selluloosakuituja ei voida helposti valmistaa näistä liuoksista.

Tämän keksinnön eräänä kohteena on siten selluloosaliuosten valmis-taminen, joita voidaan käyttää selluloosakuitujen, -kalvojen, -vaahtojen ja muiden tehdastuotteiden valmistukseen ilman suuria pääomainvestointeja tai energia- ja jäteongelmia, joita nykyisillä menetelmillä on yhä enenevässä

määrin. Toisena kohteena tällä keksinnöllä on selluloosaliuosten valmistaminen ilman reaktiivisten liuottimien käyttöä, joita liuoksia voidaan käyttää suoraan hyväksi tunnettua tekniikkaa soveltaen selluloosat tuotteiden valmistukseen. Keksinnön muut kohteet ja edut selviävät seuraavasta kuvauksesta ja edullisten toteutusten esityksestä.

Keksinnön mukaan on havaittu, että selluloosa voidaan liuottaa hydratsiiniin ilman sen kanssa tapahtuvaa kemiallista reaktiota, jolloin saadut liuokset ovat pysyviä tai puolipysyviä normaalilämpötila- ja paineolosuhteissa, ja liuoksia voidaan käyttää sen jälkeen tuotteiden valmistukseen muuttamalla ne tavallisin teknisin menetelmin selluloosakuiduiksi, -kalvoiksi, -vaahdoiksi ja muiksi tehdastuotteiksi. Keksinnön mukaiset selluloosaliuokset voidaan siten muuttaa suoraan märkä- tai kuivakehräyksellä kuiduiksi tai valaa kalvoiksi ilman, että tarvitsee poistaa reaktioepäpuhtauksia.

Esillä olevan keksinnön erään toisen piirteen mukaan on havaittu, että selluloosan liukoisuuden hydratsiiniin ollessa erilainen kuin muiden puun aineosien, kuten ligniinin, hemiselluloosan ja pektiinin (joita tässä nimitetään lignoselluloosamateriaaliksi), hydratsiinia voidaan käyttää selluloosan erottamiseen näistä. Siten selluloosa voidaan erottaa raakapuusta, valkaisuamattomista kuiduista tai muista lignoselluloosa-aineksista ilman tavanomaisia kraft-, sulfiitti- tai muita massankeitto menetelmiä.

Hydratsiini ei ole tunnettu selluloosan liuottimena. Tiedetään, että hydratsiini aiheuttaa selluloosan turpoamista [kts. esim. Chemical Abstracts, 48, 7893i (1954) ja Chemical Abstracts 58, 8626d (1964)] ja että se muodostaa määrättyissä olosuhteissa additioyhdisteitä sen kanssa [kts. esim. Chem. Abstracts 32,1089 10 (1938); Chem. Abstracts 33, 4020 1 (1939); Chem. Abstracts, 34, 2587 2 (1940) ja Chem. Abstracts, 43, 8131i (1949)]. Aikaisemmin ei kuitenkaan ole ollut tunnettua, että selluloosa voidaan liuottaa hydratsiiniin ja suorittaa liuoksesta sen jälkeen selluloosakuitujen, -kalvojen ja tehdastuotteiden valmistusta.

Nyt on keksitty, että korotetuissa lämpötiloissa selluloosa liukenee puhtaaseen hydratsiiniin tai myös hydratsiiniin, joka on laimennettu sen kanssa sekoittuvalla lisäliuottimella. Selluloosan hydratsiiniliuoksia voidaan näin muodostaa lämpötiloissa aina noin 100°C:sta noin 250°C:seen asti. Käytettäessä yli hydratsiinin kiehumapisteen (113°C) olevia lämpötiloja on toimittava paineessa, jotta aineosat pysyisivät nestefaasisissa. Edullinen liuotuslämpötila on noin 150-210°C ja edullisin 160-200°C, jolloin korkeammat lämpötilat edistävät liukenemistä. On kuitenkin varottava liian

korkeita lämpötiloja, koska silloin saattaa tapahtua selluloosan hajoamista.

Kaupallisesti saatava vedetön hydratsiini sisältää tavallisesti laimennusaineena vettä vähintään noin 3 paino-%, usein 4 %. Selluloosa liukenee tämän keksinnön korotetuissa lämpötilaolosuhteissa tämän puhtausasteen hydratsiiniin, tosiasiaassa jopa hydratsiiniin, jonka vesi-% on noin 30 %. Hydratsiini voidaan myös sekoittaa muiden laimentimien kanssa ja sen liuotuskyky säilyy kuumennettaessa. Hydratsiinin laimennusaste, jolla sen selluloosan liuotuskyky vielä säilyy, on riippuvainen laimentimen koostumuksesta, liuotuslämpötilasta liuotettavan selluloosaa polymeraatioasteesta (D.P.), selluloosan konsentraatiosta ja muista systeemin parametreistä. Yleensä liuotinväliaine sisältää vähintään 50 paino-%, edullisesti 70 paino-% hydratsiinia. Sellaisia aineita, jotka itse turvottavat selluloosaa, esim. dimetyylisulfoksidia, voidaan sekoittaa hydratsiiniin suurempinakin määrinä (esim. aina 70 paino-%:iin asti seoksen koko painosta).

Minkä tahansa polymeraatioasteen omaavaa selluloosaa voidaan keksinnön menetelmällä liuottaa hydratsiiniin kuumentamalla. Siten selluloosaa, jonka D.P. arvo on niinkin alhainen kuin noin 50 tai niinkin korkea kuin noin 2500, voidaan täten liuottaa, kuitenkin kuidun muodostukseen ym. tarkoituksiin edullisia D.P. arvoja ovat noin 100-2500 ja erityisen edullisia noin 200-2100.

Mainituissa olosuhteissa määritellyllä polymeraatioastevälillä olevat selluloosat voidaan liuottaa hydratsiiniin aina noin 30 paino-%:n väkevyyksiin asti. Erityisen edullisia kalvojen ja kuitujen valmistukseen ovat selluloosaliuokset, joiden pitoisuus on yli noin 5 %, edullisesti noin 10-20 %, kun taas niinkin alhaisen selluloosapitoisuuden kuin noin 1 % sisältävät liuokset ovat käyttökelpoisia muihin tarkoituksiin.

Näin muodostetut liuokset voivat olla joko termodynaamisesti pysyviä todellisia liuoksia tai metastabiileja liuoksia aina riippuen yllä mainituista parametreistä, so. lämpötilasta, hydratsiinin puhtausasteesta (laimennusasteesta), liuotetun selluloosan D.P.-arvosta ja sen pitoisuudesta kyseiseen liuottimeen. Kumpaakin liuosmuotoa voidaan käyttää tavallisella tavalla selluloosakuitujen, -kalvojen, -vaahtojen tai tehdastuotteiden valmistukseen.

Sitoutumatta mihinkään teoriaan uskotaan, että hydratsiini liuottaa selluloosan olosuhteissa, joissa sen koheesioenergiatiheys on suunnilleen sama kuin selluloosan koheesioenergiatiheys. Tässä suhteessa hydratsiini näyttää eroavan useista muista liuottimista, esim. 1,1-dimetyylihydratsiinista, dimetyylisulfoksidista/vesiseoksesta, vedestä ja vesi/metanoliseoksista

(kts. vertailukokeet C ja J-N alla), joiden on havaittu olevan tehottomia selluloosan liuottimina olosuhteissa, joissa niiden koheesioenergiatiheyden on laskettu olevan suunnilleen sama kuin selluloosan. Riippumatta siitä, mikä se fysikaalinen mekanismi on, jolla liuokset muodostuvat, tarkoituksena on kuitenkin rajoittaa keksintö selluloosaliuoksia ja niistä valmistettuja tuotteita koskevaksi siten kuin se on esitetty patenttivaatimuksissa.

Keksinnön mukaiset hydratsiiniliuokset voidaan kuivakehrätä kuiduiksi suulakepuristamalla tällainen liuos suulakevyöhykkeen kautta kosketuksiin kuumennetun haihtuvan väliaineen kanssa, jotta liuotin saataisiin haihtumaan siitä. Vaihtoehtona on käyttää tavallisia märkäkehräysmenetelmiä, jossa viskoosinen puriste injisoidaan ei-liuottimeen, koaguloidaan ja venytetään kuiduiksi. Joissakin tapauksissa keksinnön mukaisille liuoksille voidaan suorittaa myös haihdutuskehräys suulakepuristamalla korotetussa lämpötilassa ja paineessa rei'itetyn kehrusuulakkeen kautta ilmaan normaali-paineessa, esim. US.-patenttijulkaisussa 3,542,715 kuvatulla tavalla. Keksinnön mukaisista liuoksista voidaan siten muodostaa kuituja käyttäen tunnettuja kuidunmuodostusmenetelmiä.

Selluloosakalvoja voidaan valmistaa keksinnön mukaisista liuoksista valuaihiosta ja haihduttamalla liuotin niistä tai suulakepuristamalla koagulaatiokylpyyn, minkä jälkeen voidaan haluttaessa suorittaa kalvon yksiakseli- tai kaksiakselisuuntaus.

Selluloosavaahtoja voidaan valmistaa väkevistä liuoksista esim. valamalla kappaleita ja huuhtomalla liuotin pois vedellä, tai sisällyttämällä väkeviin liuoksiin hydratsiiniin liukenemattomia aineita, valamalla sitten kappaleita, koaguloimalla ne tai antamalla niiden kiteytyä ja uuttamalla pois liukenematon aines. Vaahtoja voidaan myös muodostaa antamalla ainakin osan hydratsiiniliuottimesta paisuntahaihtua, jolloin kiehumisen aiheuttaa vaahtoamisen. Liuokseen voidaan lisätä paisunta-ainetta, alhaalla kiehuvia lisäliuottimia tai muita alalla tunnettuja tavallisia lisäaineita.

Lisäksi keksinnön mukaisista liuoksista voidaan valmistaa muita tehdastuotteita valamalla, muovaamalla tai suulakepuristamalla siitä halutut tuotteet. Tällä tavoin selluloosan hydratsiiniliuoksesta voidaan suoraan valmistaa minkä tahansa etukäteen määrätyn rakenteen omaavia tuotteita.

Selluloosan liuottamista hydratsiiniin voidaan, kuten yllä esitettiin, käyttää hyväksi selluloosan erottamiseksi lignoselluloosamateriaaliseoksis-ta tai koko materiaalin hyväksikäyttämiseksi ilman erottamista. Erottaminen voidaan suorittaa esimerkiksi dispergoimalla puuhaketta, lastuja tms. hyd-

ratsiiniin, ja käyttämällä hyväksi selluloosan ja lignoselluloosamateriaalin erilaista liukoisuutta hydratsiiniin näiden erottamiseksi. Selluloosaa voidaan senjälkeen käyttää mihin tahansa haluttuun menetelmään kuitujen tai kalvojen tai muiden lopputuotteiden valmistamiseen.

Seuraavassa kuvataan edullisia menetelmiä selluloosaliuosten valmistamiseksi ja selluloosakuitujen, -kalvojen ja -vaahtojen valmistamiseksi niistä sekä selluloosan uuttamiseksi hydratsiinilla lignoselluloosamateriaalista. Seuraavassa kuvauksessa ja useissa valaisevissa esimerkeissä kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja -prosentteja, jollei muuta ilmoiteta. Kaikki lämpötilat on ilmoitettu Celsius-asteina.

Kuten yllä esitettiin, olosuhteet, joissa selluloosa saadaan liukenemaan, voivat vaihdella useista toisistaan riippumattomista parametreista johtuen, joita ovat liuotettavan selluloosan polymeraatioaste, selluloosan väkevyys hydratsiiniliuoksessa, liuottimen sisältämät määrät vettä tai muita liuottimia ja liuotuslämpötila. Esimerkiksi käytettäessä selluloosaa, jonka polymeraatioaste on noin 500 ja olennaisesti vedetöntä hydratsiiniliuotinta selluloosa voidaan liuottaa 30 %:iseksi liuokseksi noin 200°C:ssa. Toisena esimerkkinä mainittakoon, että polymeraatioasteen 2100 omaava selluloosa voidaan liuottaa samoissa olosuhteissa noin 10 %:iseksi liuokseksi. Liuotusolosuhteet, jotka tarvitaan määrättyjen selluloosamäärien liuottamiseen hydratsiiniliuottimeen, voivat vaihdella suuresti aina riippuen kulloinkin käytetyistä parametreista.

Keksinnön esimerkeissä todettiin, että "vedetön" hydratsiini, joka sisälsi 4 % vettä liuotti selluloosaa, jonka polymeraatioaste oli 2100. Toisaalta hydratsiinihydraatti (vettä noin 35 paino-%) ei liuottanut suhteellisen korkeamolekyyllipainoista selluloosaa (kts. kontrolli A alempana). Alempimolekyyllipainoiset selluloosat voidaan kuitenkin liuottaa hydratsiiniin, jonka vesipitoisuus voi nousta aina 30 paino-%:iin asti seoksen painosta.

Kuten yllä todettiin, hydratsiiniliuotinsysteemiin voidaan sisällyttää muita liuottimia, stabilointiaineita ja muita lisäaineita ilman liuotuskyvyn menettämistä. Tällaisten lisäaineiden lisääminen voi olla edullista teollisessa käytössä kustannusten vähentämiseksi ja hydratsiiniliuottimen haihtuvuuteen ja mahdolliseen räjähtävyyteen liittyvien vaarojen vuoksi.

Esimerkkejä sopivista hydratsiinin stabilointiaineista ovat sellaiset sulfamidoasetattisuolat, joita on kuvattu US.-patenttijulkaisussa 2,680,066, sekä aluminium-, sinkki- ja kadmiumoksidit, joita on esitetty US.-patenttijulkaisussa 2,837,410. Myös muita tunnettuja stabilointiaineita

voidaan käyttää keksinnön mukaan valmistetuissa liuoksissa.

Esimerkkejä keksinnön mukaisiin selluloosaliuoksiin sisällytetyistä sopivista laimennusaineista ovat inertit polaariset liuottimet, kuten N-metyylipyrrolidoni, dimetyyliasetamidi, ammoniakki, metyyliamiini, etyyliamiini, etyleenidiamiini, dimetyylihydratsiini, metanoli, dimetyylisulfoksidi ja glykolit, etanoliamiinit jne. käytettyinä sellaisissa suhteissa, että hydratsiinia on riittävästi läsnä selluloosan liuottamiseen.

Muita tunnettuja selluloosan liuottamista edistäviä lisäaineita, jotka ovat pysyviä hydratsiiniliuoksissa, voidaan myös lisätä selluloosaliuoksiin. Tällaisina lisäaineina voidaan liuotinsysteemiin sisällyttää kvaternäärisiä ammoniumhydroksideja, esim. yllä mainittua dibentsyyldimetyyliammoniumhydroksidia, tai muita samankaltaisia emäksisiä liuottimia.

Varsinkin sellaisten liuosten valmistuksessa, joista on tarkoitus valmistaa selluloosakuituja tai -vaahtoja paisuntahaihduttamalla, on edullista käyttää mukana alhaalla kiehuvia laimennusaineita. Sellaisen liuottimen lisääminen, jonka latentti höyrystymislämpö on olennaisesti alempi kuin hydratsiinin, on välttämätöntä, jotta kaikki tai olennaisesti kaikki hydratsiini saataisiin haihtumaan korotetussa lämpötilassa. On esimerkiksi havaittu, että selluloosavaahdoja voidaan valmistaa paisuntahaihduttamalla hydratsiini/etyleenidiamiini- tai hydratsiini/ammoniakkiselluloosaliuoksia. Näin muodostetuilla vaahdoilla on monenlaista käyttöä. Niitä voidaan käyttää esim. pakkausmateriaaleina tai absorbentteina.

Seuraavat esimerkit valaisevat esillä olevan keksinnön menetelmiä, koostumuksia ja tuotteita. Näissä esimerkeissä samoin kuin edellä olevassa kuvauksessa kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja paino-%:eja ja kaikki lämpötilat Celsius-asteina, jollei muuta ilmoiteta.

Esimerkit 1-4

Selluloosan liuottaminen hydratsiiniin

Seuraavissa esimerkeissä selluloosa liuotettiin hydratsiiniin korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa korkeapaine-Fisher-Porter-aerosoliputkissa (Carius-polttoputki). Aerosolireaktioputket upotettiin ruostumattomasta teräksestä valmistettuun noin 8,5 litran astiaan, joka oli täytetty kuumennusöljynä käytetyllä maapähkinäöljyllä. Jokainen putki oli yläpäästään yhdistetty sopivan Cajon-tarkkuusliittimen välityksellä painemittariin, neulaventtiiliin ja varaventtiiliin. (Reaktioputkissa vallitseva lämpötila mitattiin muodostuneen paineen avulla). Reaktioputki-venttiilisysteemiä nostettiin öljyhauteesta tai laskettiin siihen tarpeen mukaan kaukosäädetyllä kaksisuuntaisella synkronimoottorilla. Laitteen eteen

sijoitettiin Fischer-Scientific Safety Shield. Öljyhaude pidettiin etukäteen määrättyssä lämpötilassa $\pm 1^\circ$ uppokuumentajan, elohopeakontakttilämmön-säätimen ($0-3''^\circ\text{C}$) ja siihen liitetyn sähköreleen avulla.

Kussakin seuraavassa esimerkissä käytettiin selluloosana puuvillalintteriä (97-98 % alfaselluloosaa, DP = 2100).

Taulukko I

Puuvillalintterin liuotus hydratsiiniin

Esim.	Selluloosan väkevyyden hydratsiinissa (paino-%)	Haude-lämpötila ($^\circ\text{C}$)	Lopullinen muodostunut paine ja lämpötila ($^\circ\text{C}$)	Huomioita
1	1	225	276 kPa (noin 170°)	5 minuutin kuumennuksen jälkeen selluloosa oli täysin dispergoitunut ja 15 minuutin kuumennuksen (276-345 kPa) jälkeen täysin liuennut, jolloin saatiin läpikuultava liuos
2	2	225	552 kPa (noin 180°)	Täydellinen dispergoituminen 69 kPa:ssa ja täydellinen liukeneminen 552 kPa:ssa. Jäähdytettäessä huoneen lämpötilaan ja normaalipaineeseen ei tapahtunut saostumista. 20 tunnin seisotuksen jälkeen läpikuultavana geelinä saatu liuos sameni ja edelleen 3-4 vrk:n kuluttua muuttui kiinteäksi.
3 [*])	10	250	690 kPa	Näissä olosuhteissa selluloosa liukeni täydelleen.
4	4	250	690 kPa (noin 190°)	Näissä olosuhteissa selluloosa liukeni täydelleen. Liuos kaadettiin sekoitetaan veteen. Näin muodostetut neste-pisarat muuttuivat vähitellen sameiksi (noin 1,5 tunnissa).

^{*}) Tässä esimerkissä käytettiin selluloosan liuottimena hydratsiini-etyleenidiamiiniseosta (70:30, vol/vol).

Esimerkin 4 liuotettua selluloosaa voidaan kuvata seuraavasti.

Ensin saostuneen selluloosan läpikuultavat hiukkaset pestiin useampaan kertaan vedellä ja kuivattiin sitten tyhjiössä 40°C :ssa 22 tuntia hydratsiinin poistamiseksi. Raan ja käsitellyn selluloosan Fourier-Transform IR-spektri määritettiin KBr-kuulilla. Kiteisyyskerroin laskettiin Nelson'in ja O'Connor'in menetelmällä [J.Applied Poly. Sci., 8, 1325 (1964)]

ja se oli 0,95 raa'alla näytteellä ja 1,0 käsitellyllä näytteellä. Röntgen-difraktogrammillä saatiin raakamateriaalista puristetuille kuulille 89 %:n kiteisyys ja käsitelystä näytteestä puristetuille kuulille 75 %:n kiteisyys. Nämä määritettiin Segal'in et al. esittämällä menetelmällä [J.Applied Poly, Sci., 8, 1325 (1964)]. Raakamateriaalilla oli selluloosan I rakenteen mukainen röntgendifraktiomalli kun taas käsitellyllä näytteellä saatu diffraktiomalli vastasi selluloosan II rakennetta.

Kontrollikokeet A-N

Yritykset liuottaa selluloosa muihin liuottimiin

Seuraavissa esimerkeissä samaa puuvillalintteriä kuin esimerkeissä 1-4 koetettiin liuottaa erilaisiin muihin liuottimiin käyttäen samaa koe-laitteistoa ja samoja olosuhteita kuin yllä. Saadut tulokset nähdään taulukossa II.

Taulukko II

Yritykset liuottaa puuvillalintteri eri liuottimiin

Kont- rolli	Liuotin ja näytteen väkevyys siinä (paino-%)	Haude- lämpö- tila (°C)	Lopullinen muodostunut paine, aika ja lämpötila (°C)	Huomioita
A	Hydratsiini- hydraatti 1 %	225	827 kPa (noin 180°)	Vahvasti turvonnut; ei värin muutosta; ei nopeata turpoa- misen lisääntymistä missään vaiheessa.
B	Hydratsiini/ etyleenidi- amiini (50: 50, v/v) 10 %	250	690 kPa (noin 220°)	Selluloosa ei liuennut. Huo- mattavaa turpoamista havaittiin.
C	1,1-dimetyyli- hydratsiini, 1 %	250	1241 kPa; 1 h	Huomattavaa selluloosan turpoa- mista. Dispergoitumista tai liukenemista ei havaittu.
D	Etyleenidi- amiini	225	483 kPa; 1 h	Turposi 5-6-kertaiseksi, muttei dispergoitunut.
E	Etyleenidiämi- ni/H ₂ O, 1 %	225	827 kPa; 1 h	Turposi noin 4-kertaiseksi; ei dispergoitunut.
F	Formamidi, 1 %	250	103 kPa; 1/2 h	Ei turpoamista.
G	Morfoliini, 1 %	250	620 kPa; 1/2 h	Ei turpoamista.
H	Etyleenidi- glykoli, 1 %	250	103 kPa; 1/2 h	Ei turpoamista.
I	6 % SO ₂ vesi- (H ₂ SO ₃)-liuok- sessa	225	1034 kPa; 1 h. (noin 180°)	Ei turpoamista tai dispergoitu- mista.

Vertaa Innio Hara ja Kingo Yokota Sen-I Gakkainhi, 24(9), s. 415-424 (1968); U.S.-patentti n:o 3,424,702.

Taulukko II (jatkoa)

Kont- rolli	Liuotin ja näytteen väkevyys siinä (paino-%)	Haude- lämpö- tila (°C)	Lopullinen muodostunut paine, aika ja lämpötila (°C)	Huomioita
J	70/30 DMSO/ vesi, 1 %	220	414 kPa; 2 h	E turpoamista eikä liukenemista.
K	vesi, 1 %	280	1517 kPa; 2 h (noin 200°)	Ei turpoamista eikä liukene- mista; massa muuttui harmaak- si. Jäähdytettäessä erkani nestettä pinnalle; saostumis- ta ei havaittu. Selluloosa- massaa käsin kokeiltaessa sen lujuus oli pysynyt samana.
L	90/10 vesi/ metanoli, 1 %	220	690 kPa; 2 h (noin 170°)	Ei turpoamista eikä liukenemista.
M	80/20 vesi/ metanoli, 1 %	220	758 kPa; 2 h	Ei turpoamista eikä liukenemista.
N	70/30 vesi/ metanoli, 1 %	220	827 kPa; 2 h	Ei turpoamista eikä liukene- mista.

Esimerkit 5-9

Selluloosan liuottaminen hydratsiiniin eri väkevyisiksi liuoksiksi ja kalvojen ja kuitujen valmistus näistä liuoksista.

Seuraavissa esimerkeissä liuotettiin eri painomääriä selluloosaa hydratsiiniin eri väkevyisten liuosten saamiseksi käyttäen yllä esimerkeis-
sä 1-4 kuvattuja aerosolireaktioputkia. Sekoituspuna korkeaviskoosisia liuoksia valmistettaessa kuhunkin reaktioputkeen oli upotettu suuri teflon-
päällysteinen magneettisekoittaja, jolloin magneetin liikettä säädettiin putken ulkopuolelta käsin magneetilla.

Esimerkki 5

Puuvillalintterin liuotus 1 %:iseksi liuokseksi hydratsiiniin.

Tässä esimerkissä samaa puuvillalintteriä, jota käytettiin edellisissä
esimerkeissä, leikeltiin pieniksi paloiksi ja kastettiin reaktioputkessa ole-
vaan vedettömään hydratsiiniin (25 ml). Putki pantiin öljyhauteseen noin
huoneen lämpötilassa ja haudetta alettiin kuumentaa.

Hydratsiini turvotti selluloosan aluksi noin 4-5 kertaiseksi alku-
tilavuudesta. 5 minuutin kuluttua 55°C:ssa selluloosa alkoi hajota. 139°C:ssa
selluloosa oli täysin hajonnut. 186°C:ssa (138 kPa) seos alkoi paksuuntua.

195°C:ssa (200 kPa) seos alkoi kirkastua. 200°C:ssa (234 kPa) seos oli melko viskoosinen ja lähes kirkas. 203°C:ssa seos oli täysin kirkas ja melko viskoosinen.

Putki jäähdytettiin huoneen lämpötilaan poistamalla se hauteesta ja antamalla sen jäähtyä. Paineen alennuttua normaalipaineeksi liuos pysyi kirkkaana. Avaamattomassa putkessa liuos oli kirkas vielä seuraavana päivänä.

Esimerkki 6

Puuvillalintterin liuotus 5 %:iseksi hydratsiiniliuokseksi ja kalvojen ja kuitujen valmistus liuoksesta.

Tässä esimerkissä reaktioputkeen pantiin 3,5 g yllä mainittua puuvillalintteriä ja 70 ml hydratsiinia. Putkeen pantiin suurempi magneettisekoittaja kuin esimerkissä 5 paremman sekoituksen aikaansaamiseksi syntyvässä korkeampiviskoosisessa liuoksessa.

Putki upotettiin 180°C:een öljyhauteeseen ja poistettiin siitä useita kertoja sekoitusta varten. 138 kPa:ssa liuos alkoi paksuuntua. 190°C:ssa hyvällä sekoituksella lähes kaikki selluloosa oli liuennut pientä pohjalla olevaa määrää lukuunottamatta. Putkea kuumennettiin sitten 20 minuuttia 195°C:ssa. Pieni liukenematon määrä jäi pohjalle kiinnittyneenä putken pohjaan ja sivuihin.

Jäähdytettynä liuoksessa ei ollut kuplia. Liuos kaadettiin 50°C:ssa puhtaille lasilevyille ja levitettiin Gardner-veitsellä 0,5, 0,9 ja 1,5 mm:n paksuisten märkien kalvojen muodostamiseksi. Hydratsiini voitiin poistaa näistä, jolloin saatiin kääreiksi sopivia selluloosakalvoja.

Osa liuoksesta märkäkehrättiin kuiduiksi kaatamalla liuos muoviseen kertakäyttöruiskuun ja injisoimalla liuosta 10 %:iseen etikkahappoliuokseen neulalla n:o 19. Suulakepuriste oli läpimitaltaan 1,5 mm. Neula poistettiin ja liuos painettiin ruiskun aukon kautta, jolloin saatiin 3-4 mm:n suulakepuristetta. Kun tätä venytettiin hitaasti, se oheni kuiduksi ja muuttui valkoiseksi. Kun tätä kuitua vedettiin hitaasti (1 cm/sek), suulakepuristeen päästä saatiin kehrätty jatkuva kuitu. Useita kuitupituuksia jätettiin etikkahappoliuokseen yön yli ja kuivatettiin sitten vapaasti ilmassa.

Esimerkissä 6 kuvatuista selluloosakalvoista ja kuiduista otettiin tasolevyröntgenkuvia. Kuiduissa havaittiin lievää suuntausvaikutusta ja 5 heijastusta. Ilmakuivassa kalvossa oli 5 heijastusta ja se osoittautui erittäin kiteiseksi, koska amorfista hajontaa oli vain vähän. Kuidun ja kalvon Bragg-etäisyydet on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Esimerkin 6 selluloosakuidun ja -kalvon Bragg-etäisyydet

Kuitu, d(Å)	Kalvo, d(Å)	Selluloosa II [*] , d(Å)	Selluloosa II ^{**} , d(Å)
7,27	7,35	7,26	7,18
4,45	4,33	4,48	4,44
			4,35
4,14		4,10	4,05
3,16	3,08		3,13
2,48	2,53		2,55
	2,18		2,21, 2,23, 2,12

*) J. Appl. Polymer Sci., 8, 1325 (1964).

**) Lämpökäsiteltyjen raionkuitujen (selluloosa II) vahvimmat heijasteet. Yksityinen tiedonanto, Dr. J. Blackwell, Case Western University. Ei vielä julkaistu.

Esimerkissä 6 kuvatulla tavalla valmistetun 0,01 mm:n valetun kalvon IR absorptiospektri määritettiin. Valetun filmin kiteisyyden arvioimiseen käytettiin kiteisyysindeksi-suhdetta, so. 1372 cm^{-1} :ssä saadun absorption ja 2900 cm^{-1} :ssä saadun absorption suhdetta [Nelson ja O'Connor, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1325 (1964)]. Tämä suhde oli 0,75. Tunnettua, mahdollisimman suuren kiteisyyden omaavaa selluloosaa voidaan valmistaa esim. hydrolysoimalla Fortisan'ia, erittäin kiteistä selluloosa II, poistamalla amorfiset osat siitä ja tuottamalla Fortisan-hydroselluloosaa. Tällaisella hydroselluloosalla on suhde 0,75-0,76, mikä vastaa Röntgen-tekniikalla saatua 85 %:n kiteisyyttä. Korkein hydrolysoimattomalle selluloosa II:lle saatu kiteisyysindeksisuhde on Fortisan-raionille saatu 0,68, mikä vastaa Röntgen-kiteisyyttä 80 %.

Esimerkki 7

Puuvillalintterin liuottua 7 %:seksi hydratsiiniliuokseksi ja kalvojen ja kuitujen valmistus liuoksesta

5,0 g puuvillalintteriä (CL-100, valmistaja: International Filler, massa koostui 97 %:sta alfaselluloosaa ja sen DP oli 2100) pantiin reaktio-putkeen yhdessä 70 ml:n kanssa hydratsiinia. Putki upotettiin 150°C :n öljyhauteeseen. Liuos paksuni lämpötilan kohotessa.

Silloin tällöin sekoitettiin käsin magneetilla. 195°C:ssa (483 kPa) seos alkoi kirkastua. Useamman minuutin kuumennuksen jälkeen 200°C:ssa seos kirkastui täysin.

Näin tuotetusta selluloosaliuoksesta voidaan muodostaa kalvoja ja kuituja.

Esimerkki 8

Puuvillalintterin liuotus 7 %:seksi hydratsiiniliuokseksi ja kalvojen ja kuitujen valmistus liuoksesta

5,0 g puuvillalintteriä sekoitettiin reaktioputkessa 70 ml:aan hydratsiinia. Öljyhaude esikuumennettiin 180°C:seen ja putki upotettiin siihen. Tapahtui kiivasta kiehumista. Putki upotettiin ja nostettiin vuorotellen, kunnes saavutettiin paine 69 kPa. Paineessa 138 kPa reaktioputki poistettiin ja liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla. Selluloosaseoksen pohja oli siksi viskoosinen, ettei sitä voitu sekoittaa.

Kuumennusta ja sekoitusta toistettiin, kunnes saavutettiin paine 345 kPa, jolloin magneettisekoittaja ei enää jaksanut toimia. Kuumennusta jatkettiin sitten 195°C:seen. Liuoksen jäähtyttyä yritettiin putken pohjalta olevaa selluloosamassaa hajottaa metallisauvalla. Se oli kuitenkin niin sitkeätä ja kumimaista, ettei tässä onnistuttu.

Uudelleenkuumennetusta selluloosamassasta valmistettiin valamalla ja suulakepuristamalla kalvoja ja kuituja.

Esimerkki 9

Puuvillalintterin liuotus 10 %:seksi hydratsiiniliuokseksi ja kalvojen ja kuitujen valmistus

7 g puuvillalintteriä ja 70 ml hydratsiinia pantiin reaktioputkeen. Putkeä kuumennettiin sekoittaen. Putken reunoille muodostui geeliä. Putki upotettiin ja nostettiin vuorotellen hauteesta ja putken reunoja raaputettiin magneettisekoittajalla. 2 tunnin vuorottelevan upottamisen ja sekoittamisen jälkeen geelinmuodostuksesta voitiin päätellä täydellisen liukenemisen tapahtuneen.

Kun liuoksen kupliminen oli lakannut, liuos oli liian viskoosinen, jotta muodostuneet kuplat olisivat voineet poistua siitä. Osasta liuosta valettiin kalvoja, joissa kuitenkin kuplien vuoksi oli virheitä. Seoksesta vedettiin myös kuituja.

Esimerkeistä 5-9 voidaan havaita, että liuoksen viskositeetti on riippuvainen selluloosaliuoksen väkevyydestä. Käyttämällä tehokkaita sekoittajia ja alemman D.P.-asteen selluloosia voidaan valmistaa liuoksia, joiden selluloosapitoisuus on yli 10 %.

Useimmat esimerkkien 6-9 selluloosan hydratsiiniliuoksista pysyivät huoneen lämpötilassa kirkkaina jopa 4-5 vrk. Jotkut liuokset alkoivat samentua jo yhden vuorokauden kuluttua. On kuitenkin ilmeistä, että selluloosa pysyy liuoksessa riittävän pitkän ajan, jotta siitä voitaisiin jatkokäsittelyssä valmistaa kalvoja, kuituja, vaahtoja tai tehdastuotteita.

Esimerkki 10

Selluloosavaahdon valmistus puuvillalintterin liuoksista hydratsiini-etyleenidiamiiniseokseen

Selluloosavaahto voidaan valmistaa seuraavalla tavalla: Valmistettiin selluloosa liuos hydratsiini/etyleenidiamiiniseokseen (70:30, vol/vol) samoin kuin esimerkissä 3. Alennettaessa painetta reaktioputkessa 690 kPa:sta normaalipaineeseen, osa liuottimesta haihtui ja reaktiokolviin muodostui viskoosinen vaahtomainen tuote. Tuote kovettui 20 tunnin kuluessa, ja se pestiin vedellä. Mikroskoopilla tarkasteltaessa voitiin havaita sillä olevan vaahtomainen rakenne.

Esimerkki 11

Alhaismolekyyllipainoisen liukenevan massan liuotus hydratsiiniin

Alhaismolekyyllipainoinen liukeneva massa (Rayonier Corp., R550) jonka D.P. oli 550, liuotettiin vedettömään hydratsiiniin (puhtaus. 96-97 %) käyttäen esimerkin 1 menetelmää ja laitetta. 0,1 %:n selluloosapitoisuudella muodostui liuos 180°C:ssa 55 minuutin sekoituksen jälkeen. 33 %:n selluloosapitoisuudella saatiin liuos 450 minuutin sekoituksen jälkeen lämpötilassa 201°C.

Näistä liuoksista voitiin valmistaa yllä kuvatulla tavalla kalvoja ja kuituja.

Esimerkki 12

Korkeamolekyyllipainoisen liukenevan massan liuotus hydratsiiniin

Käytettäessä esimerkin 11 menetelmässä korkeamolekyyllipainosta liukenevaa massaa, jonka D.P. oli 1650 (Rayonier Corp., R 1650), saatiin samankaltaisia tuloksia selluloosan liuetessa hydratsiiniin, jolloin liuoksesta voitiin muodostaa kalvoja ja kuituja.

Esimerkki 13

Selluloosan erottaminen lignoselluloosamateriaalista

Tammilastuja dispergoitiin vedettömään hydratsiiniin huoneen lämpötilassa (noin 20°C) ja kuumennettiin paineessa, kunnes liukeneminen tapahtui (190°C). Liuos jäädytettiin, jolloin siihen muodostui geelimäinen massa. Jäännösluokseen lisättiin vettä, jolloin saatiin värillinen sakka. Seisottaessa sakka muuttui valkoiseksi värillisen epäpuhtauden erottuessa. Valkea sakka oli selluloosaa.

Esimerkki 14

Selluloosan liuotus hydratsiinin ja laimennusaineiden seoksiin

Esimerkin 1 menetelmällä valmistettiin puuvillalintteristä 1 %:nen liuos hydratsiiniin. 20 ml:n pulloihin lisättiin sopivia tilavuusmääriä eri liuottimia ja hydratsiinia seoksiksi, joiden tilavuus oli 10 ml. Kuhunkin seokseen lisättiin noin 0,2 ml 1-%:sta selluloosan hydratsiiniliuosta, pullo suljettiin ja sen sisältöä sekoitettiin huoneen lämpötilassa. Selluloosan liukoisuus arvioitiin tekemällä havaintoja selluloosasakan muodostumisesta tai puuttumisesta. Geelidispersioiden mahdollisuuden poissulkemiseksi lisättiin ylimäärin laimenninta. Dispergoitun, kuitumaisen sakan syntymisen vahvisti, että alunperin oli saatu liuos. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Taulukko IV

Selluloosan liukenevuus hydratsiini/laimennusaineseoksiin

Laimennusaine	Hydratsiini/laimennus- aine tilavuussuhde	Käyttäytyminen
Metanoli	75/25	liukeni
metanoli	50/50	saostui
1,1-dimetyyli- hydratsiini	75/25	liukeni
1,1-dimetyyli- hydratsiini	50/50	saostui
dimetyylisulfoksidi	75/25	liukeni
"-	50/50	"-
"-	40/60	"-
"-	30/70	saostui 5 min. kuluttua
"-	20/80	ei liuennut
N-metyylipyrrolidoni	70/30	liukeni
"- 1	50/50	ei liuennut
NH ₃ , vedetön 2	14/25	liukeni
"- 2	14/30	saostui

1. Käytettiin 5 %:sta liuosta, joka ei dispergoitunut. Viskoosisen massan reunat muuttuivat valkeiksi.
2. Selluloosa liuotettiin aluksi hydratsiiniin 0,3 %:seksi liuokseksi. Suljettuun systeemiin lisättiin NH₃:a paineella huoneen lämpötilassa.

Tässä kuvattuihin menetelmien, koostumusten ja tuotteiden parametreihin voidaan tietenkin tehdä erilaisia muutoksia ilman, että sen vuoksi poikettaisiin esillä olevan keksinnön suojapiiristä. Keksintö ei siten rajoitu edellä olevaan kuvaukseen ja sen edullisiin toteutusmuotoihin, vaan se on rajattu seuraavilla patenttivaatimuksilla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä selluloosatuohteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että selluloosa liuotetaan hydratsiiniin ja selluloosatuohte valmistetaan saadusta liuoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin, johon selluloosa on liuotettu, sisältää vähintään 30 paino-% hydratsiinia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin, johon selluloosa on liuotettu, sisältää vähintään 50 paino-% hydratsiinia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin, johon selluloosa on liuotettu, sisältää vähintään 70 paino-% hydratsiinia.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosa liuotetaan 100-250°C:n lämpötilassa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotetulla selluloosalla on polymeraatioaste 50-2500 ja että selluloosaa liuotetaan hydratsiiniin määrinä aina 30 paino-%:iin asti.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydratsiiniliuotteeseen on sekoitettu laimennusainetta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimennusaineena on vesi, ja että vettä on sekoitettu hydratsiiniin aina 30 paino-%:iin asti.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos kehrätään selluloosakuiduksi.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos suulakepuristetaan selluloosakalvoksi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos muodostetaan selluloosavaahdoksi.