

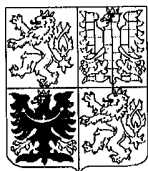
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 3027

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.02.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.02.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19707387**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/00729**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/38221**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 08 B 9/00

(71) Přihlašovatel:

ACORDIS KELHEIM GMBH, Kelheim,
DE;

(72) Původce:

Poggi Tatjana, Saal, DE;
Hidasi Geza, Regensburg, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdenka JUDr., Spálená 29, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby viskózy

(57) Anotace:

Způsob výroby viskózy, při kterém se použije roztoku hydroxidu sodného již dříve použitého při alkalizaci celulózy nezpracované působením elektronů, při alkalizaci celulóзовého materiálu zpracovaného působením elektronů, pokud obsah dispergovaných pevných látek v roztoku hydroxidu sodného nepřekročí 0,16 g/l.

Způsob výroby viskózy

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká zlepšeného způsobu výroby viskózy.

5

Dosavadní stav techniky

Výroba viskózy z celulózových materiálů je již dlouho známa. Podrobný popis této technologie je možno nalézt například v publikaci K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer-Verlag, 10 3. vydání (1967) stejně jako v kapitole „Viscosereyon,-spinnfasern,-schwämme“ v publikaci Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, díl 18, str. 131 - 177 a díl 9, str. 213 - 222.

Jednotlivé kroky způsobu výroby viskózy je možno krátce shrnout následujícím způsobem:

15 Chemická buničina nebo jiná vhodná surovina s obsahem celulózy se smísí s vodným roztokem hydroxidu sodného, jehož koncentrace je obvykle mezi 18 a 22 %, čímž se získá tzv. alkalická celulóza. Alkalizace se dnes provádí převážně tzv. máčecím alkalizačním způsobem. Přitom se celulózová surovina disperguje 20 v nádobě nebo systému nádob opatřených vhodnými dispergačními zařízeními ve vodném roztoku hydroxidu sodného. Přitom se tvoří alkalichelulóza. Vytvořená disperze se často označuje jako macerát (Maische) a obsahuje zpravidla 2 až 6 % pevných látek. Oddělením nadbytečné kapaliny ve válcových nebo pásových lisech se získá 25 hotová alkalichelulóza. Ta se skládá z přibližně 30 až 36 % celulózového materiálu, přibližně 15 až 20 % NaOH a vody. Oddělený hydroxid sodný se potom vrací do máčecí alkalizace. Přívodem čerstvého hydroxidu sodného a odváděním jednoho dílčího proudu se

složení v tomto systému cirkulujícího hydroxidu udržuje na konstantních požadovaných hodnotách.

Izolovaná alkalická celulóza se předzrává, to znamená působí se na ni vzduchem pro dosažení oxidačního odbourávání. Tím se
5 molekuly celulózy depolymerizují na délku řetězce vhodnou pro další proces. Tento krok (předzrání) trvá 1,5 dne.

Výše uvedená alkalizace celulózy může být prováděna také alkalizací tzv. materiálu s obsahem celulózy zpracovaného působením elektronů. Toto zpracování materiálů s obsahem celulózy působením
10 elektronů se podrobněji popisuje například v DE-A-2,941,624. Zde se navrhuje zpracovat celulózu před použitím pro výrobu viskózy elektronovými paprsky v rozmezí dávek od 1 do 30 kGy. To vede k vyšší hospodárnosti způsobu, protože materiál s obsahem celulózy zpracovaný působením elektronů se může alkalizovat zředěnějším
15 hydroxidem sodným (koncentrace méně než 18 %), než je to možné při použití nezpracované celulózy, čímž se výrazně snižuje spotřeba hydroxidu sodného. Současně se zvyšuje reaktivita celulózy vůči sirouhlíku. Při správném provedené zpracování působením elektronů je možno délku řetězce celulózy nastavit na hodnotu, při které již není
20 potřebný další krok předzrání. Zvýšená reaktivita vytváří možnost snížit spotřebu sirouhlíku.

Potom se uvádí do reakce alkalické celulóza se sirouhlíkem. Při této xantogenaci se vytváří z alkalické celulózy xantogenát celulózy. Reakce se
25 provádí obvykle po dobu 3 hodin množstvím sirouhlíku, které je obvykle 28 až 32 % hmotnostních celulózového materiálu obsaženého v alkalické celulóze při teplotách přibližně 25 až 30 °C. Získaný xantogenát celulózy je ve formě oranžověžluté drolivé hmoty.

Xantogenát celulózy se potom rozpouští ve zředěném hydroxidu sodném. Xantogenát celulózy rozpuštěný v hydroxidu sodném se
30 nazývá viskóza. Viskóza se ponechá uložením při přibližně teplotě okolí zrát po dobu více hodin (dodatečné zrání). V průběhu tohoto

zrání probíhá přerozdělování xantogenátových skupin podél celulóзовých řetězců. V průběhu zrání se provádějí také další kroky výrobního postupu, jako je filtrace a odvzdušnění.

Pro výrobu formovaných výrobků, například vláken, se zralá
5 viskóza vytlačuje malými otvory do zvlákňovací lázně. Zvlákňovací lázeň má obvykle kyselý charakter a obsahuje obvykle kyselinu sírovou (přibližně 10 %), síran sodný (přibližně 20 %) a menší množství síranu zinečnatého (přibližně 1 %). Ve zvlákňovací lázni viskóza koaguluje za vytvoření vláken. Současně s koagulací se také
10 regeneruje celulóza z xantogenátu celulózy. Regenerovaný vláknitý celulóзовý produkt se potom stříhá, vypírá od doprovodných látek a nečistot a suší.

Změnou parametrů postupu při výrobě viskózy a při zvlákňování je možno v určitých mezích ovlivňovat vlastnosti produktu.

15 Při výrobě produktů z viskózy je zcela podstatným faktorem nákladů spotřeba chemikálií jako je sirouhlík, hydroxid sodný a kyselina sírová. Snížení spotřeby chemikálií je však omezeno vlastnostmi výrobního postupu. Pokud se sníží množství sirouhlíku a/nebo hydroxidu sodného pod určité meze, zhorší se filtrovatelnost
20 viskózy. Dobrá filtrovatelnost viskózy je nezbytný předpoklad pro hospodárné provádění způsobu jako celku.

V minulosti byly vždy snahy zvýšit hospodárnost způsobu výroby viskózy snížením spotřeby chemikálií. Jednou z možností tohoto snížení je použití celulózy zpracované působením elektronů.

25 Vedle možnosti používat pro celou výrobu celulózu zpracovanou ozářením elektrony, může být v některých provozech nutné používat také částečně ještě normální nezpracovanou celulózu.

Jak již bylo uvedeno, alkalické celulózy vyrobené z celulózy zpracované působením elektronů již nepotřebuje předzrání, takže
30 může být smísená s alkalickou celulóзой vyrobenou z nezpracované

celulózy teprve po kroku předzrání této nezpracované celulózy. V některých případech je nutné nebo žádoucí udržovat oba tyto druhy alkalice-lulóz oddělené až do fáze hotového výrobku.

V obou případech je však z důvodů hospodárnosti výhodné
5 provádět alkalizaci společným systémem louhu. Pro toto řešení hovoří
vedle jednoduššího přístrojového vybavení také jednodušší provádění
způsobu. Jestliže se však používá pro alkalizaci celulózy zpracované
působením elektronů stejného louhu, kterým již byla alkalizována
nezpracovaná celulóza, dojde k projevu vzájemné nekompatibility,
10 která se projeví na dramaticky zhoršené filtrovatelnosti vyrobené
viskózy. To je ukázáno v příkladu 1.

Proto vznikla potřeba způsobu výroby viskózy, u kterého je
možno použít pro alkalizaci celulóзовého materiálu zpracovaného
působením elektronů louhu, který byl již použit při alkalizaci
15 nezpracované celulózy, a při kterém se neprojevuje výše popsaná
nekompatibilita. Použití společných systémů louhů pro obě suroviny
přináší další zlepšení hospodárnosti výroby viskózy, protože může
odpadnout oddělená manipulace s alkalizačními louhy.

20 Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že výše popsané nekompatibilitě
systémů louhu je možno zabránit, jestliže se louh z alkalizace
nezpracované celulózy upraví před použitím při alkalizaci celulózy
zpracované působením elektronů takovým způsobem, že se v co
25 největší míře odstraní dispergovaná pevná látka přítomná v louhu.
Takto vyrobená viskóza má hodnotu filtrovatelnosti přijatelnou pro
výrobu v průmyslovém měřítku.

Předmětem předkládaného vynálezu je způsob výroby viskózy,
který zahrnuje kroky:

- a) dispergování celulózového materiálu zpracovaného působením elektronů známým způsobem ve vodném roztoku hydroxidu sodného,
- b) odstranění nadbytečného hydroxidu sodného známým způsobem z vytvořené alkaliceululózy,
- c) xantogenace alkaliceululózy získané v kroku b) známým způsobem reakcí se sirouhlíkem,
- d) rozpuštění xantogenátu celulózy vytvořeného v kroku c) známým způsobem ve vodném roztoku hydroxidu,
- 10 který se vyznačuje tím, že se hydroxid sodný použitý v kroku a) nejdříve použije při alkalizaci celulózy, která není zpracována působením elektronů a upraví se takovým způsobem, že obsah dispergovaných pevných látek v hydroxidu nepřekročí 0,16 g/l.

Dispergované pevné látky ve smyslu předkládaného vynálezu
15 jsou nerozpuštěné nečistoty obsažené v roztoku hydroxidu sodného, které vznikly alkalizací celulózy nezpracované působením elektronů. Roztok hydroxidu sodného, který byl již použit při alkalizaci celulózy nezpracované působením elektronů se označuje také jako provozní louh. Ten se popřípadě před použitím v kroku a) upraví zředěním nebo
20 přidávkem čerstvého hydroxidu sodného na požadovanou koncentraci. Stanovení pevných látek dispergovaných v provozním louhu se provádí filtrací definovaného množství provozního louhu na skleněné fritě G3 a následujícím kvantitativním stanovením filtračního koláče.

Jako celulózový materiál zpracovaný působením elektronů
25 použitý v kroku a) se užívá s výhodou takového materiálu, který byl zpracován dávkou elektronového záření od 1 do 30 kGy. S výhodou obsahuje celulóza zpracovaná působením elektronů alespoň 85 % hmotnostních, zvláště 90 až 98 % hmotnostních alfa-celulózy.

Alkalizace celulózového materiálu zpracovaného působením
30 elektronů se provádí reakcí s vodným roztokem hydroxidu sodného,

který byl již použit při alkalizaci celulózy nezpracované působením elektronů. Podstatné je, že tento roztok byl upraven takovým způsobem, že obsah dispergovaných pevných látek v roztoku hydroxidu sodného nepřekročí 0,16 g/l. tato úprava roztoku hydroxidu
5 se může provádět odborníkům v oboru známými způsoby. Vhodné způsoby jsou například filtrace, centrifugace, sedimentace nebo současně působící způsoby oddělování pevných látek od kapalin.

Koncentrace hydroxidu sodného je obvykle mezi 14 a 20 % hmotnostními NaOH, zvláště mezi 15 a 17 % hmotnostními NaOH.
10 Koncentrace použitého vodného roztoku hydroxidu sodného se upravuje přidavkem vody a/nebo hydroxidu sodného.

Potom následuje oddělování přebytečného hydroxidu sodného. To může probíhat například odlisováním, centrifugací nebo jinými vhodnými způsoby. Alkalicelulóza získaná v kroku b) obsahuje obvykle
15 28 až 38 % hmotnostních, s výhodou mezi 30 a 35 % hmotnostními celulózy a mezi 12 a 18 % hmotnostními, s výhodou 14 až 17 % hmotnostními hydroxidu sodného (NaOH). Stupeň polymerace (DP) alkalicelulózy je mezi 200 a 500, s výhodou 250 a 400. Stupeň polymerace se stanovuje viskozimetrií roztoku alkalicelulózy ve
20 vodném komplexu kov/amin podle metody TAPPI Standard T 206.

Xantogenace alkalicelulózy (krok c) probíhá reakcí s 25 až 35 %, s výhodou 15 až 25 % sirouhlíku. Xantogenace se provádí obvykle při pokojové teplotě nebo mírně zvýšené teplotě.

Nakonec se vytvořený xantogenát celulózy rozpustí ve vodném
25 roztoku hydroxidu. Jako vodný hydroxid se s výhodou používá hydroxid sodný. Vytvořený bazický roztok xantogenátu celulózy se označuje jako viskóza. Ta obsahuje obvykle 7 až 11 % hmotnostních, s výhodou 8 až 10 % hmotnostních celulózy a 3 až 8 % hmotnostních, s výhodou 3,8 až 5 % hmotnostních NaOH. Vedle těchto složek může
30 viskóza obsahovat ještě další přísady, které například zlepšují chování

viskózy při zvlákňování. Přitom se používají zvláště modifikační prostředky na bázi glykolů a aminů.

Viskóza se potom obvyklým způsobem používá pro výrobu tvarovaných výrobků, například vláken nebo fólií, což také představuje
5 předmět předkládaného vynálezu. Přitom se regeneruje celulóza z xantogenátu celulózy.

Před formováním se viskóza filtruje. V případě použití roztoků hydroxidu sodného s obsahem dispergovaných pevných látek více než 0,16 g/l, dochází k projevům výše popsané nekompatibility, tzn., že
10 viskóza má hodnotu filtrovatelnosti více než 700.

Následující příklady slouží pro osvětlení předkládaného vynálezu, aniž by jej měly omezovat.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

300 g viskózové buničiny zpracované působením elektronů bylo smícháním s alkalizačním louhem (200 g/l NaOH), který byl odebrán z průmyslového výrobního zařízení (použití nezpracované celulózy/provozního louhu) alkalizováno máčecím způsobem a potom
20 bylo upraveno složení centrifugací na 32,5 % celulózy a 12,5 % NaOH. Takto získaná alkalicelulóza byla xantogenována 28 % sirouhlíku (vztaženo na obsah celulózy). Rozpuštěním zředěným hydroxidem sodným byly získány vlastnosti viskózy uváděné dále ve sloupci „provozní louh“.

25 Stejným způsobem byla vyrobena srovnávací viskóza s použitím čerstvě použitého alkalizačního louhu o stejné koncentraci. Vlastnosti této viskózy jsou uváděny ve sloupci „čerstvý louh“.

	Provozní louh	Čerstvý louh
Celulóza ve viskóze v %	9,0	9,0
NaOH ve viskóze, %	4,0	4,0
Hodnota filtrovatelnosti	2040	152

Zde pro charakterizaci filtrovatelnosti použita hodnota filtrovatelnosti vykazuje při filtraci v provozu následující chování:

Hodnota filtrovatelnosti	Filtrovatelnost v provozu
< 400	velmi dobrá
400 - 500	dobrá
500 - 600	střední
600 - 700	špatná
> 700	nefiltrovatelné

5

Výsledky ukazují, že použití alkalizačního louhu z provozu, tzn. louhu, který byl již použit pro alkalizaci nezpracované celulózy a potom nebyl filtrován, vede k vytvoření nefiltrovatelné viskózy. Způsob podle vynálezu nabízí řešení pro společné použití alkalizačních systémů pro zpracovanou a nezpracovatelnou buničinu.

10

Překvapivě bylo nyní zjištěno, že výše popsaná a v příkladu 1 doložená nekompatibilita je způsobena pevnými látkami dispergovanými v provozních alkalizačních louzích, které je však možno - například mechanickou filtrací - odstranit. Pokud se provozní alkalizační louhy před použitím pro alkalizaci celulózy zpracované působením elektronů ostřeji filtrují, dosahuje se lepších vlastností při filtraci vyrobené viskózy, jak ukazuje řada pokusů v příkladu 2.

15

Příklad 2

Vždy 300 g viskózní celulózy zpracované působením elektronů bylo alkalizováno alkalizačním louhem (190 g NaOH/l) pocházejícím z průmyslového výrobního zařízení (bylo použito nezpracované celulózy/provozního louhu), který byl před použitím filtrován s různou intenzitou, takže v louhu zůstaly různé koncentrace dispergovaných pevných látek. Potom byla získaná alkaliceululóza upravena pomocí centrifugace na složení 31,8 až 32,2 % celulózy a 16,2 až 16,4 % NaOH a xantogenována 22 % sirouhlíku (vztaženo na obsah celulózy). Rozpuštěním zředěným hydroxidem sodným byly vyrobeny viskózy s obsahem celulózy 8,9 až 9,0 % a obsahem NaOH 4,0 až 4,1 %. Jako měřítko pro intenzitu filtrace byla použita koncentrace filtrovatelných příměsí získaná pomocí skleněné frity G3 z alkalizačního louhu.

15

Vzorek č.	Příměsí v alkalizačním louhu (g/l)	Filtrovatelnost
1	1,25	5680
2	0,46	945
3	0,28	739
4	0,16	498
5	0,03	247
6	0,08	193
7	0,002	196
8	0,000	170

Pro posouzení filtrovatelnosti viskóz může být použita stupnice uvedená v příkladu 1.

Výsledky ukazují, že jestliže mají louhy použité pro alkalizaci obsah dispergovaných pevných látek 0,28 g/l, z nich vyrobená viskóza není již při průmyslové výrobě filtrovatelná. Dobré vlastnosti při filtraci se dosahují jen tehdy, pokud obsah filtrovatelných pevných látek
5 nepřekročí 0,16 g/l.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby viskózy zahrnující kroky:
 - 5 a) disperguje se celulóзовý materiál zpracovaný působením elektronů známým způsobem ve vodném roztoku hydroxidu sodného,
 - b) odstraní se nadbytečný hydroxid sodný známým způsobem z vytvořené alkaliceululózy,
 - 10 c) xantogenuje se alkaliceululóza získaná v kroku b) známým způsobem reakcí se sirouhlíkem,
 - d) rozpustí se xantogenát celulózy vytvořený v kroku c) známým způsobem ve vodném roztoku louhu,
 - 15 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e hydroxid sodný použitý v kroku a) se nejdříve použije při alkalizaci celulózy, která není zpracována působením elektronů, a upraví se takovým způsobem, že obsah dispergovaných pevných látek v hydroxidu nepřekročí 0,16 g/l.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se v kroku a) se použije koncentrace hydroxidu sodného odpovídající 14 až 20 % hmotnostním NaOH.
- 25 3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e obsah dispergovaných pevných látek roztoku hydroxidu sodného použitého v kroku a) se stanoví filtrací přes skleněnou fritu G3.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e se v kroku a) se použije hydroxidu sodného obsahujícího
maximálně 0,03 g/l dispergovaných pevných látek.
- 5 5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
ž e hydroxidu sodného použitý v kroku a) se upravuje filtrací
a/nebo centrifugací.

Zastupuje: