FI000104726B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 104726 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.03.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08B 11/193, D06P 1/50

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **935467**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **07.12.1993**

(24) Alkupäiva - Löpdag **07.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **09.06.1994**

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

08.12.1992 DE 4241289 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •Wolff Walsrode AG, 29699 Walsrode, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Kiesewetter,Rene, Zum Ebsbusch 3, 29614 Soltau-Ahlften, SAKSA, (DE)
2 •Kniewske,Reinhard, Am Hinteren Feld 4, 29683 Fallingbostel, SAKSA, (DE)
3 •Reinhardt,Eugen, Geibelstrasse 57, 29664 Walsrode, SAKSA, (DE)
4 •Szablikowski,Klaus, Claudiusstrasse 5, 29664 Walsrode, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Runsaasti substituoituja karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeettereitä (CMSEC), menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö tekstiilipainatuksessa
Högsubstituerade karboximetylsulfoetylcellulosaetrar (CMSEC), förfarande för framställning av dessa samt användning av dessa vid textiltryck

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 319865 (C 08B 11/193), EP A 319868 (C 09K 7/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee runsaasti substituoituja karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeettereitä (CMSEC) ja yksinkertaistettua ja taloudellista menetelmää tällaisten runsaasti substituoitujen karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeetterien valmistamiseksi ja niiden käyttöä sakeutusaineina tekstiilipainatuksessa.

Uppfinningen avser höggradigt substituerade karboximetylsulfoetylcellulosaetrar (CMSEC) och ett förenklat och ekonomiskt fördelaktigt förfarande för framställning av sådana höggradigt substituerade karboximetylsulfoetylcellulosaetrar och användning av dem som förtjockningsmedel vid textiltryck.

104726

Runsaasti substituoituja karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeettereitä (CMSEC), menetelmä niiden valmistamiseksi ja niiden käyttö tekstiilipainatuksessa

Keksintö koskee määrättyjä CMSEC-yhdisteitä ja yksinkertaistettua ja taloudellista menetelmää tällaisten voimakkaasti substituoitujen karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeetterien valmistamiseksi ja niiden käyttöä sakeutusaineina tekstiilipainatuksessa.

Voimakkaasti substituoidulla tarkoitetaan kaikkia sellaisia tuotteita, joiden keskimääräinen substituutioaste on vähintään 1,6, jolloin kokonaissubstituutioasteen on kuitenkin oltava alle 2,2. Sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on alle 0,4.

Selluloosajohdannaisia, erityisesti karboksimetyyliselluloosia (CMC) käytetään mitä erilaisimmilla aloilla sakeutus- ja dispergointiaineina, kantajamateriaaleina ja hydrokolloideina lääkkeiden, ravintoaineiden ja kosmeettisten aineiden valmistuksessa (ks. tämän suhteen esim. K. Balser teoksessa Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. painos, osa 9, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, s. 208; K. Balser, K. Szablikowski, Papier (Darmstadt), 35 (1981), 578; W. Burchardt, Polysaccharide, Springer-Verlag, Berlin-Heideberg, 1985, 126 seur., 171 seur.).

CMC-yhdisteiden substituutioaste on tällöin yleensä 0,4 - 1,2 (ks. esim. G. I. Stezer, E. D. Klug teoksessa R. L. Davidson, Handbook of Water Soluble Gums and Resins, luku 4, s. 3, McGraw-Hill, New York, 1980). Erikoistarkoituksia varten tarvitaan kuitenkin erityisen voimakkaasti substituoituja, erittäin hyvän liukoisuuden omaavia tuotteita.

Tällaisen käytön esimerkkinä on CMC:N käyttö painoväritahnojen sakeutusaineena tekstiilikudonnaisen painatuksessa esim. reaktioväriaineilla.

Julkaisun DE 32 08 430 C2 mukaan tekstiilikudonnaisten painatuksessa esim. reaktioväriaineilla käyttökelpoisia ovat vain sellaiset karboksimetyyliselluloosat, joiden substituutioaste on vähintään 2,2, edullisesti kuitenkin vähintään 2,5. Kerrotaan, että tällä tavoin voidaan välttää painettujen kohtien huono peseytyvyys ja kovettuminen.

Tällaiset voimakkaasti substituoidut tuotteet edellyttävät kuitenkin alkalointi- ja eetteröintivaiheen moninkertaista toistamista, mikä pakottaa käyttämään monimutkaisia ja kalliita valmistusmenetelmiä ja substituutiosaannot ovat monivaiheisuuden huomioonottaen erittäin huonoja (hakemusjulkaisu DE-33 03 153; M. Rinaudo, G. Hudry-Clergon, J. Chim. Phys., 64, 1746 (1967); J. W. Green, R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, osa 3, Cellulose, s. 324, Academic Press, New York, Lontoo, (1963).

Taloudellisista syistä valitaan usein puolikuiva menetelmä. Vastaavat reaktiot johtavat kuitenkin - myös äärimmäisen voimakkaasti eetteröidyillä tuotteilla - edelleenkin huonoon liukoisuuteen (ks. tämän suhteen esim. R. R. McLaughlin, J. H. E. Herbst, Can. J. Res., 28B, 731 seur., 737 seur. (1950).

Käsiteltävänä olevan keksinnön tehtävänä on ollut taloudellisen ja käytännössä toteutettavissa olevan menetelmän tarjoaminen voimakkaasti substituoitujen, erinomaisen liukoisuuden omaavien sulfoalkyyliselluloosajohdannaisten valmistamiseksi. Erityisesti halutaan tarjota tuotteita, jotka ovat tekstiilipainatuksessa käyttökelpoisia sakeutusaineita siinäkin tapauksessa, että substituutioaste on alle 2,2. Tällä tavoin voidaan välttää varjopuolet, erityisesti alustan (tekstiilikudonnaisen) kovettuminen, joka liittyy käytettyihin karboksimetyyliselluloosiin, joiden substituutioaste on alle 2,2.

Havaittiin yllättäen, että sulfoalkyyliselluloosajohdannaiset, erityisesti karboksimetyylisulfoetyyliselluloosajohdannaiset (CMSEC), joiden keskimääräinen kokonaissubstituutioaste on yli 1,6 ja alle 2,2 ja sulfoetyylisubstituutioaste alle 0,4, poistavat tekniikan tason varjopuolet.

Yksinkertainen ja taloudellinen valmistusmenetelmä voidaan karakterisoida seuraavien tunnusarvojen avulla:

a) Sulfoetyyli- ja/tai karboksimetyyliryhmiä välittävien reagenssien ja alkaliselluloosan reaktio suspensiomenetelmän mukaisesti kokonaissubstituutioasteeseen noin 0,7 - noin 0,95.

Eetteröintireagenssien annetaan reagoida yhdessä, edullisesti kuitenkin peräkkäin. Erityisesti annetaan sulfoetyyliryhmiä välittävien reagenssien reagoida ensin siten, että reagenssi lisätään suspensioväliaineeseen nimenomaan ennen alkalin lisäämistä.

b) Valinnaisesti vähennetään suspensioväliaineen määrää ja jatketaan ensimmäisessä reaktiovaiheessa valmistetun karboksimetyyli-, sulfoetyyli- tai karboksimetyylisulfoetyyliselluloosan eetteröintiä ilman välissä olevaa puhdistusvaihetta toisessa reaktiovaiheessa ilman edeltävää jauhatusta lisäämällä muita eetteröintireagensseja siten, että saavutetaan kokonaissubstituutioaste DS yli 1,6 mutta alle 2,2. Sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on alle 0,4.

c) Erottaminen, valinnaisesti täydellinen tai osittainen erottaminen reaktiosivutuotteista puhdistamalla edullisesti vedellisillä orgaanisilla liuottimilla. Tämän jälkeen näin saatu sulfoetyyliselluloosajohdannainen kuivataan, jauhetaan ja viimeistetään tavanomaiseen ja tunnettuun tapaan.

Yllä kuvatun menetelmän avulla valmistettu karboksimetyylisulfoetyyliselluloosa on käyttökelpoinen sakeutusaineena tekstiilipainotahnoissa. Se on pitkälti inert-

ti painotahnan sisältämän reaktioväriaineen suhteen ja se ei näin ollen aiheuta painetun alustan kovettumista.

Ionisia selluloosasekaeettereitä, joissa on sulfoalkyyli-, erityisesti sulfoetyylisubstituentti, erityisesti karboksimetyylisulfoetyyliselluloosia on kuvattu patenttikirjallisuudessa.

Hakemusjulkaisussa US-A 2 132 181 vaaditaan menetelmä polysakkaridiyhdisteiden valmistamiseksi. Ioniset selluloosasekaeetterit valmistetaan monivaiheisesti siten, että alkalointi suoritetaan ensimmäisessä vaiheessa (merserointialkalointi). Tämän jälkeinen eetteröinti natriumvinyylisulfonaatilla ja metyyliklоridilla, etyylikloridilla, etyleenioksidilla tai kloorietikkahapolla suoritetaan yksi- tai kaksivaiheisesti. Reaktio natriumvinyylisulfonaatin kanssa tapahtuu edullisesti sekoittimessa. Tässä menetelmässä käytetään lipeän äärimmäisen suurta ylimäärää, mikä johtaa toisaalta huomattaviin sivureaktioihin ja tekee toisaalta näiden tuotteiden valmistuksen erittäin epätaloudelliseksi. Tämän lisäksi - kuten yllä jo todettiin - reaktioihin laboratoriosekoittimessa liittyy kokemusperäisesti kauttaaltaan huonoja liukenemisominaisuuksia eli kuitu- ja geelikappaleiden osuus on suuri.

Julkaisuissa DE-hakemusjulkaisu 31 47 434, DE-A 33 06 621, DE-hakemusjulkaisu 33 16 124 ja DE-hakemusjulkaisu 34 17 952 kuvattujen vesiliukoisten selluloosasekaeetterien joukossa kuvataan mm. ionisia selluloosasekaeettereitä, joissa on metyyli-, karboksialkyyli- sekä sulfonoalkyyliryhmiä. Tuotteet, joiden viskositeettia, substituutioastetta, saantoa ja liukoisuutta ei tarkemmin kuvata, valmistetaan joko pelkässä dimetyylieetterissä tai dimetoksietaanissa tai seoksessa alkanolien, alkaanidiolien ja/tai alkoksialkanolien kanssa.

Karboksimetyylisulfoetyyliselluloosaeetterien (CMSEC) valmistus, joiden kokonaissubstituutioaste on alle 2,8 (DS sulfoetyyli = 0,15 - 0,3; DS karboksimetyyli =

0,25 - 2,5), tunnetaan patentista US-A 2 811 519. Eetteröinti tapahtuu edullisesti lisäämällä samanaikaisesti karboksi- ja sulfoetyyliryhmiä luovuttavia reagensseja. Tällä tavoin pyritään aikaansaamaan kustannuksia säästävällä menetelmällä tuotteita, joiden suolan- ja haponkestävyys on erittäin hyvä. Menetelmästä johtuen CMSEC-yhdisteiden viskositeetti on kuitenkin äärimmäisen pieni, mutta niille on ominaista erittäin hyvä liuos-, suolan- ja haponkestävyys. Esimerkkeinä mainittujen vähäsubstituoitujen ja siten tekstiilipainatukseen kelpaamattomien tuotteiden kokonaissubstituutioaste on selvästi alle 1,0, mikä pitää yhtä sen kirjallisuudesta tunnetun tosiseikan kanssa, että karboksimetyloitaessa yksivaiheisissa eetteröintiprosesseissa saavutetaan yleensä substituutioaste vain noin 1,0 (ks. tämän suhteen esim. K. Engelskirchen teoksessa Houben-Weyl, "Makromolekulare Stoffe", osa E 20/III, s. 2 074, toim. A. Barth ja J. Falbe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart/New York, 1987).

SU-patenttijulkaisussa 794 098 kuvataan CMSEC:n käyttöä viskositeetin lisäysaineina tekstiilimateriaalien painatuksessa, jotka muodostuvat asetaatti- tai viskoosikuiduista, luonnon tai synteettisistä polyamidikuiduista. Patenttijulkaisun kohteena on CMSEC:n käyttö, jonka sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on 0,1 - 0,25 ja karboksimetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on 0,4 - 0,55 ja jonka substituutiokuvio on siten samantapainen kuin US-patenttijulkaisussa 2 811 519 esimerkkeinä mainituilla CMSEC-yhdisteillä. Tavoitteena tällaisen vähäsubstituoidun CMSEC:n käytölle tekstiilipainatuksessa on väri-intensiteetin lisääminen sekä viskositeetin kohottaminen ja painoseoksen homogeenisuuden parantaminen. Painetun materiaalin tuntuominaisuuksien parantaminen on kuitenkin mahdollista sellaisilla tuotteilla, joissa selluloosan 6-asemassa olevat primaariset OH-ryhmät on suurimmaksi osaksi estetty, mikä ei ole mahdollista mainituissa

CMSEC-yhdisteissä vähäisen kokonaissubstituutioasteen vuoksi (ks. myös DE 32 08 430 C 2 ja alempana esitetty vertailuesimerkki). Tämän lisäksi kuvattujen CMSEC-yhdisteiden liukoisuus on erittäin huono. 0,5-prosenttisen vesiliuoksen transmissio on vain 89,5 %, mikä viittaa liuosten erittäin suureen kuituosuuteen. Tällaiset tuotteet tukkivat tekstiilipainatuksessa hyvin nopeasti rajaajat, harsot tai rotaatiorajaajat. Painojäljessä esiintyy tästä syystä pakostakin virheitä. Mainittu CMSEC ei siten miten-
10 kään paranna tekniikan tasoa.

DE-hakemusjulkaisun 37 42 106 mukaan voidaan valmistaa erittäin hyvän liukoisuuden omaavia CMSEC-yhdisteitä. Keskimääräinen substituutioaste tyydyttää kaavan

15 $0,5 \leq$ DS sulfoetyyli + DS karboksimetyyli $\leq 1,6$

jolloin sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on 0,1 - 1,0 ja karboksimetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on 0,3 - 1,2. Tuotteita voidaan käyttää sa-
20 keutusaineina tai vedenpidätysaineina maaöljy- ja rakennusainealalla sekä sakeutusaineina tai stabilointiaineina pesu- ja puhdistusaineissa ja kosmeettisissa aineissa. CMSEC-yhdisteet ovat myös käyttökelpoisia dispergointi- ja suspendointiaineina sekä apuaineina ja viskositeetin li-
25 säysaineina vesisysteemeissä esim. dispergointi- ja suspendointiaineina emulsio- ja suspensiopolymeroinnissa.

Keksinnön mukaisella, yksinkertaisella, kustannuksiltaan edullisella CMSEC-yhdisteen valmistusmenetelmällä saadaan tuotteita, joilla tekniikan tasoon verrattuna sel-
30 västi pienemmillä kokonaissubstituutioasteilla saavutetaan tekstiilipainannassa tavanomaisesti käytettyihin tuotteisiin (alginaatti, CMC) verrattuna parantuneita painoteknisiä tuloksia.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan valmistetulle,
35 seuraavassa kuvatun mittausmenetelmän avulla karakteri-

soidulle, geelittymiä ja kuituja sisältämättömälle CMSEC:lle on ominaista erinomainen liukoisuus ja sitä voidaan käyttää dispergointi-, side- tai sakeutusaineena tai reologian parannusaineena tekstiiliteollisuudessa, erityisesti tekstiilipainatuksessa. CMSEC:tä voidaan käyttää sekä puhdistettuna, osaksi puhdistettuna että puhdistamattomanakin eli teknisenä tuotteena. Se liukenee veteen ilman geelin- ja kuidunmuodostusta ja puhdistetun tuotteen viskositeetti on 10 - 50 000 mPa.s (mitattuna 2-painoprosenttisesta vesiliuoksesta leikkausnopeudella D = 2,5 s^{-1}, t = 20 °C (pyörivä viskosimetri)).

Jotta vältyttäisiin virhepainatuksilta, jotka voivat johtua rajaajien, harsojen ja rotaatiorajaajien tukkeutumisesta, tekstiilipainatuksessa käytettävän selluloosajohdannaisen transmissio tai vesiliukoinen osuus tutkitaan ennen käyttöteknistä arvostelua. Esimerkeissä mainitun CMSEC:n tai CMC:n transmissioarvot ovat yli 96 % (Hitachi-spektrofotometri malli 101, Hitachi Ltd., Tokio/-Japani); lasikyvetti, optinen paksuus 10 mm (λ = 550 nm, 2-painoprosenttinen liuos tislatussa vedessä). Vesiliukoisen osuus on yli 99,9 %.

Keksinnön mukaisesti valmistettuja karboksimetyylisulfoetyyliselluloosia käytetään painoväritahnojen perusaineena tekstiilipainannassa. Tässä käytössä niitä käytetään edullisesti yksinään, mutta niitä voidaan myös käyttää seoksena muiden tekstiilipainatuksessa tavanomaisten luonnon tai puolisynteettisten painoväritahnojen perusaineiden kanssa, joiden esimerkkejä ovat natriumalginaatti, tärkkelys, muunnetut tärkkelykset, guaarikumi, johanneksenleipäpuun ydinjyväjauho, arabikumi, tärkkelyskumi, traganttikumi, tamarindi ja/tai selluloosaeetterit, erityisesti laadukkaat karboksimetyyliselluloosaeetterit tai seoksena täyssynteettisten sakeutusaineiden kuten polymeerisakeutusaineiden kanssa, jolloin keksinnön mukaisesti patenttivaadittujen CMSEC-yhdisteiden määrä seokses-

sa ei saa olla alle 10 %, koska muuten ei saavuteta keksinnön mukaisia etuja (suolankestävyys, painojäljen laatu).

Tekstiilimateriaaleina voidaan käyttää synteettisiä kuituja, luonnonkuituja, sekakudonnaisia tai selluloosaregeneraatteja.

Väriaineina käytetään esim. hapetus-, rikki-, kehitys-, villa-, kromi-, suora-, happo-, dispersio-, naftoli-, kyyppi-, metallikompleksiväriaineita, pigmenttejä tai kehitysväriaineiden kytkemiskomponentin ja diatsoaminoyhdisteen seoksesta muodostuvia kauppatuotteita, erityisesti kuitenkin raktioväriaineita.

Karboksimetyylisubstituutioaste määritetään ASTM-D 1439-83a menetelmän B mukaan. Sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste määritetään titraamalla Ehrenberger/Gorbachin mukaan bariumperkloraatilla käyttäen indikaattorina Thorinia (Ehrenberger/Gorbach: Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, s. 223). Titrausta varten liuotetaan Schöningerin mukaan (Heraeus-Druckschrift EW-F 1.6.1 (menetelmä 1)).

Esimerkit

Esimerkki 1

Dispergoitiin 137 osaa hienoksijauhettua, valkaistua, jalostettua lintterisellua (kuiva-ainepitoisuus 94,8 %) sopivalla sekoittimella varustetussa, termostoitavassa reaktorissa typpisuojassa 2 193 osaan isopropanolia, 136,5 osaan 30,5-prosenttista natriumvinyylisulfonaattivesiliuosta ja 108 osaan vettä ja sekoitettiin 15 minuuttia. Sitten lisättiin 89,6 osaa natriumhydroksidirakeita ja alkaloitiin 80 minuuttia 25 - 30 °C:ssa. Lämmitettiin 30 minuutissa 75 °C:seen ja reaktiolämpötilaa 75 °C ylläpidettiin 150 minuuttia. Kuumaan seokseen lisättiin tiputtaen 133 osaa 79,6-prosenttista monokloorietikkahappovesiliuosta. Kun oli vielä pidetty 150 minuuttia

75 °C:ssa, jäähdytettiin 25 - 30 °C:seen ja lisättiin 76,8 osaa natriumhydroksidirakeita ja alkaloitiin 30 minuuttia 25 - 30 °C:ssa. Sitten lisättiin 25 - 30 °C:ssa 114 osaa 79,6-prosenttista monokloorietikkahappovesiliuosta. Lämmitettiin 30 minuutissa 75 °C:seen ja eetteröitiin tässä lämpötilassa 150 minuuttia. Tuote eristettiin, reaktiosivutuotteet poistettiin pesemällä 70-prosenttisella metanolilla, kuivattiin ja jauhettiin (seulontakäyrä: 100 % $\leq$ 0,8 mm). Näin saadun CMSEC:n kokonaissubstituutioaste oli 1,82. Sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste oli 0,26, karboksimetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste oli 1,56. Puhdistetun tuotteen viskositeetti oli 7 500 mPa.s (2-painoprosenttinen vesiliuos).

Esimerkki 2 (vertailuesimerkki 1)

Dispergoitiin 127 osaa hienoksijauhettua, valkaistua, jalostettua lintterisellua (kuiva-ainepitoisuus 95,2 %) sopivalla sekoittimella varustetussa, termostoitavassa reaktorissa typpisuojassa 2 193 osaan isopropanolia ja 210 osaan vettä. Kun oli lisätty 88 osaa natriumhydroksidirakeita, alkaloitiin 80 minuuttia 25 - 30 °C:ssa. Lisättiin 130 osaa 80-prosenttista monokloorietikkahappovesiliuosta. Lämmitettiin 30 minuutissa 70 °C:seen ja eetteröitiin tässä lämpötilassa 120 minuuttia. Kuumaan seokseen lisättiin tämän jälkeen vielä 88 osaa natriumhydroksidirakeita ja sitten lisättiin jatkuvasti 20 minuutin aikana 130 osaa monokloorietikkahappoa (80 %:nen). Kun oli vielä pidetty 120 minuuttia 70 C:ssa, jäähdytettiin 25 - 30 C:seen.

Tuote eristettiin, puhdistettiin 70-prosenttisella metanolilla, kuivattiin ilmassa ja jauhettiin (seulontakäyrä: 100 % $\leq$ 0,8 mm). CMC:n substituutioaste oli 1,73. Puhdistetun tuotteen viskositeetti oli 19 000 mPa.s.

Esimerkki 3 (vertailuesimerkki 2 (SU 794 098))

Dispergoitiin 134 g hienoksijauhettua, valkaistua, jalostettua puusellua (kuiva-ainepitoisuus 95,2 %) sopi-

valla sekoittimella varustetussa, termostoitavassa reaktorissa typpisuojassa 2 193 osaan 30,5 prosenttista natriumvinyylisulfonaattivesiliuosta ja sekoitettiin 15 minuuttia. Sitten lisättiin 78,6 osaa natriumhydroksidirakeita ja alkaloitiin 80 minuuttia 25 - 30 °C:ssa. Lämmitettiin 30 minuutissa 75 °C:seen ja reaktiolämpötilaa 75 °C ylläpidettiin 120 minuuttia. Kuumaan seokseen lisättiin sitten tiputtaen 56 osaa 79,6-prosenttista monokloorietikkahappovesiliuosta. Kun oli vielä pidetty 120 minuuttia 75 °C:ssa, neutralotiin 61,4 osalla etikkahappoa ja jäähdytettiin sitten 25 - 30 °C:seen. Tuote eristettiin, puhdistettiin 70-prosenttisella metanolilla, kuivattiin ja jauhettiin lopuksi (seulontakäyrä: 100 % $\leq$ 0,8 mm). CMSEC:n kokonaissubstituutioaste oli 0,61. Sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste oli 0,18, karboksimetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste oli 0,43. 2-painoprosenttisen liuoksen viskositeetti oli 13 500 mPa.s.

CMSEC:n (ks. SU 794 098) transmissioarvo oli 95,8 %, vesiliukoiseksi osuudeksi saatiin 99,2 %.

Kuitu- ja geeliosuus tuotteessa oli hyvin suuri ja tuotetta ei siten voida käyttää painoväritahnojen sakeutusaineena tekstiilipainatuksessa, koska seurauksena on rajaajien, harsojen tai rotaatiorajaajien tukkeutuminen.

Sakeutusaineen liukenemisen parantamiseksi tekstiilimateriaalipainatuksessa on eduksi jauhaa tuote ennen käyttöä ja säätää seulontakäyrä siten, että 100 % $\leq$ 2,0, erityisesti $\leq$ 1,0, erityisesti $\leq$ 0,5 mm.

Suoritettava hienonnus voidaan toteuttaa kuiva- tai märkäjauhatuksena. Jauhintyyppeinä voidaan käyttää valssi-, kuula-, isku- ja keskipako-, suihku- tai tärymyllyä ym.

Seuraavissa esimerkeissä verrataan keksinnön mukaisesti käytetyn karboksimetyylisulfoetyyliselluloosan, kaupallisen natriumalginaatin (Lamitex M 5, firma Protan/Nor-

ja) ja yksivaihemenetelmällä valmistetun karboksimetyyliselluloosan (CMC) vaikutusta sakeutusaineina tekstiilipainatuksessa. Vertailtiin kulloinkin saman viskositeetin omaavia liuoksia vesiliuoksen viskositeettiin noin 30 000 mPa.s (Brookfield RVF, kara 4, 20 kierr/min).

Alginaatin, CMSEC:n tai CMC:n avulla valmistettujen sakeutettujen perusseosten koostumus ilmenee taulukosta 1. Painotahnat saadaan sekoittamalla määrätty määrä kulloistakin sakeutettua perusseosta (90 osaa) ja määräosa väriainetta (10 osaa) ja tislattua vettä. Väriaineena käytettiin kaupallista reaktioväriainetta (Cibacron Türkis PG3^{R} (40 %)).

Taulukko 1

Sakeutettujen perusseosten koostumus

Sakeutetun perusseoksen aineosat	Sakeutetut perusseokset[1]			
	A	B (keksintö)	C	D
Lamitex M 5[2]	550	-	-	275
CMSEC	-	500	-	-
CMC	-	-	700	350
Lyoprint AP^{R}[3]	3	3	3	3
Lyoprint RG^{R} [4]	10	10	10	10
Urea	100	100	100	100
Na_2CO_3-liuos (1:4)	75	75	75	75
Permutiitti-vesi	262	312	112	187
Kokonaismäärä		1 000 g		

[1] Ilmoitettu paino-osina

[2] Lamitex M 5 sisältää 5 g/kg natriumheksametafosfaattia (Calgon T) ja 5 g/kg formaliinia (37 %:nen)

[3] Vaahdonestoaine, BASF/Ludwigshafen

[4] Hapetin, BASF/Ludwigshafen

Valmiilla painotahnoilla suoritettiin painatuskokeita, joissa alustana käytettiin puuvillakudesatiinia (merseroitu, valkaistu). Tekstiilimateriaali kuivattiin noin 10 minuuttia 102 - 105 °C:ssa (kiinnitys kyllästyneellä höyryllä (Mathis-kuivain)) ja kiinnitettiin kuivakuumentamalla (kuumailmalla) (1 minuuttia 200 °C:ssa, Mathis-kuivain). Pesu tapahtui kolmivaiheisesti:

a) perusteellinen huuhtelu kylmässä

b) käsittely lähellä kiehumislämpötilaa (10 min)

c) huuhtelu kylmässä

Värin voimakkuuden, tunkeutumisen, värisävyn, tunnun ja tasaisuuden arvioinnissa käytettiin 64-T-rajaajaa (suorakulmio) ja raakelia, läpimitta 8 mm (magneettiaste 3, nopeusaste 3) (huonelaakafilmipaino). Asemointitarkkuuden arvioinnissa käytettiin 68-T-rajaajaa ja raakelia, läpimitta 8 mm (magneettiaste 3, nopeusaste 3). Painatustulokset ilmenevät taulukosta 2.

Taulukko 2

Painotyön jälki. Vertailuaineena Lamitex M 5 (nro 1), kyllästyshöyrykiinnitys

Painojälki painotahna	Sakeut. tai perusseos	Voimakkuus[1]	Värisävy[1]	Tunkeutuminen	Tasaisuus	Tuntu	Asemointitarkkuus
1	A	100 %[2]	[2]	[2]	[2]	[2]	[2]
2 (Keksintö)	B	105 %	Käytänn. sama	Hieman/selv. suurempi	Käytänn. sama	Hieman parempi	Hieman/selvästi parempi
3	C	Käytänn. sama	Käytänn. sama	Selvästi suurempi	Käytänn. sama	Hieman/-selv. huonompi	Selvästi/-huomatt. parempi
4	D	Käytänn. sama	Käytänn. sama	Hivenen/-hieman suurempi	Käytänn. sama	Hieman huonompi	Hieman/-selvästi parempi

[1] Kolorimetrinen mittaus

[2] Verailu

104726

Taulukoissa käytetyt ammattitermit ovat selluloosa- ja tekstiilipainatusalan ammattimiehelle tuttuja eivätkä kaipaa tarkempaa selitystä. Tässä yhteydessä viitataan lukuihin "Textildruck" ja "Textilfärberei" teoksessa Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, osa 22, s. 565 seur. ja s. 635 seur. (Verlag Chemie, Weinheim, 1 982) .

Tekstiilipainatuksessa käytettävän, keksinnön mukaisesti patenttivaaditun sulfoetyyliselluloosajohdannaisen (erityisesti CMSEC:n) ylivoimaisuus käy selvästi ilmi tulostaulukosta. Kirjallisuudesta tunnetun elektrolyytin- ja pH-kestävyyden lisäksi (ks. esim. US-A 2 811 519, EP-O 319 865 A2 ja J6 3182-301 A) keksinnön mukaisesti patenttivaadittuun selluloosajohdannaiseen liittyy taulukossa 3 esitetyt edut.

Taulukko 3

Esimerkkinä esitetty vertailu tavanomaisten, tekstiilipainatuksessa käytettyjen sakeutusaineiden ja keksinnön mukaisesti patenttivaaditun selluloosaeetterin välillä

Testauksen kohde	Alginaatti (Protan)	CMSEC (keksintö)	CMC (vertailuesimerkki)
1. Säilöntä (formaldehydi)	ehdottomasti välttämätön	ei välttämätön	ei välttämätön
2. Leikkauskestävyys	hyvä	hyvä	hyvä
3. Tasaisuus painettaessa	hyvä	hyvä	hyvä
4. Asemointitarkkuus painettaessa	hyvä	erittäin hyvä	erittäin hyvä
5. Painetun alustan tuntu (pestävyys)	erittäin hyvä	erinomainen	huono
6. Tunkeutuminen alustaan	hyvä	hyvä	hyvä
7. Värisävy	hyvä	hyvä	hyvä
8. Toistettavuus	huono	hyvä	hyvä

Patenttivaatimukset

1. Karboksimetyylisulfoetyyliselluloosa (CMSEC), t u n n e t t u siitä, että sen kokonaissubstituutioaste on yli 1,6, mutta alle 2,2, ja sulfoetyyliryhmillä aikaansaatu substituutioaste on alle 0,4.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen karboksimetyylisulfoetyyliselluloosa, t u n n e t t u siitä, että puhdistetun tuotteen viskositeetti on 10 - 50 000 mPa.s (mitattuna 2-painoprosenttisesta vesiliuoksesta, leikkausnopeudella D = 2,5 s^{-1} 20 °C:ssa (pyörivä viskosimetri)) ja transmissioarvot ovat yli 95 % (mitattuina 2-painoprosenttisesta vesiliuoksesta kyvetissä, jonka optinen paksuus on 10 mm, käyttäen valoa, jonka aallonpituus λ = 550 nm) ja vesiliukoinen osuus $\geq$ 98 %.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen karboksimetyylisulfoetyyliselluloosan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että annetaan alkaliselluloosan reagoida sulfoetyyli- ja karboksimetyyliryhmiä välittävien reagenssien kanssa suspensiomenetelmän avulla, jolloin eetteröintireagenssien annetaan reagoida yhdessä tai peräkkäin, jolloin sulfoetyyliryhmiä välittävä reagenssi lisätään suspensioväliaineeseen ennen alkalin lisäämistä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensioväliaineen määrää pienennetään valinnaisesti toisessa reaktiovaiheessa ja ensimmäisessä reaktiovaiheessa valmistetun karboksimetyyli-, sulfoetyyli- tai karboksimetyylisulfoetyyliselluloosan kokonaissubstituutioaste säädetään patenttivaatimuksen 1 mukaiseksi ilman välillä olevaa puhdistusvaihetta lisäämällä muita eetteröintireagensseja.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen karboksimetyylisulfoetyyliselluloosan käyttö sakeutusaineena reaktiivisessa tekstiilipainatuksessa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että käyttö tapahtuu seoksena natriumalginaatin, tärkkelysten, muunnettujen tärkkelysten, guaarikumin, johanneksenleipäpuun ydinjyväjauhon, arabikumin, tärkkelyskumin, traganttikumin, tamarindin ja/tai selluloosaeetterien kanssa.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että tekstiilimateriaaleina käytetään synteettisiä kuituja, luonnonkuituja, sekakudonnaisia tai selluloosaregeneraatteja.

8. Patenttivaatimuksen 5 - 7 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että väriaineina käytetään reaktioväriaineita.

Patentkrav

1. Karboxymetylsulfoetylcellulosa (CMSEC), k ä n n e t e c k n a d av att dess totala substitutionsgrad är över 1,6 men under 2,2, och den med sulfoetylgrupper erhållna substitutionsgraden är under 0,4.

2. Karboxymetylsulfoetylcellulosa enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den renade produktens viskositet är 10 - 50 000 mPa·s (uppmätt på en 2-viktprocentig vattenlösning, med en skärhastighet D = 2,5 s^{-1} vid 20 °C (roterande viskosimeter)) och transmissionsvärdena är över 95 % (uppmätta på en 2-viktprocentig vattenlösning i en kyvett, vars optiska tjocklek är 10 mm, med användning av ljus, vars våglängd λ = 550 nm) och den vattenlösliga andelen ≥ 98 %.

3. Förfarande för framställning av karboxymetylsulfoetylcellulosa enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att alkalicellulosa får reagera med reagenser som förmedlar sulfoetyl- och karboxymetylgrupper med hjälp av ett suspensionsförfarande, varvid företringsreagenserna får reagera tillsammans eller efter varandra, varvid reagensen som förmedlar sulfoetylgrupper sätts till suspensionsmediet, innan alkalin tillsätts.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t av att mängden suspensionsmedium minskas valbart i ett andra reaktionssteg, och den totala substitutionsgraden för karboxymetyl-, sulfoetyl- eller karboxymetylsulfoetylcellulosa som framställts i det första reaktionssteget regleras i enlighet med patentkrav 1 utan något mellansteg för rening genom tillsättning av andra företringsreagenser.

5. Användning av karboxymetylsulfoetylcellulosa enligt patentkrav 1 eller 2 som förtjockningsmedel vid reaktivt textiltryck.

6. Användning enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d av att användningen sker i bland-

ning med natriumalginat, stärkelser, modifierade stärkelser, guargummi, kärnkornsmjöl av johannesbrödträd, arabgummi, stärkelsegummi, tragantgummi, tamarind och/eller cellulosaeter.

7. Användning enligt patentkrav 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a d av att som textilmaterial används syntetiska fibrer, naturfibrer, blandväv eller cellulosaregenerater.

8. Användning enligt patentkrav 5 - 7, k ä n n e t e c k n a d av att som färgämnen används reaktionsfärgämnen.