



F I 000109366B



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 109366 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.07.2002

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

D01F 2/00, C08L 1/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning

952332

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

12.05.1995

(24) Alkupäivä - Löpdag

28.07.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

12.05.1995

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/AT94/00101

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

14.09.1993 AT 1857/93 P

(73) Haltija - Innehavare

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Kalt,Wolfram, Waldstrasse 27/7, 4860 Lenzing, ITÄVALTA, (AT)

2 •Männer,Johann, 4852 Weyregg 145, ITÄVALTA, (AT)

3 •Firgo,Heinrich, Oberstadtgras 7/4, 4840 Vöcklabruck, ITÄVALTA, (AT)

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

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Puristus- tai kehruumassa, joka sisältää selluloosaa
Form- eller spinmassa innehållande cellulosa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee puristus- tai kehruumassaa, joka sisältää selluloosaa, vesipitoista tertiäristä amiinioksidia, ei liuottimena toimivaa ainetta ja stabilisaattoria ja jolle on tunnusomaista se, että mukana on yksi tai useampia stabilisaattoreita, jotka vaikuttavat yhdessä antioksidatiivisesti ja emäksisesti, niin että emäksisesti toimivana stabilisaattorina ei ole fosfaattia. Keksinnön mukainen puristus- tai kehruumassa on termisesti stabiili hajoamisreaktioiden etenemistä vastaan. Myös selluloosan ja amiinioksidin hajoaminen on laajasti estetty.

Uppfinningen avser en form- eller spinmassa innehållande cellulosa, vattenhaltig tertiär aminosid, ett ej som lösningsmedel fungerande ämne och en stabilisator, för vilket är kännetecknande att en eller flera stabilisatorer är närvarande, vilka har en antioxiderande och basisk effekt, förutsatt att den basiskt verkande stabilisatorn ej utgörs av fosfat. Form- eller spinmassan enligt uppfinningen är termiskt stabil gentemot fortgående sönderdelningsreaktioner. Även en sönderdelning av cellulosan och aminosiden är vittgående förhindrad.

Puristus- tai kehruumassa, joka sisältää selluloosaa

Keksintö koskee puristus- tai kehruumassaa, joka sisältää selluloosaa, vesipitoista tertiaarista amiinioksidia, ei liuottimena toimivaa ainetta, erityisesti vettä, ja stabilisaattoria. Keksintö koskee lisäksi menetelmää selluloosaa sisältävän kehruumassan valmistamiseksi ja menetelmää selluloosaa sisältävien muotokappaleiden, erityisesti kuitujen ja kalvojen, valmistamiseksi.

10 Tertiaariset amiinioksidit ovat tunnettuja vaihtoehtoisina liuottimina selluloosalle. Julkaisusta US-PS 2 179 181 on esimerkiksi tunnettua, että tertiaariset amiinioksidit pystyvät liuottamaan selluloosaa, jota ei ole derivatisoitu, ja että näistä liuoksista voidaan saada
15 saostamalla selluloosapitoisia muotokappaleita, kuten kuituja. Julkaisuissa US-PS 3 447 939, 3 447 956 ja 3 508 941 suositellaan muiksi liuottimiksi syklisiä amiineja. Lisäksi esimerkkeinä mainitaan: dimetyylietanoliamiinioksidi, trietyyliamiinioksidi, N-metyylipiperidiini-N-oksidi,
20 di, N-metyylipyrrolidoni-N-oksidi. Hakijan julkaisusta EP-A 0 553 070 tunnetaan muita tertiaarisia amiinioksideja. Tarkoitetaan kaikkia tertiaarisia amiinioksideja, jotka pystyvät liuottamaan selluloosaa, kun seuraavassa yksinkertaisuuden vuoksi puhutaan vain NMMO:sta (= N-metyylimorfoliini-N-oksidi), sikäli kuin muissa tekstinkohdissa
25 ei ole esitetty mitään päinvastaista. Edelleen seuraavassa tarkoitetaan merkinnällä "NMMO-selluloosaluos" selluloosaa sisältävää puristus- tai kehruumassaa.

Tertiaariset amiinioksidit tarjoavat vaihtoehtoisina liuottimina sikäli edun, kun päinvastoin kuin NMMO:n viskoosimenetelmässä selluloosa liukenee ei-derivatisoituvasti, minkä vaikutuksesta selluloosaa ei tarvitse regeneroida kemiallisesti, NMMO jää kemiallisesti muuttumattomaksi ja saostettaessa se menee saostuskiilpyyn ja se voidaan
35 käyttää uudelleen toiseen liuoksenvalmistukseen. NMMO-menetelmä avaa siten mahdollisuuden suljettuun liuo-

tinkiertoon. Lisäksi tulee vielä se, että NMMO:lla on äärimmäisen vähäinen toksisuus.

Menetelmä selluloosan liuosten valmistamiseksi tertiaarisiin amiinioksideihin on tunnettu esimerkiksi julkaisusta FR-A 2 450 293. Tämän kirjallisuuden esimerkin 2 mukaan selluloosa sekoitetaan N-metyylimorfoliini-N-oksidin (NMMO) kanssa, joka on hydraattina kiinteässä muodossa ja sisältää 9,5 % vettä, ja tämä kiinteä seos sulatetaan ekstruuderissa. Tällöin selluloosa liukenee, koska 10 vesipitoisuus on alle 17 %.

Menetelmät, joissa käytetään kiinteitä amiinioksidgeja (hydraatteja) lähtöaineena, voidaan tosin toteuttaa ekstruudereissa, jolloin selluloosan liuotus saatetaan käyntiin yksinkertaisesti sulattamalla amiinioksidihydraatti. Nämä menetelmät ovat kuitenkin kuluttavia ja kalliita, koska niissä käytetään lähtöaineina kaupallisia amiinioksidin vesiliuoksia tai käytettyjä, puhdistettuja kehuukylpyjä ja ennen liuoksenvalmistusta väkevöinnin vuoksi täytyy poistaa vastaavasti suuria määriä vettä, 20 mikä ei ole ekstruuderissa mahdollista, koska ei voida saavuttaa suuria höyrystystehoja. Nämä menetelmät toteutettiin ensin sekoituskattiloissa tai sekoittimissa.

Sekoituskattilassa voidaan kuitenkin nesteen pinnan ja nestetilavuuksien epäsuotuisien suhteiden perusteella poistaa vain huonosti vettä, mikä johtaa tuntikausia kestäviin viipymäaikoihin sekoituskattilassa. Tänä aikana tapahtuu tertiaarisen amiinioksidin ja polymeerisen selluloosaketjun osittainen hajoaminen, jota suosii vielä kohonnut lämpötila. Tämä osittainen hajoaminen vaikuttaa 30 taas kehuuvarmuuteen ja lopputuotteiden tiettyihin ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi niiden lujuuteen, niiden venymään ja niiden silmukkalujuuteen. Lisäksi on tunnettua, että käytetyn amiinioksidin hajoamisen seurauksena voi esiintyä voimakasta värjäytymistä.

Selluloosan hajoaminen NMMO:ssa

Liuotettaessaselluloosaa NMMO:honselluloosan polymeroitumisaste pienenee ja sen moolimassajakauma kapenee (Golova et al., Khim. Volokna, nro 3, s. 30 (1987)). Selluloosan sulateliuoksessa NMMO:ssa tapahtuu alkava ketjun pilkkoutuminen monta kertaa nopeammin kuin selluloosan puhtaasti termisen tai termohydrolyyttisen hajoamisen avulla olisi selitettävissä. Lisäksi havaittiin, että pilkkoutumisen lisääntyminen riippuu NMMO:n puhtausasteesta (B. Lukanoff et al., Acta Polym. 35, nro 5, s. 339 (1984)).

Kirjallisuudessa on myös kuvattu, että selluloosan hajoaminen NMMO:ssa lämpötilassa 120 °C ei ole hydrolyyttistä, vaan se etenee "suoraan oksidatiivisesti" polymeerisen selluloosaketjun pääteryhmissä. Lisäksi varsinkin metalli-ionien (esimerkiksi Fe^{3+}) läsnäolo johtaa radikaalisesti initioituihin ketjun pilkkoutumisiin ja siten selluloosan ja liuottimen selvään hajoamiseen (Buijtenhuijs et al. (The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-Methylmorpholin-N-Oxide (NMM), julkaisussa "Das Papier", 40. vuosikerta, vihko 12, s. 615-619, 1986)).

Kuormitettaessa termisesti lintterinäytteitä NMMO:ssa voitiin todeta käytettyjen näytteiden karboksyyli-ryhmäpitoisuuden kohoaminen noin kaksinkertaiseksi (Lukanoff et al., ks. yllä).

Ammattipiireissä on vuosien ajan yritetty estää erilaisten stabilisaattoreiden avulla selluloosan hajoaminen, joka on aivan selvästi havaittavissa yleensä liuoksessa (ei vain NMMO:ssa). Tämä on löydettävissä esimerkiksi seuraavista julkaisuista:

Julkaisusta DE-A 2 000 082 on tunnettua, että alkaliselluloosan tapauksessa selluloosan lisätään alkaloinnin aikana antioksidanttia alkavan oksidatiivisen hajoamisen estämiseksi. Antioksidantteina mainitaan esimerkiksi pyrokatekiini pyrogalloli ja gallushappo. Antioksidant-

tien sanotaan hidastavan suhteellisen viskositeetin alenemista NMMO-selluloosaliuosten temperoinnin aikana, jolloin hydrokinonin sanotaan osoittautuvan tehokkaimmaksi (Golova et al., Khim. Volokna, nro 3, s. 30 (1987)). Toisessa kohdassa on ehdotettu polymeerihajoamisen vähentämistä lisäämällä sitruunahappoa ja/tai glukosia (DE-A 3 021 943). Julkaisun EP-A 0 047 929 mukaan kaikilla näillä lisäyksillä ei kuitenkaan ole tyydyttävää vaikutusta ja orgaanisilla yhdisteillä, kuten glyserolialdehydillä ja yhdisteillä, joissa on vähintään neljä hiiliatomia ja kaksi konjugoitua kaksoissidosta ja vähintään kaksi hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää ja vähintään yksi vetyatomi, kuuluu olevan parempi vaikutus. Myös nämä aineet vaikuttavat antioksidatiivisesti. Tehokkaimpana lisäaineena mainitaan julkaisussa EP-A 0 047 929 gallushapon propyyliesteri (GPE). Joukossa myöhempiä kirjallisuusviitteitä ja patenttikirjallisuudessa mainitaan GPE myös stabilisaattorina (esimerkiksi Buijtenhuijs et al., (1986), ks. yllä; Loubinoux D. et al., Lenzinger Berichte, nro 59, s. 105 (1985) ja Text. Res. J., 57, nro 2, s. 61 (1987); CA-A 1 251 880; US-A 4 880 469).

GPE:llä on kuitenkin ratkaisevia haittoja. GPE tuskin estää hapettuvien pääteryhmien reaktioita myöskään silloin, kun GPE estää kokonaisuutena katsoen selluloosan hajoamista (Buijtenhuijs et al., 1986, ks. yllä). Lisäksi GPE johtaa julkaisun DD-A 0 218 104 mukaan NMMO-selluloosaliuoksen värjäytymiseen, ja kiertoon johtamisen yhteydessä rikastuu GPE:n reaktiotuotteita. Vastaavaa tunnetaan myös hakijan julkaisusta AT-B 393 841. Lisäksi gallushappo, mainitun esterin kantayhdiste, voi vaikuttaa askorbiinihapon tavoin ei vain antioksidanttina vaan myös auto-oksidanttina, mikä on myös haitallista. GPE:n painava haitta on kuitenkin se, että se ei voi vähentää NMMO-selluloosaliuoksen termistä epästabiilisuutta (ks. alla). Tämän ovat ensiksi todenneet Buijtenhuijs et al. (1986, ks. yllä). Lisäksi tämän keksinnön keksijän tutki-

muksista on käynyt ilmi, että GPE tietyin edellytyksin metallien mukana ollessa jopa lisää entisestään NMMO-selluloosaliuoksen termistä epästabiilisuutta (ks. myöhemmin alla).

5 Julkaisusta DD 158 656 tunnetaan, että aineet, jotka vaikuttavat amiinioksideja pelkistävästi, vastustavat samoin selluloosan hajoamista. Sellaisina aineina mainittakoon: typpipitoiset aineet, kuten amiinit, urea, hydroksyyliamiini ja hydratsiini, rikki-
10 pitoiset, pelkistävästi vaikuttavat aineet, kuten sulfiitit, tiosulfaatit, ditioniitit, tiourea tai rikki, ja pelkistävästi vaikuttavat, hiiltä C, vetyä H ja happea O sisältävät yhdisteet, kuten aldehydit ja pelkistävät sokerit.

Julkaisusta DD-A 0 229 708 on tunnettua, että fenolit, erityisesti 2,6-di-tert.butyyli-p-kresoli, ja näiden yhdisteiden seos alkaliheksametafosfaatin kanssa, vastustavat selluloosan termo-oksidatiivista hajoamista.

Käyttämällä puhtaasti antioksidatiivisesti vaikuttavia yhdisteitä voitiin vähentää värillisten komponenttien muodostumista NMMO-selluloosasysteemissä (Guthrie et al., "Cellulose sources and exploitation", toimi. J.F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams (Ellis Horwood Ltd., Chichester UK), kappale 6, s. 49 (1990)).

Myös amiinien läsnä ollessa sanotaan selluloosan hajoamisen hidastuvan (Golova et al., Vysokomol. Soedin., Ser. A 28, nro 11, s. 2308 (1986)).

NMMO:n hajoaminen

Amiinioksideilla on yleisesti vain rajoitettu termostabiilisuus, joka vaihtelee rakenteesta riippuen.
30 NMMO:n monohydraatti on normaaliolosuhteissa valkoisena kiteisenä kiintoaineena, joka sulaa lämpötilassa 72 °C. Anhydroyhdiste sulaa sitä vastoin vasta lämpötilassa 172 °C. Kuumennettaessa monohydraattia alkaa lämpötilasta 120/130 °C alkaen voimakas värjäytyminen. Lämpötilasta 175
35 °C alkaen käynnistyy eksoterminen reaktio, jolloin sulatuksesta poistuu vesi täydellisesti, ja voimakas kaasunkehi-

tys, joka etenee räjähdysmäisesti, jolloin saavutetaan lämpötiloja yli 250 °C (ks. yllä Taeger et al., (1985); Lang et al., Cell. Chem. Technol. 20, nro 3, s. 289 (1986)).

5 NMMO hajoaa termisesti ennen kaikkea N-metyylimorfoliiniksi, morfoliiniksi, formaldehydiksi, N-formyylimorfoliiniksi ja CO₂:ksi. Tämä hajoaminen on oletettavasti luonteeltaan radikaalista ja sitä kiihdyttävät vielä metalli-ionit (Taeger et al., Formeln, Faserstoffe, Ferti-
10 ware 4, s. 14 - 22 (1985) ja Taeger et al., Das Papier, nro 12, s. 784 (1991)).

Metallinen rauta ja kupari sekä erityisesti niiden suolat alentavat NMMO:n hajoamislämpötiloja selvästi, jolloin samanaikaisesti kulloinkin kyseessä oleva hajoamisno-
15 peus kohoaa (Ferris et al., J. Org. Chem., 33, s. 3493 (1968); Taeger et al., (1985) ks. yllä; Lang et al., (1986) ks. yllä; Buijtenhuijs et al. (1986) ks. yllä).

Myös selluloosa edistää NMMO-monohydraatin sulatteen hajoamista suuressa määrin, jolloin on osoitettu,
20 että selluloosa vain kiihdyttää NMMO-hajoamisprosessin nopeutta, muuta ei vaikuta kuitenkaan sen luonteeseen (ks. yllä Taeger et al., (1985); Lang et al., (1986); Buijtenhuijs et al. (1986) ja Golova et al. (1987)).

Julkaisun EP-A 0 111 518 mukaan sanotaan fosforihapon ja fosfonihapon tai niiden suolojen ja metalli-ionien kanssa muodostuneiden kompleksien stabiloivan liuotinta, siis NMMO:a, ja selluloosaa hidastamalla hajoamisprosessin nopeutta. Myös toisessa kohdassa on kuvattu fosforiperustaisten yhdisteiden, erityisesti natrium-
25 heksametafosfaatin ja hydroksietyylidifosfonihapon stabiloivaa vaikutusta (ks. yllä Guthrie et al. (1990). Julkaisun DD-A 0 229 708 mukaan NMMO:n hajoaminen NMMO-selluloosaliuoksissa työskentelylämpötiloissa ei inhiboidu tai inhiboituu vain riittämättömästi.

35 NMMO:n ja selluloosan hajoamisen estämiseksi on julkaisusta DD-A 0 218 104 tunnettua lisätä amiinioksidein

yhtä tai useampaa emäksistä ainetta määrinä 0,1 - 10 mooli-% selluloosaliuoksen suhteen. Emäksiseksi aineeksi suositellaan alkalihydroksideja, esimerkiksi NaOH, emäksisesti reagoivia suoloja, esimerkiksi Na_2CO_3 , sekä orgaanisia tyyppejä. Tosin on käynyt ilmi, että emäksisten aineiden lisäykset tosin jarruttavat termistä hajoamista, mutta eivät täysin pysty niitä estämään (Lang et al., Cell. Chem. Technol. 20, nro 3, s. 289 (1986). Sitä paitsi tämän keksinnön keksijöiden kokeet ovat osoittaneet, että emäksisten aineiden lisäys ei voi estää selluloosan hajoamista pitkähkön termisen kuormituksen yhteydessä. Siten myöskään emässtabilointi ei ole sellaisenaan sopiva täyttämään molempia NMMO-menetelmän vaatimuksia samanaikaisesti, nimittäin estämään luotettavasti sekä NMMO:n hajoamista että selluloosan hajoamista.

Hajoamisprosessien monipuolisuus tekee NMMO-selluloosaliuosten stabiloinnin vaikeaksi. Huolimatta lukuisista optimointikokeista edellä mainituilla stabilisaattoreilla ei ole tähän mennessä onnistuttu estämään NMMO- ja selluloosahajoamista tyydyttävällä tavalla. Lukuisat ratkaisumallit, joita on esitetty kirjallisuudessa, kuvastavat tätä tosiasiaa.

Edellä mainittuihin ongelmiin liittyy vielä muutaakin: itse NMMO-selluloosaliuosten terminen epästabiilius. Sillä tarkoitetaan sitä, että liuoksissa kohotetuissa työstölämpötiloissa (noin 110 - 120 °C) käynnistyy kontrolloimattomia hajoamisprosesseja, jotka voivat kaasujen kehittyessä johtaa kiivaisiin pamahduksiin, paloihin ja jopa räjähdyksiin.

Liuoksen, siis ekstruusiokseksen, termisestä epästabiilista luonteesta on kirjallisuudessa vain vähän tietoa. Ilmiöön on ensimmäisenä selvästi viitannut Buijtenhuijs et al. 1986. Erityisesti metalli-ionien läsnä ollessa tietyissä tapauksissa hajoamisreaktiot etenevät kehruumassaan. Metallionit eivät kuitenkaan ole suljettavissa

koskaan pois liuoksesta laitteiston osien metallirakenteen vuoksi.

Etenemistä ei voida estää edes lisäämällä GPE:ä (Buijtenhuijs et al., 1986). Päinvastoin, kuten tämän keksinnön keksijöiden tutkimukset ovat ilmaisseet, GPE ja myös muut aromaattiset hydroksiyhdisteet, joilla on hyvät kompleksoitumisominaisuudet, jopa ennestään lisäävät NMMO-selluloosaliuoksen epästabiilisuutta metallien läsnä ollessa; eli että GPE käynnistää vaarallisen etenemisen tai räjähdyskäs (ks. myöhemmin alla).

Tähän mennessä ei ole voitu löytää vielä stabiilointitoimenpidettä, joka sekä stabiloi selluloosan ja NMMO:n riittävästi että samanaikaisesti laskee selluloosa-NMMO-liuoksen termistä epästabiilisuutta selvästi ja siten estää räjähdysmäisen hajoamisen prosessiolosuhteissa. On selvää, että juuri kuumennettujen kehruumassojen terminen stabiilisuus on ongelmallista, koska nämä kehruumassat merkitsevät turvallisuusriskiä laitteiston suurehkon tilavuuden omaavissa osissa, kuten sekoituskattilat, sekoittimet tms.

Räjähdysvaaran poistamiseksi liuoksen valmistuksen yhteydessä ja liuoksen termisen kuormituksen pitämiseksi vähäisenä on julkaisusta EP-A 0 356 419 tunnettua valmistaa liuos sekoituskattilan tms. sijasta kalvoekstruuderissa. Tämän menetelmän toteutuksessa selluloosan NMMO-suspensio, jonka vesipitoisuus voi olla korkeintaan 40 %, levitetään ja kuljetetaan kerrosmaisesti kalvoekstruuderin kuumennuspinnalle ja tällöin käytetään kohotettua lämpötilaa ja alennettua painetta veden poistamiseksi, kunnes selluloosa liukenee. Tämä tekee hinnaltaan edullisella tavalla mahdolliseksi suspension nopean lämmityksen liuoksen valmistukseen tarvittaviin lämpötiloihin ja samalla nopean liuoksen valmistuksen, niin että tertiäärinen amiinioksidin hajoaminen ja selluloosan hajoaminen voidaan suurin piirtein estää. Sitä paitsi turvallisuusriski on oleellisesti pienempi kuin valmistettaessa liuosta sekoituskatti-

lassa, koska kerralla ei kuumenneta suurta liuotinmäärää, vaan aina vain verrattain pieni määrä.

Julkaisussa EP-A 0 356 419 kuvattu menetelmä laskee siten teknisten toimenpiteiden vaikutuksesta turvallisuusriskiä valmistettaessa selluloosaliuosta. Sitä käytettäessä on kuitenkin yhä edelleen olemassa lämmönkehittymisen, pamahdusten jne. mahdollisuus työstettäessä valmiita liuoksia, siis niissä koneenosissa, jotka on liitetty kalvoekstruuderin ja kehruukoneen väliin. Lämmitetyn NMMO-selluloosaliuoksen terminen epästabiilisuus siihen liittyvine vaaroineen on tähän saakka ollut ongelma. Tässä kohdassa kuvaan astuu tämä keksintö, jonka tehtävänä on muotoilla siten koko selluloosanjalostusprosessi, siis prosessivaiheet selluloosaliuoksen valmistuksesta varsinaiseen muotokappaleiden valmistukseen, että vaarallisia lämmönkehityksiä ei voi esiintyä, jolloin kuitenkin samanaikaisesti selluloosan ja NMMO:n hajoaminen pidetään mahdollisimman vähäisinä. Tämän keksinnön tavoitteena on siten kehittää NMMO-menetelmää edelleen niin, että se voidaan toteuttaa vaaratta.

Mainittu tavoite voidaan saavuttaa keksinnön mukaisesti puristus- tai kehruumassalla, joka sisältää selluloosaa, vettä sisältävää tertiaarista amiinioksidia, ei liuottimena toimivaa ainetta ja yhtä tai useampaa stabilisaattoria, ja jolle on tunnusomaista, että mukana on yksi tai useampia stabilisaattoreita, jotka vaikuttavat yhdessä antioksidatiivisesti selluloosaan ja riittävän emäksisesti, jotta puristus- tai kehruumassan terminen stabiilisuus parantuu, niin että emäksisesti vaikuttavana stabilisaattorina ei ole fosfaatti. Stabilisaattoreina ovat edullisia antioksidantit ja OH^- -ionit.

Käsitteellä "antioksidantti" tarkoitetaan, että käsitteeseen kuuluvat kaikki aineet ja ainesekokset, jotka vastustavat selluloosan oksidatiivista ja radikaalista hajoamista. Myös radikaaliloukut ja pelkistimet kuuluvat

luonnostaan tähän käsitteeseen. Sellaisia aineita ovat esimerkiksi julkaisusta DE-A 2 000 082 tunnetut moniarvoiset fenolit, moniarvoiset oksikarboksyylit, trioksibentseenit jne. Edullisia antioksidantteja ovat tanninit ja ne aineet, jotka on mainittu julkaisussa EP-B 0 047 929, eli glyserolialdehydi ja/tai yksi tai useammat orgaaniset yhdisteet, joissa on vähintään neljä hiiliatomia ja vähintään kaksi konjugoitua kaksoissidosta ja vähintään kaksi hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää, joissa on vähintään yksi vetyatomi. Eriytyisen edullisia ovat pyrokatekiini, pyrogalloli, gallushappo, gallushapon metyyliesterit, etyyliesterit, propyyliesterit ja isopropyyliesterit. Myös hydrokinonia ja antrakinonia tai rakenteeltaan samankaltaisia yhdisteitä sekä johdoksia voidaan käyttää antioksidantteina.

Keksintö perustuu siihen tietoon, että selluloosan hajoaminen ja lämmitetyssä NMMO-liuoksessa esiintyvä hajoamisreaktioiden räjähdysmäinen eteneminen voidaan estää tehokkaasti silloin, kun liuokseen vaikutetaan sekä antioksidatiivisesti että riittävän emäksisesti. Tämä voi tapahtua usealla tavalla. Liuoksessa voi olla esimerkiksi kahden aineen seos (antioksidantti ja emäs). Kuitenkin voidaan myös lisätä yksittäistä ainetta, sikäli kuin tämän molekyylissä yhdistyvät molemmat toiminnot, eli aine vaikuttaa siis sekä antioksidatiivisesti että riittävän emäksisesti. Eräs sellainen aine on esimerkiksi tris-(2,4,6-dimetyyliamino)fenoli.

Se, onko selluloosaliuoksessa tämän keksinnön puitteissa riittävä vähimmäisemäksisyys, voidaan todeta alla kuvatun mikrokokeen avulla. On käynyt ilmi, että tämä kriteeri on täytetty joka tapauksessa silloin, kun karboksyylit, jotka aiheutuvat hajoamisprosesseista ja jotka ovat vettä sisältävässä NMMO:ssa, jota käytetään selluloosaliuoksen valmistukseen, on neutraloitu. Siihen tarvittava emäsmäärä, joka täytyy lisätä liuokseen, voidaan määrittää yksinkertaisella tavalla vesipitoisessa NMMO:ssa ja

se on edullinen emäsmäärä. On tarkoituksenmukaista lisätä sitä paitsi vielä emäsyylimäärä, jotta selluloosaliuokseen saataisiin emäsvarasto muiden, prosessin kuluessa syntyvien happojen puskuroimiseksi (ks. myöhemmin alla).

- 5 Keksinnön mukainen antioksidatiivinen ja emäksinen vaikuttaminen selluloosaliuokseen ei kuitenkaan varmista vain sitä, että hajoamisreaktioiden räjähdysmäinen etene-
- minen liuoksessa estetään varmasti, vaan myös sitä, että vastustetaan selluloosan hajoamista ja NMMO:n hajoamista.
- 10 On jopa käynyt ilmi, että samanaikainen antioksidatiivinen ja emäksinen vaikutus liuokseen vaikuttaa synergistisesti selluloosan hajoamisen syrjäyttämisen kannalta.

- Keksijät ovat havainneet lukuisien kokeiden perusteella, että NMMO:n termisen kuormituksen yhteydessä sul-
- 15 jетussa systeemissä metallisuolojen ja/tai metallien ja/tai metalliosien läsnä ollessa esiintyy pH:n voimakas siirtyminen pienempien arvojen suuntaan. Myös hajoamis-
- reaktioiden edetessä NMMO-selluloosaliuoksissa muodostuu happoja, jotka laskevat pH-arvoa. Nämä hapot johtavat
- 20 NMMO:n N-O-sidoksen stabiilisuuden vähenemiseen ja siten hajoamisen jatkumiseen. Sitä paitsi voitiin osoittaa, että hapot johtavat liuoksen herkistymiseen metalli-ioneja ja metallisia hiukkasia kohtaan, mikä voi laskea dramaattisesti NMMO:n hajoamislämpötilaa ja siten laukaista ilmei-
- 25 sesti hajoamisreaktioiden etenemisen.

- Tähän epäsuotuisaan etenemiseen voidaan tosin vaikuttaa stabiloimalla NMMO emäslisäyksen avulla, mutta pelkkä emässtabilointi on kuitenkin voimakkaasti pitoisuudesta riippuvaa ja siten käytännössä hyvin vaikeaa. Voi-
- 30 tiin todeta, että toisaalta matalat emäspitoisuudet tarjoavat käytännössä tuskin tehokasta stabilointia hajoamis-
- prosesseja vastaan, mutta että toisaalta korkeat emäspitoisuudet ovat taas arveluttavia, koska erityisesti pitkähkön termisen kuormituksen yhteydessä alkaa tosin ajal-
- 35 lisesti viivästynyt, mutta sitten sitä nopeampi selluloosan jakautuminen ja hajoaminen. Nämä hajoamisprosessit

ovat happoa tuottavia, kuluttavat emästä ja siirtävät pH-arvoa myös pienempien arvojen suuntaan. Happopitoisuuden lisääntyessä kuitenkin myös NMMO:n stabiilisuus on yhä pienempi. Oletetaan, että yksittäisten hajoamistuotteiden sellainen vaihtelu johtaa lopulta siihen, että eräänlainen ketjureaktio käynnistyy.

Nyt on osoitettu, että pH-arvon siirtymistä hapan- ta aluetta kohti voidaan hidastaa, kun selluloosa stabi- loidaan lisäksi antioksidantilla hajoamista vastaan. Eri- tyisen sopivia antioksidantteja ovat tanniinit, fenolit, aromaattiset polyhydroksiyhdisteet ja erityisesti gallus- hapon propyyliesterit. Antioksidanttien stabiloiva toimin- ta ei vain jää häiriintymättä samanaikaisesti mukana ole- vien emäksisesti vaikuttavien aineiden vaikutuksesta, vaan jopa kohooa edelleen, koska GPE:n epämiellyttävä sivuvai- kutus kohottaa NMMO-selluloosaliuoksen termistä epästabiili- suutta metalli-ionien läsnä ollessa poistuu.

Se tosiasia, että emäs ei häiritse antioksidantin toimintaa, on ihmeteltävää juuri edullisesti käytetyn GPE:n yhteydessä, koska alan ammattilainen otaksuisi, että GPE esterinä hajoaisi heti hydrolyyttisesti liuoksen valm- istuksen korkeissa lämpötiloissa ($> 110^{\circ}\text{C}$) NMMO:n emäksi- sessä ympäristössä (sellaisen NMMO:n vesiliuoksen pH, jota käytetään keksinnön mukaisen selluloosaliuoksen valmistuk- seen, on edullisesti > 11).

Toinen samanaikaisen antioksidatiivisen ja emäksi- sen vaikutuksen positiivinen vaikutus liuokseen on siinä, että selluloosan hajoaminen estyy vielä lisää verrattuna pelkästään antioksidatiiviseen vaikutukseen.

Siten keksinnön mukaisen yhdistetyn antioksidatii- visen ja emäksisen vaikutuksen avulla on mahdollista estää selluloosan ja NMMO:n hajoaminen vielä paremmin kuin tämä on mahdollista erillisten vaikutusten tapauksessa, ja sitä paitsi hajoamisprosessien kontrolloimaton eteneminen voi- daan estää.

Emäksinä voidaan käyttää esimerkiksi alkali- mutta myös maa-alkalisuoloja, erityisesti karbonaatteja, ja hydroksideja. Fosfaatit eivät tosin sovi hyvin, ja fosfonihapot, joita on kirjallisuudessa ehdotettu stabilisaattoreiksi, ovat täysin sopimattomia tämän keksinnön mukaisen tehtävän ratkaisemiseen happaman luonteensa perusteella. Amiinit ja ensin mainittujen yhdisteiden seokset amiinien kanssa sopivat hyvin. Edullisesti käytettyjä emäksiä ovat alkalihydroksidit, erityisesti natriumhydroksidi, ja/tai amiinit.

Erittäin käyttökelpoiseksi on osoittautunut puristus- tai kehruumassa, joka sisältää antioksidatiivisesti vaikuttavana aineena gallushapon propyyliesteriä ja emäksisesti vaikuttavana aineena natriumhydroksidia.

Keksinnön mukaisessa puristus- tai kehruumassassa antioksidanttia on tarkoituksenmukaisesti pitoisuutena vähintään 100 milioonasosaa selluloosan suhteen.

On osoittautunut tarkoituksenmukaiseksi, että antioksidatiivisesti vaikuttava aine on osittain tai kokonaan hydroksyyliamiinia tai hydratsiinia tai näiden yhdisteiden vastaavaa tuotetta tai johdosta tai substituotua yhdistettä tai sen suolaa. On käynyt ilmi, että hydroksyyliamiini sopii erittäin hyvin yhdessä jonkin muun antioksidantin ja emäksisesti vaikuttavan aineen kanssa sen tehtävän ratkaisuun, joka on tämän keksinnön perustana.

Edullisesti käytettynä tertiaarisenaamiinina käytetään NMMO:a.

Keksintö koskee myös menetelmää keksinnön mukaisen puristus- tai kehruumassan valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosa suspendoidaan vesipitoiseen NMMO:hon ja saatu selluloosasuspensio muutetaan lämpöä ja alipainetta käyttämällä puristus- tai kehruumassaksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että

(x) käytetään vesipitoista tertiaarista amiinioksidia, johon on lisätty emästä, ja että

(y) käytetään selluloosasuspensiota, joka sisältää antioksidatiivisesti vaikuttavaa stabilisaattoria.

Keksintö koskee lisäksi menetelmää selluloosamuotokappaleiden valmistamiseksi keskeytymättömästi, jossa menetelmässä toteutetaan seuraavat vaiheet:

(a) selluloosa sekoitetaan vesipitoiseen tertiaariseen amiinioksidin, jolloin saadaan selluloosasuspensio,

(b) selluloosasuspensiosta muodostetaan selluloosaliuos käyttämällä lämpöä ja alipainetta,

(c) selluloosaliuos muotoillaan ja johdetaan vesipitoiseen saostuskylpyyn, jolloin muodostuu selluloosamuotokappale ja käytetty saostuskylpy,

(d) käytetty saostuskylpy puhdistetaan ja

(e) puhdistettu saostuskylpy höyrytetään sellaisen toisen vesipitoisen tertiaarisen amiinioksidin saamiseksi, joka käytetään uudelleen vaiheessa (a),

jolle on tunnusomaista se, että vaiheen (c) jälkeen ja ennen vaihetta (b) prosessiin tuodaan yhtä tai useampaa stabilisaattoria, jotka yhdessä vaikuttavat riittävän emäksisesti ja antioksidatiivisesti selluloosaan siten, että selluloosaliuoksen terminen stabiilisuus parantuu.

Sellainen menetelmä selluloosamuotokappaleiden valmistamiseksi, jossa on NMMO:n talteenotto, on tunnettu julkaisusta WO 93/11 287. Käytetyn saostuskylvyn puhdistus toteutetaan voimakkaasti emäksisen ioninvaihtajan avulla.

Keksinnön mukaisen menetelmän edullinen suoritusmuoto on sellainen, että antioksidatiivisesti vaikuttava stabilisaattori liitetään keksinnön mukaiseen prosessiin välittömästi ennen vaihetta (a) tai sen aikana.

Keksinnön mukaisen menetelmän toiselle edulliselle muunnelmalle on tunnusomaista se, että emäksisesti vaikuttava stabilisaattori liitetään prosessiin vaiheen (c) jälkeen ja ennen vaihetta (a).

Antioksidanttina ja emäksenä käytetään mieluiten niitä yhdisteitä, joita on kuvattu yksityiskohtaisesti jo edellä.

Edullisena tertiaarisena amiinioksidina käytetään
5 keksinnön mukaisessa menetelmässä N-metyylimorfoliini-N-oksidia.

Keksinnön mukaisen menetelmän erityisen edullinen muoto käyttää selluloosaliuoksen valmistukseen selluloosa-suspensiosta kalvoekstruuderia.

10 Seuraavien esimerkkien avulla keksintöä kuvataan vielä lähemmin. Termisen stabiilisuuden tutkimukset toteutettiin viitteen Buijtenhuijs et al. mukaan (The Degradation and Stabilization of Cellulose Dissolved in N-Methylmorpholin-N-oxide (NMM), julkaisussa "Das Papier",
15 40. vuosikerta, vihko 12, s. 615 - 619, 1986) DSC-(differential scanning calorimetry)-tekniikalla (laite: Mettler Druck DSC Thermosystem 4000).

A) Happojen ja/tai metalli-ionien vaikutus kehruumassaan

20 Happojen ja/tai metallien tai metalli-ionien epäedullinen vaikutus kehruumassojen termiseen stabiilisuuteen voidaan havaita taulukosta I. Kokeissa käytetty kehruumassa sisälsi 76,5 massa-% NMMO:a, 12 massa-% selluloosaa ja 11,5 massa-% H₂O:tä. Se valmistettiin julkaisun
25 EP-A 0 356 419 mukaan. Termiset analyysit suoritettiin kulloinkin lämpötila-alueella 40 - 280 °C käyttämällä lämmitysnopeutta 10 °C/min (typessä, vastapaine 20 bar). "Onset", "Maximum" ja "Endset" määräävät ne lämpötilat, joissa eksoterminen reaktio (= edellä mainittu hajoamis-
30 reaktioiden eteneminen) alkoi, sen maksimi saavutettiin ja se oli lopussa. Mitä matalampia nämä lämpötilat ovat, sitä epästabiilimpi termisesti on näyte.

Taulukko I

Ko- keen nro	Lisäys	Onset	Maximum	Endset
1	-	204,3	228,3	236,0
2	Fe ₂ O ₃	191,5	204,5	211,1
3	Kehruum. + HCOOH	145,4	174,8	191,1
4	Kehruum. + Fe ₂ O ₃ +HCOOH	90,8	116,4	142,9
5	Kehruum. + lastut + HCOOH	98,0	132,6	153,7

Kokeessa 1 kehruumassa kuumennettiin ensin ilman lisäyksiä. Eksotermisyyden ensimmäinen ilmaantuminen tapahtui lämpötilassa 204 °C. Lisättäessä Fe₂O₃:a (kehruumassa:Fe₂O₃ = 1:1) eksotermisyys ilmenee yli 10 °C aiemmin. Lisättäessä HCOOH:ia (kehruumassa:HCOOH = 3,1:1,5) Onset-lämpötila laskee melkein määrällä 60 °C. Fe₂O₃:n mukanaolo kehruumassassa lisäksi (kehruumassa: Fe₂O₃:HCOOH = 2,3:0,8:2,1) laskee Onset-lämpötilaa vielä edelleen 50 °C. Pelätty hajoamisreaktioiden eteneminen esiintyy tässä tapauksessa siten lämpötilassa n. 90 °C, siis lämpötilassa, joka on jo alempana kuin tavallinen kehruumassan työstölämpötila (110 - 115 °C). Vastaava epäsuotuisa vaikutus on jaloteräslastuilla yhdessä HCOOH:n kanssa. Jaloteräslastut olivat siitä materiaalista, jota käytetään tavallisesti kehruumassan kujetukseen käytettäviin putkilinjoihin.

Tämä tulos voidaan liittää kehruumassan termisen epästabiilisuuden selvään lisääntymiseen karboksyylihappojen ja rautaoksidin tai rauta-ionien läsnä ollessa, jolloin molempien aineiden samanaikainen kohtaaminen alentaa hajoamislämpötilaa siinä määrin, että kehruumassan vaaraton käsittely ei ole enää mahdollista.

Kokeita 1 - 5 on tarkasteltava periaatekokeina, jolloin HCOOH:n lisäyksen tarkoituksena on simuloida sellaisten karboksyylihappojen mukanaoloa, jotka muodostuvat kehruumassaan selluloosan ja NMMO:n hajoamisreaktioiden

perusteella. Kokeet ovat toteutettavissa myös muilla happamilla hajoamistuotteilla, jollaisia syntyy NMMO-selluloosasysteemissä.

5 Fe_2O_3 :n (jauhemainen; valmistaja: Aldrich) tai jaloteräslastujen lisäys simuloi raudan paikallista esiintymistä kehruumassan ja teräksisten koneenosien kosketuspinnilla. Raudan ja muiden metallien vapautuminen ei ole koskaan poistettavissa huolimatta ruostumattoman teräksen käytöstä koneenosina.

10 Kokeissa 1 - 5 valitut massasuhteen lisäysten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HCOOH}$ ja kehruumassan välillä näyttävät ensisilmäyksellä tosin korkeilta, mutta kehruumassan suuren viskositeetin perusteella voidaan lähteä siitä, että voimakasta sekoittumista esimerkiksi kuumennetun kehruumassan
15 kuljetuksen aikana teräsputken läpi ei tapahdu ja joillakin kosketuspinnilla esimerkiksi mikroskooppisella alueella voi olla täysin edellä esitetyt suhteet. Tässä tapauksessa esiintyy tällä pienellä alueella eksotermisia reaktioita. Tällöin syntyvää reaktiolämpöä ei voida kehruumassan sitkeyden ja sen huonon lämmönjohtavuuden perusteella johtaa pois ja se johtaa paikalliseen ylikuumenemiseen, joka käynnistää ympäröivillä alueilla nyt myös eksotermisia reaktioita. Nyt oletetaan, että tällä tavalla käynnistyvät ketjureaktiomaisesti edellä kuvatut pamahdukset ja räjähdyskset.
25

Taulukosta I käy ilmi, että hajoamistuotteina syntyvät hapot, jotka voivat rikastua myös todellisen prosessin edetessä kehittymättömän prosessinohjauksen yhteydessä esimerkiksi varastoitumisvaikutusten seurauksena, herkitävät kehruumassan metalleille suuressa määrin. Tämä on
30 tieto, jolle tämä keksintö perustuu ja josta on peräisin se, että kehruumassassa täytyy olla antioksidantin lisäksi riittävä määrä emäksisesti vaikuttavaa ainetta, jotta varmistutaan kehruumassan vaarattomasta työstöstä. Kuinka
35 suuri tämän määrän täytyy olla, riippuu käytetyn emäksen luonteesta, käytetyn NMMO:n happopitoisuudesta ja kuumen-

netun kehruumassan työstölämpötilasta saostukseen saakka. Kuten alla perusteellisesti kuvataan, alan ammattilaiselle on kuitenkin mahdollista määrittää yksinkertaisella tavalla optimaalinen emäsmäärä titraamalla. Lisäksi on vielä
5 edullista emäsreservin lisäys. Emäslisäyksen tehon alan ammattilainen voi varmistaa jatkossa seuraavassa kuvattujen DSC-kokeiden avulla.

B1) GPE:n vaikutus kehruumassojen liuossubstituutiin

10 Kuten jo edellä on mainittu, nämä aineet, joiden lisäystä ehdotetaan tekniikan tasossa selluloosan hajoamisen estämiseen, johtavat kehruumassan termiseen epästabiilisuuteen. Kuviosta 1 on havaittavissa GPE:n destabilisoiva vaikutus NMMO-selluloosaliuokseen erityisesti metallien
15 ollessa mukana mallisysteemissä.

Kuvio 1 esittää neljää DSC-kuvaajaa (käyrät 1a, 1b, 1c ja 1d), jotka saatiin isotermisesti lämpötilassa 112 °C (lämpövirta milliwatteina minuutteina esitetyn ajan funktiona) liuossubstituutille kehruumassassa. Liuossubstituuttina toimi seos, joka sisälsi 62,9 % NMMO:a, 27 % vettä,
20 10 % β -metyylylglykosidia ja 0,1 % glukoosia (selluloosan pääteryhmien simuloimiseen), joka seos oli sekoitettu hajoamisreaktioiden käynnistämiseksi lisäksi sellaisen homogeenisen seoksen kanssa, joka koostui Fe_2O_3 :sta
25 ja metallisesta kuparista, siis tunnetuista pääongelma-aineista, suhteessa 9:1. Molempien seosten kokonaissuhde toisiinsa oli n. 2:1.

GPE:n vaikutuksen testaamiseksi samoissa olosuhteissa seos ajettiin ilman GPE:ä (käyrä 1a), lisäämällä
30 0,5 massa-% GPE:ä (käyrä 1b), lisäämällä 0,5 % NaOH:a (käyrä 1c) ja GPE:n (0,5 %) ja NaOH:n (0,5 %) keksinnön mukaisen yhdistelmän avulla. Kuviosta 1 havaitaan, että seoksessa ilman GPE-lisäystä tapahtuu n. 55 minuutin kulu-
luttua hajoamisreaktioita. GPE:n läsnäolo lyhentää tätä
35 aikaa n. 40 minuuttiin, mistä käy ilmi, että GPE lisää termistä epästabiilisuutta. Selluloosan stabiloituminen

hajoamista vastaan on ilmeisesti saatavissa aikaan erityisesti metallien läsnä ollessa kehruumassan rajallisella turvallisuuden vähenemisellä.

Käyrä 1c ilmaisee, että lisäämällä 0,5 % NaOH:a
5 terminen epästabiilisuus jää käytännössä pois, koska seoksessa ei ilmene vielä edes 120 minuutin kuumennuksen jälkeen eksotermistä reaktiota. Tosin siitä on lähdettävä liikkeelle, että tässä seoksessa GPE:n puuttumisen ja NaOH:n läsnäolon seurauksena polymeerisubstituutti on alt-
10 tiina huomattavalle hajoamiselle (ks. myöhemmin alla).

Käyrä 1d vastaa keksinnön mukaisen kehruumassan käyttäytymistä: tässä selluloosan hajoamisen estämistä ei saada aikaan massan kohonneen epästabiilisuuden kustannuksella; stabiilisuus on jopa huomattavasti suurempi kuin
15 ilman GPE:n lisäystä.

B2) GPE:n vaikutus kehruumassoihin (laboratoriokehruumassat)

Koe 6

Dekantterilasiin punnittiin 21,6 g 83-prosenttista
20 NMMO-monohydraattia ja sulatettiin mikroaaltoenergian avulla. Sulatettu monohydraatti siirrettiin termостоituun astiaan. Välittömästi sen jälkeen lisättiin 2,2 g selluloosaa (pyökkikeinokuituselluloosaa, jonka polymeroitumisaste oli n. 630 ja jäännöskosteus 8 %) ja saatua kehruumassa sekoitettiin metallisauvalla tehokkaasti 20 minuut-
25 tia. Selluloosan polymerointiasteen (DP) määrittämiseksi 2 g edellä kuvattua kehruumassaa levitettiin spaatelilla kalvoksi dekantterilasiin ja sekoitettiin 150 ml:n kanssa vettä. Sitä seuraavan tunnin aikana vesifaasi uusittiin
30 kerran heittämällä ensimmäinen vesifaasi pois, jolloin voitiin havaita kehruumassan lisääntyvä lujittuminen ja valkaistuminen. Sen jälkeen kun seos jätettiin vielä seisomaan huoneenlämpötilaan, kiinteälle näytteelle suoritettiin DP-määrittäminen CUEN-menetelmän mukaan (K. Götze,
35 "Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren", 2. osa, 3. painos, s. 1003).

DP-tulokset on esitetty alla taulukossa II.

Koe 7

Koe 6 toistettiin, mutta erona oli se, että NMMO:n sulatuksen jälkeen lisättiin 0,2 massa-% (liuosmäärän suhteen) GPE:ä. Tulos DP:n kannalta on luettavissa seuraavasta taulukosta II.

Termisen epästabiilisuuden määrittämiseksi punnittiin 5,5 mg edellä esitettyä laboratoriokehruumassaa ja sekoitettiin suhteessa 2:1 pinnallisesti seoksen kanssa, joka koostui 9 osasta Fe_2O_3 :a ja 1 osasta Cu-jauhetta. Niin saatua näytettä kuumennettiin typessä vastapaineessa 20 bar dynaamisesti 10 °C/min lämpötilaan 112 °C ja ajettiin tässä lämpötilassa isotermisesti. Tulos käy ilmi kuviossa 2 (käyrä 2a).

Koe 8

Koe 6 toistettiin, mutta erona oli se, että NMMO:n sulatuksen jälkeen lisättiin 0,11 massa-% (liuosmäärän suhteen) NaOH:a. Tulokset DP:n suhteen ovat nähtävissä seuraavassa taulukossa II.

Koe 9

Koe 6 toistettiin, mutta erona oli se, että NMMO:n sulatuksen jälkeen lisättiin 0,85 massa-% (liuosmäärän suhteen) TBAH:a (tetrabutyyliammoniumhydroksidi). Tulokset DP:n suhteen ovat nähtävissä seuraavassa taulukossa II.

Kokeet 10 ja 11

Koe 7 toistettiin, mutta erona oli se, että NMMO:n sulatuksen jälkeen ja ennen GPE:n (0,2 massa-%) lisäystä lisättiin 0,11 massa-% NaOH:a (kokeen 8 mukaisesti) ja 0,85 massa-% tetrabutyyliammoniumhydroksidia (kokeen 9 mukaisesti). Tulokset DP:n suhteen ovat myös nähtävissä seuraavassa taulukossa II. Kokeen 7 mukaan kokeiltiin myös termistä epästabiilisuutta. Tulokset ovat nähtävissä kuviossa 2 (käyrät 2b ja 2c).

Taulukko II

Koe	Lisäys	Selluloosan DP
6	-	430
7	GPE	600
8	NaOH	460
9	TBAH	450
10	GPE+NaOH	590
11	GPE+TBAH	600

Taulukosta II havaitaan että Pelkkä NaOH-lisäys
 5 (siis ilman GPE:ä) hajoittaa selluloosaa, mutta antioksi-
 dantin (GPE) ja emäksen (NaOH) lisäys vaikuttaa kuten
 pelkkä GPE selluloosan hajoamista vastaan. Kuvio 2 osoit-
 taa, että keksinnön mukaisella kehruumassalla (käyrät 2b
 ja 2c) jopa pienellä emäspitoisuudella 0,11 massa-%
 10 NaOH:lla on suurempi terminen stabiilisuus kuin vain
 GPE:llä stabiloidulla laboratoriokehruumassalla (käyrä
 2a). Täydellisyyden vuoksi mainittakoon, että kehruumas-
 soilla, jotka valmistettiin laboratoriossa, on jonkin ver-
 ran suurempi terminen stabiilisuus kuin kehruumassoilla,
 15 joita esiintyy todellisessa prosessissa (prosessikehruu-
 massat).

Taulukosta II ja kuviosta 2 käyvät yhdessä ilmi
 keksinnön mukaisen kehruumassan edulliset ominaisuudet:
 korkeampi terminen stabiilisuus samanaikaisesti selluloo-
 20 san korkean polymeroitumisasteen kanssa.

B3) Hydroksyyliamiinin vaikutus kehruumassoihin

Myöhemmässä kohdassa C esitetyn menetelmän mukaan
 valmistettiin useita muovattavia kehruumassoja, jolloin
 antioksidanttina kuitenkin käytettiin hydroksyyliamiinia
 25 ja hydroksyyliamiinin ja GPE:n yhdistelmää. Liuotetun sel-
 luloosan polymeroitumisaste määritettiin yllä olevan
 kokeessa 6 esitetyn menetelmän mukaan. DSC-kuvaajat muo-
 vattavien kehruumassojen termisen epästabiilisuuden mää-

rittämiseksi toteutettiin kokeen 7 mukaan. Tulokset on ilmoitettu seuraavassa taulukossa III:

Taulukko III

Koe	Stabilisaattori	DP	Lämmönvapautumisen alku
12	0,2 % NaOH	600	53
13	0,5 % NaOH	610	58
14	0,5 % NaOH + 0,1 % NH ₂ OH	690	67
15	0,025 % GPE	580	32
16	0,5 % NaOH + 0,025 GPE + 0,1 % NH ₂ OH	680	63

5

Hydroksyyliamiinia käytettiin kaikissa kokeissa hydrokloridina. Lämmönvapautumisen alku ilmaisee minuutteina sen ajan, jonka kuluttua näyte, joka on kuumennettu lämpötilaan 112 °C, osoittaa ensimmäisiä eksotermisen reaktion merkkejä. Mitä aikaisemmin eksotermiset reaktiot alkavat sitä epästabiilimpi on näyte.

Taulukosta III voidaan havaita, että hydroksyyliamiini yhdessä emäksen kanssa vaikuttaa sekä selluloosan hajoamista vastaan että kohottaa selvästi kehruumassan stabiilisuutta.

C) Yhdistelmän antioksidantti/emäs vaikutus selluloosaan

Valmistettiin 3 muovattavaa kehruumassaa X, Y ja Z seuraavan menetelmän mukaan (massatiedot koskevat 200 grammaa kehruumassaa):

250 ml:n dekantterilasiin punnittiin alla mainittua emästä ja/tai antioksidanttia. Sen jälkeen lisättiin 221 g 70-prosenttista NMMO-liuosta, sekoitettiin 5 minuuttia huoneenlämpötilassa ja sen jälkeen liuos laitettiin vaivaimeen.

Dekantterilasi, jossa on 25,5 g kuitumaiseksi jauhettua, ilma kuivaa selluloosaa (n. 94 %), kuivattiin ja sen jälkeen myös selluloosa laitettiin vaivaimeen.

Seosta suspendoitiin 15 minuuttia huoneenlämpötilassa ja paineessa 250 mbar ja sen jälkeen kuumennettiin (termostaatin asetus: 130 °C). Lämpötilassa n. 90 °C tislautui ensimmäinen vesipisara, mikä osoitti varsinaisen
5 liukenemisen alun. 5 minuuttia myöhemmin alipainetta kasvatettiin vastaavin aikaväleihin arvolla 25 mbar arvoon 50 mbar saakka. Liuotustapahtuman loppu saavutettiin n. 1 tunnin kuluttua.

Tämän yleisen menetelmän mukaan valmistettiin kehruumassa X, joka sisälsi 0,1 % NaOH:a, kehruumassa Y, joka sisälsi 0,025 % GPE:ä, ja kehruumassa Z, joka sisälsi 0,1 % NaOH: ja 0,25 % GPE:ä.

Kolme kehruumassaa kuumennettiin kukin lämpötilaan 120 °C ja suhteellisia viskositeetin vähenemisiä tarkkailtiin 6 tunnin ajan. Viskositeetin alaneminen vastaa selluloosan hajoamista, niin että tällä tavalla voidaan todeta
15 selluloosan stabiloinnin hyvyys. Tulokset on esitetty kuviossa 3.

Kuviosta 3 voidaan todeta, että NaOH:n ja GPE:n yhdistetty käyttö (käyrä Z) stabiloi selluloosaa paremmin kuin tunnetun selluloosan stabilisaattorin GPE:n käyttö yksinään (käyrä Y). NaOH osoittautuu huonoksi selluloosan stabilisaattoriksi, jos sitä käytetään yksin lisäaineena.

D) Emäksen vaikutus selluloosaan

Kuten jo edellä on mainittu, keksijät ovat todenneet, että pelkkä emässtabilointi riippuu voimakkaasti pitoisuudesta ja on siten käytännössä hyvin vaikeaa. Voitiin todeta, että toisaalta matalat emäspitoisuudet käytännössä tuskin saavat aikaan tehokasta stabiloitumista hajoamisprosessia vastaan, mutta että toisaalta suuret emäspitoisuudet taas ovat arveluttavia, koska erityisesti pitkäkhön termisen kuormituksen yhteydessä käynnistyy tosin ajallisesti viivästynyt mutta sitä nopeammin etenevä selluloosan pilkkoutuminen ja hajoaminen. Tämä on todettavissa kuvios-
35 ta 4.

Kuvio 4 osoittaa kolmen kehruumassan suhteellisen viskositeetin vähenemisen ajan funktiona, kun ne stabiloitiin vain NaOH:lla kolmea eri pitoisuutta käyttämällä (0,1 %; 0,5 % ja 2,0 %). Suuria NaOH-pitoisuuksia (2,0 %) käytettäessä viskositeetti tosin kohoaa lyhytaikaisesti, mutta laskee sitten nopeasti. Pitoisuudet alle 0,5 % ovat edullisia, koska ne vahingoittavat selluloosaa pitemmän vaikutuksen yhteydessä vähemmän.

E) Riittävä emäspitoisuus selluloosa-NMMO-liuoksessa (prosessikehruumassa)

Kuten edellä on mainittu, kuumennetun kehruumassan räjähdysmäisen hajoamisen estämiselle on ratkaiseva merkitys sillä, että kehruumassassa on riittävä emäsmäärä. Se onko emäsmäärä riittävä voidaan todeta mikrokokeen avulla, jota seuraavassa kuvataan yksityiskohtaisesti.

Tämän keksinnön puitteissa emäsmäärä on riittävä silloin, kun kyseisessä kehruumassanäytteessä

1. vähintään kolmen riippumattomasti suoritettun DSC-mikrokokeen alkupisteen aikakeskiarvo on vähintään 60 minuuttia ja 2. vähintään kolmen riippumattomasti suoritettun DSC-mikrokokeen aikakeskiarvo 3 mW-kriteerin saavuttamiseksi ("time iso") on vähintään 80 minuuttia, jolloin DSC-kokeet suoritetaan käyttämällä paine-DCS-laitteistoa, valmistaja Mettler (Thermosystems 4000), jolla on seuraava rakenne, seuraavassa kuvatuissa koe-olosuhteissa.

Paine-DSC:n rakenne:

Ohjausta ja tulkintaa varten: TA-prosessori TC11; tulkintaohjelmisto: TA72AT.2; mittaus: painemittauskenno DDK DSC27HP; käytetty paineistaja: Epson FX 850.

Koeolosuhteet:

Tutkittavaa kehruumassaa ($5,5 \text{ mg} \pm 0,4 \text{ mg}$) punnitaan kiinteässä, jäähdytetyssä tilassa monikoloiselle alumiinitallelle (avoin systeemi) ja saatetaan seuraavaksi perusteellisesti kosketuksiin pinnallisesti "räjähdysinitiaattorin" kanssa eli sellaisen homogeenisen seoksen kanssa, joka koostuu 9 massaosasta Fe_2O_3 :a (valmistaja

Aldrich, laatunumero 3924) ja 1 massaosasta metallista kuparia (valmistaja Merck, laatunumero 2715) suhteessa 2:1 (2 osaa kehruumassaa : 1 osa seosta). Varsinaisen DSC-mittauksen toteuttamiseksi mittauskammio paineistetaan alumiinititiilen tuomisen jälkeen paineeseen 20 bar typellä. Sen jälkeen kuumennetaan nopeudella 10 °C/min lämpötilaan 112 °C (lähtöarvo 40 °C). Sen jälkeen näytettä pidetään korkeintaan 120 minuuttia lämpötilassa 112 °C ja tänä aikana otetaan DSC-käyrä.

10 Kuumentaminen lämpötilaan 112 °C ja pitäminen tässä lämpötilassa tallennetaan DSC-laitteiston prosessoriin ja otetaan tästä aina samoissa olosuhteissa . Kuviot 5 ja 6 esittävät esimerkkeinä kahta DSC-käyrää, jotka otettiin edellä kuvatuissa olosuhteissa lämpötilassa 112 °C, jolloin kuvio 5 esittää tekniikan tason mukaista kehruumassaa (77,5 % NMMO:a, 12 % selluloosaa, 10,5 % vettä), joka oli stabiloitu vain 2000 miljoonasosalla GPE:ä (selluloosan suhteen), ja kuvio 6 esittää keksinnön mukaista kehruumassaa (77,5 % NMMO:a, 12 % selluloosaa, 10,5 % vettä), joka oli stabiloitu 2000 miljoonasosalla GPE:ä (selluloosan suhteen) ja 800 miljoonasosalla NaOH:a (liuoksen suhteen).

Ordinaattana on molemmissa kuvissa luovutetun energian teho milliwatteina (mW) ja abskissana aika. Alkuarvoksi määritetään käyrässä se aika-arvo, joka osoittaa ensimmäistä nousua eksotermiselle alueelle. Tämä ensimmäinen nousu määritetään parhaiten siten, että käyrän alemmalle osalle piirretään tangentti. Alkupisteeksi tunnetulle kehruumassalle (kuvio 5) saadaan arvo 43 minuuttia ja keksinnön mukaiselle kehruumassalle (kuvio 6) arvo 68 minuuttia. Aika 3 mW:n kriteerin saavuttamiseksi ("time iso") on tunnetulle kehruumassalle 65 min ja keksinnön mukaiselle 90 min.

Sen määrittämiseksi, onko kehruumassassa riittävästi emäksisyyttä, jokainen koe täytyy toteuttaa kolme kertaa, kuten edellä on mainittu, ja muodostaa aritmeettinen keskiarvo. Jos sekä ensimmäinen keskiarvo on noin 60

minuuttia (tai sen yli) että toinen keskiarvo noin 80 minuuttia (tai sen yli), kehruumassalla on riittävä emäksisyys.

F) Edullisen emäspitoisuuden säätäminen selluloosa-NMMO-liuoksessa

On käynyt ilmi, että emäspitoisuus on joka tapauksessa riittävä silloin, kun keksinnön mukaisen kehruumassan valmistamiseen käytetään NMMO:n vesiliuosta, jossa ei käytännössä ole vapaita karboksyylihappoja. Jotta voitaisiin säätää COOH-ryhmien neutralointiin riittävä emäsmäärä, on tarkoituksenmukaista ensin määrittää vapaiden karboksyylihappojen pitoisuus NMMO:n vesiliuoksessa.

Kuvauksella "vapaat karboksyylihapot" tarkoitetaan niitä yhdisteitä, joissa on COOH-ryhmä, joka ei ole neutraloitu vastaavaksi karboksylaatiksi. Näitä yhdisteitä on sekä siinä NMMO:ssa, joka on kaupallisesti saatavissa, että siinä NMMO:n vesiliuoksessa, joka kierrätetään saostuskyvystä ja käytetään kehruumassan uuteen valmistukseen. Karboksyylihapot aiheuttavat pH:n laskemisen NMMO:ssa: kun esimerkiksi puhtaan NMMO:n vesiliuoksella pH on yli 10,5, kehruhauteilla on pH-arvoja, jotka ovat oleellisesti matalampia ja voivat olla esimerkiksi välillä 6,5 - 7,5. Tämä pH:n aleneminen on luettavissa laimennusvaikutuksen lisäksi myös mitä erilaisimmissa hajoamisprosesseissa ja kemiallisissa reaktioissa muodostuneiden vapaiden karboksyylihappojen aiheuttamaksi.

Nyt on käynyt ilmi, että NMMO:n vesiliuos on titrattavissa vahvoilla emäksillä tavallisella tavalla ja että titrauskäyrällä on emäksen vakiolisäystä käytettäessä alueella noin pH 7 - pH 11 titrauskäyrälle tyypillinen jyrkkä nousu, joka on titrausliuoksen pH-arvon hyppäysmäisen kasvun aiheuttama. Otaksutaan, että liuoksessa olevat vapaat karboksyylihapot aiheuttavat tämän titrauskäyrän kulun. Käyrän ekvivalenttipiste on noin alueella pH 8,5 - 9,5, jolloin yksittäistapauksessa määrätty arvo riippuu luonnollisesti käytetyn NMMO:n laadusta. Vapaiden karbok-

syylihapojen pitoisuus NMMO:n vesiliuoksessa voidaan määrittää titrimetrisesti siten, että punnittu määrä NMMO:n vesiliuosta, jonka NMMO-pitoisuus on luonnollisesti tunnettu ja täytyy määrittää mahdollisesti tavallisten analyttisten menetelmien avulla, laimennetaan vedellä, sen jälkeen titrataan NaOH:lla ja lasketaan se emäsmäärä, joka täytyy lisätä NMMO-liuokseen vapaiden karboksyylihapojen neutraloimiseksi. Jos sellaista NMMO-liuosta käytetään kehruumassan valmistukseen, on varmaa, että tämän keksinnön puitteissa kehruumassassa on riittävä emäksisyys.

Edullisesti tämän titrauksessa lasketun emäsmäärän lisäksi lisätään vielä toinen emäsmäärä NMMO-liuoksen emäsyylimääräksi, jotta kehruumassassa olisi emäsvarasto, jonka tulee neutraloida happoja, joita tähän muodostuu NMMO-prosessin, siis kehruumassan valmistuksen ja työstön aikana. Sellainen emäsvarasto kohottaa vielä varmuutta. Tämä toinen emäsmäärä on vahvojen emästen (alkalihydroksidit) tapauksessa tarkoituksenmukaisesti 0,001 % (10 miljoonasosaa) - 0,5 % (5 000 miljoonasosaa) kehruumassan valmistukseen käytetyn NMMO-liuoksen massasta. Heikoilla emäksillä kuten esimerkiksi amiineilla maksimimäärät arvoon 5 % asti ovat tarkoituksenmukaisia. On selvää, että alan ammattilainen sovittaa yksittäisessä tapauksessa käytetyn ylimäärän kulloisistakin prosessiolosuhteista riippuenmuodostuvien happojen määrään. On tosin käynyt ilmi, että alkalihydroksideilla ylempää rajaa 0,5 % ei tulisi ylittää selluloosan hajoamisen estämisen kannalta.

Tälle keksinnölle ei ole oleellista, missä NMMO-kierron pisteessä emäs lisätään eli karboksyylihapot neutraloidaan. Niinpä emäs voidaan lisätä esimerkiksi käytettyyn kehruukylpynesteeseen ennen sen puhdistusta, puhdistuksen aikana tai sen jälkeen tai ennen sen väkevöintiä, väkevöinnin aikana tai sen jälkeen. Lisäksi on ajateltavissa emäksen lisäys vasta selluloosasuspension valmistuksen yhteydessä, siis selluloosan sekoittaminen yhdessä

tarvittavan emäsmäärän kanssa puhdistettuun, kierrätettyyn NMMO-liuokseen, joka sisältää vielä vapaita karboksyylihappoja. Oleellista on vain, että kehruumassassa on riittävä emäksisyys.

Patenttivaatimukset

1. Puristus- tai kehruumassa, joka sisältää selluloosaa, vesipitoista tertiaarista amiinioksidia, ei liuot-
5 timena toimivaa ainetta ja stabilisaattoria, tunnettu siitä, että mukana on yksi tai useampia stabilisaattoreita, jotka vaikuttavat yhdessä antioksidatiivisesti selluloosaan ja riittävän emäksisesti, jotta puristus- tai kehruumassan terminen stabiilisuus parantuu, niin että emäksisesti toimivana stabilisaattorina ei ole fosfaattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että antioksidantti ja OH^- -ionit ovat stabilisaattoreina.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen puristus-
15 tai kehruumassa, tunnettu siitä, että antioksidanttina on tanniineja, fenoleja ja/tai glyserolialdehydiä ja/tai yhtä tai useampaa orgaanista yhdistettä, jossa on vähintään neljä hiiliatomia ja vähintään kaksi konjugoitua kaksoissidosta ja vähintään kaksi hydroksyyli- ja/tai aminoryhmää, joissa on vähintään yksi vetyatomi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että orgaaninen yhdiste on orgaaninen polyhydroksiyhdiste, erityisesti pyrokatekiini, pyrogalloli, gallushappo, gallushapon metyyliesteri,
25 ri, etyyliesteri, propyyliesteri tai isopropyyliesteri.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että emäksisesti vaikuttavana stabilisaattorina on alkalihydroksidi ja/tai amiini.

30 6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että antioksidatiivisesti vaikuttavana stabilisaattorina on gallushapon propyyliesteri ja emäksisesti vaikuttavana stabilisaattorina natriumhydroksi.

35 7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä,

että se sisältää antioksidanttia pitoisuutena vähintään 100 miljoonasosaa selluloosan suhteen.

8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että antioksidatiivisesti vaikuttava stabilisaattori on ainakin osittain hydroksyyliamiini.

9. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen puristus- tai kehruumassa, tunnettu siitä, että tertiaarisena amiinioksidina on N-metyylimorfoliini-N-oksidi.

10. Menetelmä yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 9 mukaisen puristus- tai kehruumassan valmistamiseksi, jossa menetelmässä selluloosa suspendoidaan vesipitoiseen tertiaariseen amiinioksidiin ja saatu selluloosasisuspensio muutetaan käyttämällä lämpöä ja alipainetta puristus- tai kehruumassaksi, tunnettu siitä, että

(x) käytetään vesipitoista tertiaarista amiinioksidia, johon lisätään emästä, ja että

(y) käytetään selluloosasisuspensiota, joka sisältää antioksidatiivisesti vaikuttavaa stabilisaattoria.

11. Menetelmä selluloosamuotokappaleiden jatkuva-toimiseksi valmistamiseksi, jossa menetelmässä toteutetaan seuraavat vaiheet:

(a) selluloosa sekoitetaan vesipitoiseen tertiaariseen amiinioksidiin, jolloin saadaan selluloosasisuspensio,

(b) selluloosasisuspensiosta muodostetaan selluloosaliuos käyttämällä lämpöä ja alipainetta,

(c) selluloosaliuos muotoillaan ja johdetaan vesipitoiseen saostuskylpyyn, jolloin muodostuu selluloosamuotokappale ja käytetty saostuskylpy,

(d) käytetty saostuskylpy puhdistetaan ja

(e) puhdistettu saostuskylpy höyrytetään sellaisen toisen vesipitoisen tertiaarisen amiinioksidin saamiseksi, joka käytetään uudelleen vaiheessa (a), tunnettu siitä, että vaiheen (c) jälkeen ja ennen vaihetta (b)

prosessiin tuodaan yhtä tai useampaa stabilisaattoria, jotka yhdessä vaikuttavat riittävän emäksisesti ja antioksidatiivisesti selluloosaan siten, että selluloosaliuoksen terminen stabiilisuus parantuu.

5 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että antioksidatiivisesti vaikuttava stabilisaattori tuodaan prosessiin välittömästi ennen vaihetta (a) tai sen aikana.

10 13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että emäksisesti vaikuttava stabilisaattori tuodaan prosessiin vaiheen (c) jälkeen ja ennen vaihetta (a).

15 14. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 11 - 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että antioksidanttina ja emäksenä käytetään niitä yhdisteitä, jotka on mainittu patenttivaatimuksissa 3, 4, 5, 6 ja 8.

20 15. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 11 - 14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että tertiaarisena amiinioksidina käytetään N-metyyli-morfoliini-N-oksidia.

25 16. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 11 - 15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että puristus- tai kehruumassan valmistus tai vaihe (b) toteutetaan kalvoekstruuderissa.

Patentkrav

1. Form- eller spinnmassa innehållande cellulosa, en vattenhaltig tertiär aminoxid, ett icke lösningsmedel
5 och en stabilisator, kännetecknad av att en eller flera stabilisatorer används, som tillsammans verkar antioxidantivt på cellulosan och som verkar tillräckligt basiskt så att den termiska stabiliteten på form- eller spinnmassan ökar, med den förutsättning att som basiskt
10 verkande stabilisator inget fosfat användes.

2. Form- eller spinnmassa enligt krav 1, kännetecknad av att en antioxidant och OH^- -joner används som stabilisatorer.

3. Form- eller spinnmassa enligt kraven 1 eller 2,
15 kännetecknad av att som antioxidant används tanniner, fenoler och/eller glycerinaldehyd och/eller en eller flera organiska föreningar, som har minst fyra kolatomer och minst 2 konjugerade dubbelbindningar och minst två hydroxyl- och/eller aminogrupeer med minst en väteatom.

20 4. Form- eller spinnmassa enligt krav 3, kännetecknad av att den organiska föreningen är en organisk polyhydroxiförening, företrädesvis pyrokatekin, pyrogallol, gallussyra, gallussyrametaylester, -etylester, -propylester eller -isopropylester.

25 5. Form- eller spinnmassa enligt krav 2, kännetecknad av att som basiskt verkande stabilisator används en alkalihydroxid och/eller en amin.

6. Form- och spinnmassa enligt ett eller flera av kraven 1 till 5, kännetecknad av att som antioxidantivt verkande stabilisator används gallussyrapropylester
30 och som basiskt verkande stabilisator natriumhydroxid.

7. Form- eller spinnmassa enligt ett eller flera av kraven till 6, kännetecknad av att antioxidanten föreligger i en koncentration på minst 100 ppm räknat på
35 cellulosan.

8. Form- eller spinnmassa enligt ett eller flera av kraven 1 - 7, kännetecknad av att den antioxidativt verkande stabilisatorn åtminstone delvis är hydroxylamin.

5 9. Form- eller spinnmassa enligt ett eller flera av kraven till 8, kännetecknad av att som tertiär aminoxid används N-metylmorfolin-N-oxid.

10 10. Förfarande för framställning av en form- eller spinnmassa enligt ett eller flera av kraven 1 till 9, vid vilket förfarande cellulosa suspenderas i en vattenhaltig tertiär aminoxid och den erhållna cellulosasuspensionen under användning av värme och undertryck överförs i form- eller spinnmassan, kännetecknat av att

15 (x) en vattenhaltig tertiär aminoxid används, till vilken tillsatts en bas och att

 (y) en cellulosasuspension används som innehåller en antioxidativt verkande stabilisator.

20 11. Förfarande för kontinuerlig framställning av cellulosahaltiga formkroppar vid vilket förfarande följande steg företas:

 (a) cellulosa blandas in i en vattenhaltig tertiär aminoxid varvid en cellulosasuspension erhålles,

 (b) ur cellulosasuspensionen bildas, under användning av värme och undertryck, en cellulosalösning,

25 (c) cellulosalösningen formas och förs in i ett vattenhaltigt fällbad, var vid en cellulosahaltig formkropp och ett använt fällbad bildas,

 (d) det brukade fällbadet renas och

30 (e) det renade fällbadet koncentreras för att utvinna en andra vattenhaltig tertiär aminoxid, som ånyo används i steg (a), kännetecknat av att efter steg (c) och före steg (b) en eller flera stabilisatorer införs i förfarandet, som totalt verkar tillräckligt basiskt och verkar antioxidativt på cellulosan, så att den
35 termiska stabiliteten på cellulosalösningen ökar.

12. Förfarande enligt krav 11, kännetecknat av att den antioxidativt verkande stabilisatorn införs omedelbart före eller under steg (a) i förfarandet.

13. Förfarande enligt kraven 11 eller 12, kän-
5 netecknat av att den basiskt verkande stabilisatorn införs i förfarandet efter steg (c) och före steg (a).

14. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 11 till 13, kännetecknat av att som antioxidant ocn som bas används varje förening som nämns i kraven 3, 4, 5, 6
10 och 8.

15. Förfarande enligt ett eller flera av kraven 11 till 14, kännetecknat av att som tertiär aminoxid används N-metylmorfolin-N-oxid.

16. Förfarande enligt ett av kraven 10 till 15,
15 kännetecknat av att beredningen av form- eller spinnmassan eller steg (b) företas i en filmtruder.

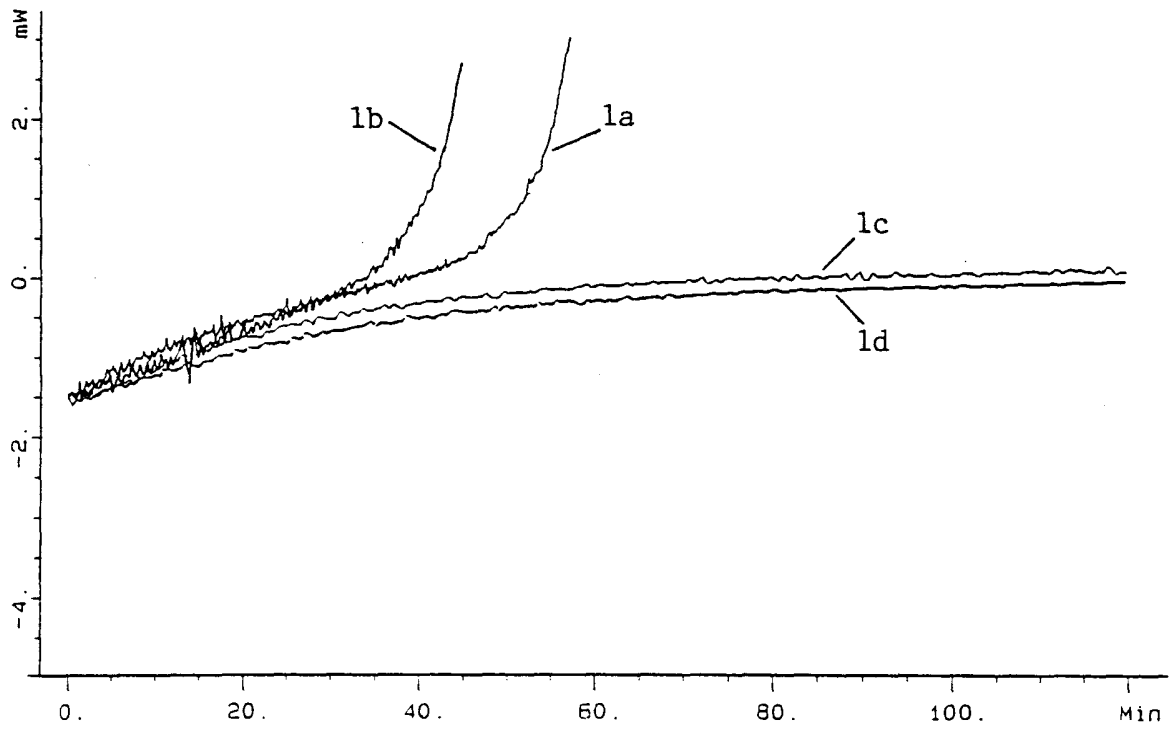


Fig. 1

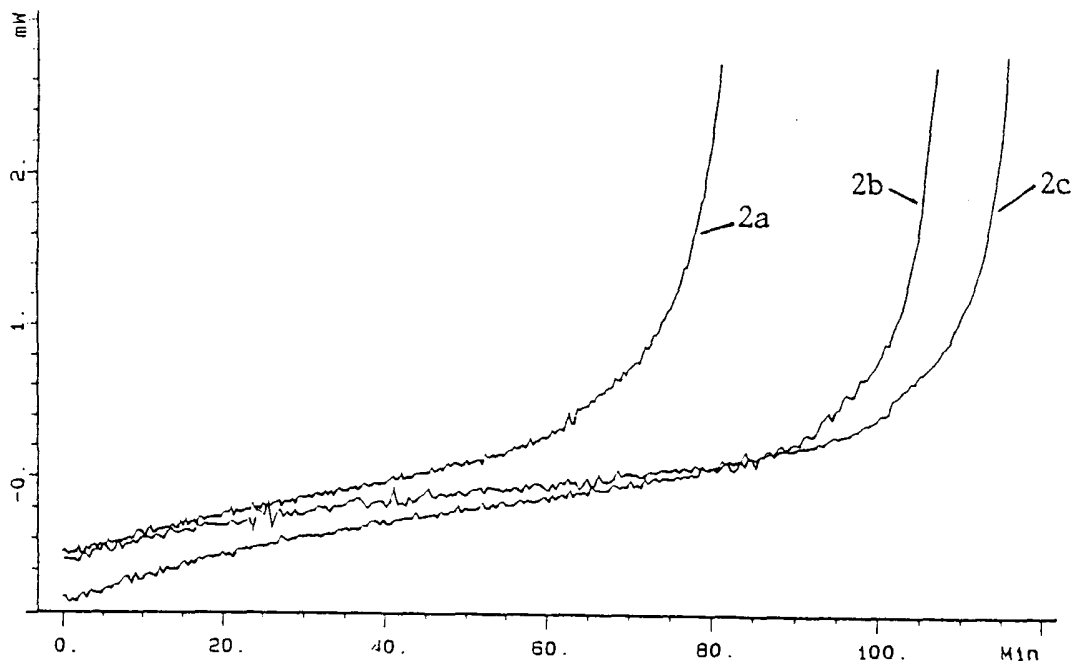


Fig. 2

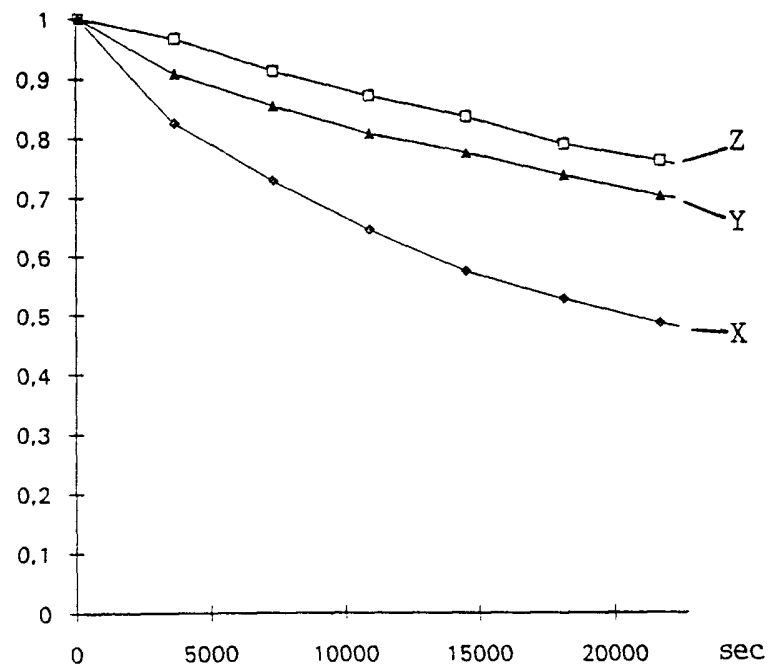


Fig. 3

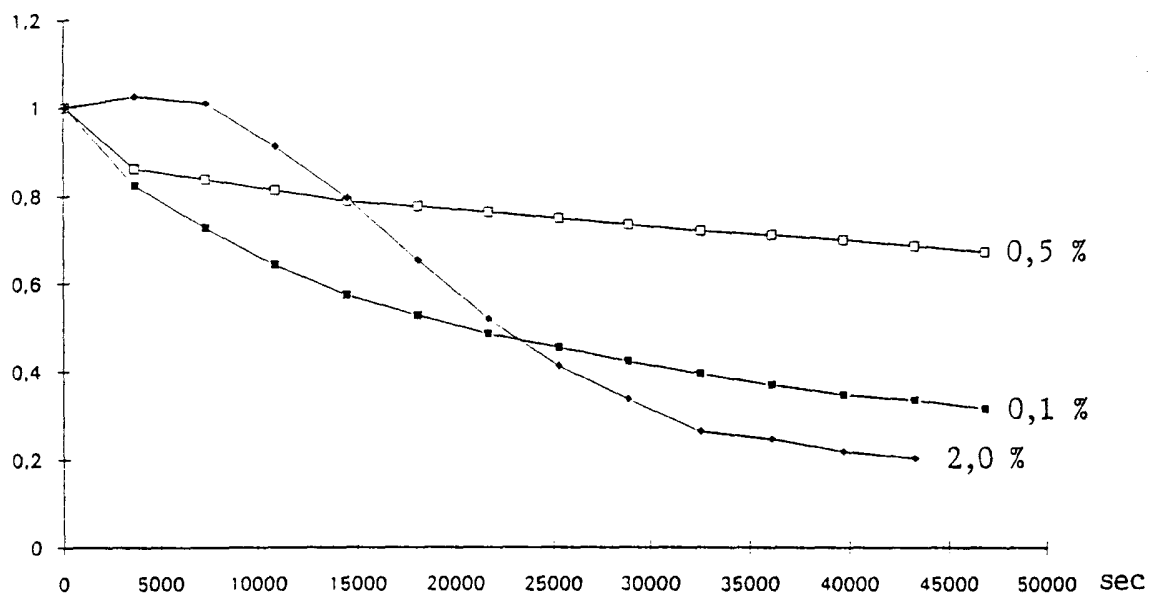


Fig. 4

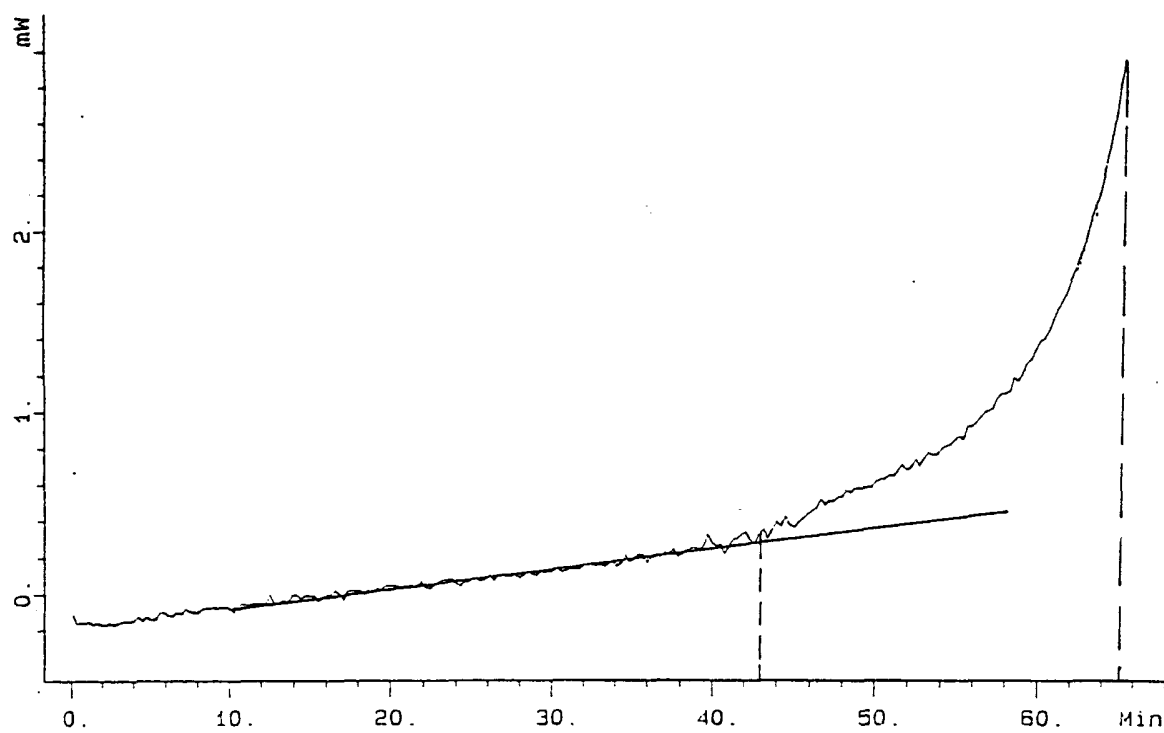


Fig. 5

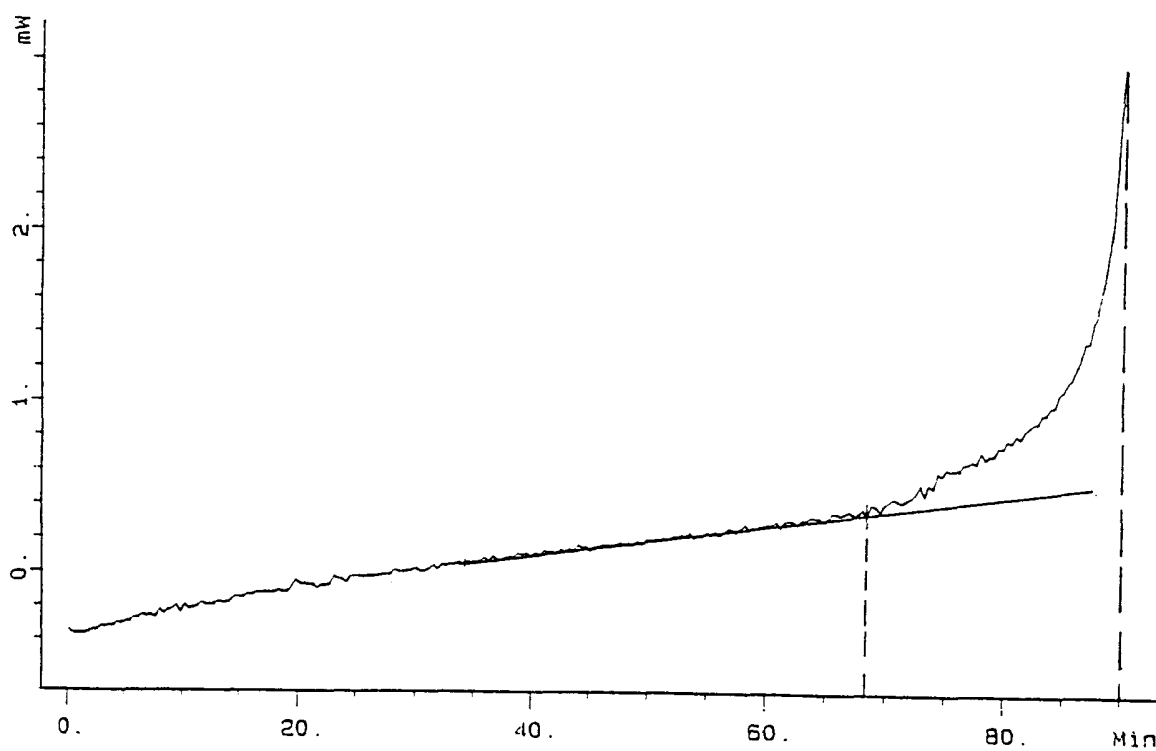


Fig. 6