

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **045531**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.11.30**

(51) Int. Cl. **C08B 1/00** (2006.01)  
**C08B 15/06** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202290194**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.08.31**

---

(54) **ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

---

(31) **20195717**

(56) **WO-A1-2014202354**  
**WO-A1-2011051882**

(32) **2019.08.30**

(33) **FI**

(43) **2022.06.16**

(86) **PCT/FI2020/050560**

(87) **WO 2021/038136 2021.03.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ИНФИНИТЕД ФАЙБЕР КОМПАНИ  
ОЙ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Харлин Али, Маланин Эррки,  
Мякеля Яни (FI)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

---

(57) Согласно одному из примеров настоящего изобретения, предложен способ предварительной обработки целлюлозы, например хлопка, включающий этапы обеспечения смеси, содержащей твердое вещество, включающей целлюлозу и жидкость, и механической обработки смеси для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы. Механическая обработка включает перемешивание со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве.

**B1**

**045531**

**045531**

**B1**

### Область техники

Изобретение относится к способу предварительной обработки целлюлозы. В частности, способ относится к предварительной обработке для применения при образовании карбамата целлюлозы или, иными словами, изобретение относится к применению способа предварительной обработки целлюлозы для получения карбамата целлюлозы.

### Уровень техники

Целлюлоза частично растворима в водном растворе гидроксида натрия с концентрацией примерно 10% мас./мас. Количество целлюлозы, растворимой в NaOH/H<sub>2</sub>O, зависит от степени полимеризации и также от способа кристаллизации. Isogai исследовал растворимость целлюлозы из ряда источников, но так и не смог получить растворы целлюлозы с концентрацией выше 5%. Способ полного растворения целлюлозы в щелочном растворе был раскрыт в публикации заявки на патент США 5410034. Для того, чтобы растворить целлюлозу в щелочной водной среде, ее необходимо значительно охладить ниже комнатной температуры. Soube et al. построили фазовую диаграмму для тройной системы целлюлоза/NaOH/H<sub>2</sub>O. Принимая во внимание амфифильные свойства целлюлозы - не удивительно, что было показано, что целлюлоза в NaOH/H<sub>2</sub>O на самом деле не полностью растворима, а образует агрегаты.

Способ растворения целлюлозы в водной щелочи основан на методе замораживания-оттаивания. Перед добавлением целлюлозы растворитель предварительно охлаждают до температуры ниже точки замерзания воды и выдерживают на холоде до полного растворения полимера. Карбамат целлюлозы, получаемый из растворенной целлюлозной массы, легко растворим в растворе щелочи, например, в растворе NaOH, без необходимости замораживания и оттаивания. Однако хлопок сложнее и не так легко растворим, в основном из-за структуры его клеточной стенки, имеющей несколько фибриллярных слоев.

Замораживание и оттаивание растворов полимеров нецелесообразны в промышленных масштабах как с экономической, так и с энергетической точки зрения. Замораживание и оттаивание требуют затрат энергии и времени и снижают общую эффективность и стабильность способа.

### Краткое описание изобретения

Целью настоящего изобретения является преодоление по меньшей мере некоторых из описанных выше проблем и обеспечение способа предварительной обработки целлюлозы, включающего стадии, в которых целлюлозу и жидкость подвергают механической обработке для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы, что повышает доступность фибрилл целлюлозы для растворителей и химических агентов. Повышенная доступность фибрилл, в свою очередь, обеспечивает повышенную эффективность и выход реакции при последующем получении производных целлюлозы, которые применяют, например, при растворении и получении таких продуктов, как волокна, пленки, пены и покрытия.

Изобретение определяется признаками независимых пунктов формулы изобретения. Некоторые конкретные варианты реализации определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения, предложен способ предварительной обработки целлюлозы, включающий стадии обеспечения смеси, содержащей твердое вещество, причем указанная смесь включает целлюлозу и жидкость, и механической обработки смеси для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы. Механическая обработка включает перемешивание со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения, предложено применение способа предварительной обработки целлюлозы для получения карбамата целлюлозы. Смесь, предложенная в способе, включает целлюлозу, жидкость и дополнительно включает мочевины.

Посредством настоящего изобретения достигаются значительные преимущества. Настоящее изобретение обеспечивает способ предварительной обработки целлюлозы, включающий стадии, в которых целлюлозу и жидкость подвергают механической обработке с целью раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы, что повышает доступность фибрилл целлюлозы для растворителей и химических агентов. Повышенная доступность фибрилл, в свою очередь, обеспечивает повышенную эффективность и выход реакции при последующем получении производных целлюлозы, которые применяют, например, при растворении и получении таких продуктов, как волокна, пленки, пены и покрытия. Разрушение клеточной стенки приводит к уменьшению препятствия диффузии растворителей и других химических агентов. Высокая доступность является необходимым условием для однородного замещения целлюлозного материала. На структуру целлюлозы можно воздействовать посредством механической активации.

Следующий вариант реализации будет описан более подробно со ссылкой на приложенные чертежи и детальное описание.

### Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой электронную микрофотографию фибрилл целлюлозы, измельченных в сухих условиях;

Фиг. 2 представляет собой электронную микрофотографию фибрилл целлюлозы, измельченных в условиях высокой консистенции и

Фиг. 3 представляет собой электронную микрофотографию фибрилл целлюлозы, измельченные в условиях низкой консистенции.

### Варианты реализации

#### Определения

В контексте настоящего изобретения, термин "экструдер" означает любой аппарат интенсивного перемешивания непрерывного действия, обеспечивающий 1) смешивание со сдвиговым усилием, 2) непрерывную работу и 3) положительную замену. Экструдеры включают те аппараты интенсивного перемешивания непрерывного действия, которые способны обрабатывать целлюлозную массу высокой консистенции.

"Целлюлозная масса высокой консистенции" - это целлюлозная масса с содержанием твердого вещества более 5 мас.% и жидкости, как правило, с содержанием твердого вещества более 20 мас.% и жидкости.

"Целлюлозная масса особо высокой консистенции" - это целлюлозная масса с содержанием твердого вещества более 20 мас.% и жидкости, которая не выделяет свободную влагу.

Посредством вариантов реализации настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что доступность целлюлозы для растворителей и других химических агентов может быть увеличена при предварительной обработке, при которой целлюлозу и жидкость подвергают механической обработке. Неожиданно было обнаружено, что метод заморозки-оттаивания может быть исключен из способа предварительной обработки, т.е. перед растворением, в том числе в случае сложных целлюлозных масс, обладающих множеством слоев фибрилл, таких как хлопок, хлопковый агломерат, конопля, флекс, лён и других волокон стеблей и семян.

Фиг. 1 демонстрирует измельченную сухую целлюлозную массу. Как хорошо видно, целлюлоза роговидная; в процессе сухого размола фибриллы отсутствуют или их очень мало.

Фиг. 2 демонстрирует пример измельченной целлюлозной массы высокой консистенции, или целлюлозную массу с высоким содержанием твердого вещества, но не полностью сухую целлюлозную массу. Фибриллы хорошо разделены и доступны в измельченных волокнах.

Фиг. 3 демонстрирует пример целлюлозной массы низкой консистенции. Фибриллы лучше разделены, чем в измельченной сухой целлюлозной массе, но не так хорошо разделены и не так хорошо доступны, как в измельченной целлюлозной массе высокой консистенции.

### Подробное описание изобретения

Целлюлоза может быть предварительно обработана способами согласно вариантам реализации настоящего изобретения. Согласно одному варианту реализации, способ предварительной обработки целлюлозы включает стадии обеспечения смеси с содержанием твердого вещества, причем указанная смесь включает целлюлозу и жидкость, и механической обработки смеси для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы. Механическая обработка включает перемешивание со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве.

В одном варианте реализации, смесь имеет начальное содержание твердого вещества, составляющее по меньшей мере 50% в расчете на массу смеси, предпочтительно начальное содержание твердого вещества составляет 50% или более в расчете на массу смеси, например, более 50% в расчете на массу смеси, например, 51% в расчете на массу смеси, 52% в расчете на массу смеси или, например, 55% в расчете на массу смеси, предпочтительно по меньшей мере 65% в расчете на массу смеси, в частности до 75% в расчете на массу смеси, наиболее предпочтительно содержание твердого вещества 71% или 72% или 73% или 74% в расчете на массу смеси. Механическая обработка целлюлозных смесей особо высокой консистенции, таких как эти, по сравнению с целлюлозными смесями низкой консистенции, обеспечивает лучшее смещение ламелей в клеточных стенках волокон, что приводит к улучшенному поглощению химических агентов, таких как мочевины, на молекулярном уровне в смеси или целлюлозной смеси. Начальное содержание твердого вещества по меньшей мере 50 мас.% в расчете на массу смеси обеспечивает эффективную обработку целлюлозы, т.е. на стенки целлюлозы действуют достаточные силы сдвига для эффективного разрушения клеточных стенок и увеличения доступности фибрилл целлюлозы для растворителей и химических агентов. Начальное содержание твердого вещества по меньшей мере 50%, например, менее 50% по массе, приводит к менее эффективной обработке целлюлозы. Наилучшая обработка целлюлозы происходит, когда начальное содержание твердого вещества составляет по меньшей мере 50% в расчете на массу смеси, предпочтительно начальное содержание твердого вещества составляет 50% или более в расчете на массу смеси, например, более 50% в расчете на массу смеси, например, 51% в расчете на массу смеси, 52% в расчете на массу смеси или, например, 55% в расчете на массу смеси, предпочтительно по меньшей мере 65% в расчете на массу смеси, в частности до 75% в расчете на массу смеси, наиболее предпочтительно 71% или 72% или 73% или 74% в расчете на массу смеси.

Согласно другому варианту реализации, содержание твердого вещества не превышает 90% в расчете на массу смеси, предпочтительно содержание твердого вещества не превышает 75% в расчете на массу смеси. Использование целлюлозной массы высокой консистенции, в которой содержание твердого вещества не превышает 90% в расчете на массу смеси, предпочтительно не превышает 75% в расчете на массу смеси, обеспечивает предотвращение ороговения или перекристаллизации из-за деактивации, вызванной

потерей свободных гидроксильных групп, и, таким образом, структура клеточной стенки не закрыта для поглощения химических агентов.

В пределах, описанных в вышеупомянутых вариантах, пространства достаточно для того, чтобы сдвиговые силы могли действовать на целлюлозу без отрыва фибрилл от поверхности целлюлозы, и чтобы была увеличена доступность фибрилл на клеточных стенках волокон для растворителей и химических агентов, что является оптимальным. Смесь с содержанием твердого вещества в вышеописанных пределах является оптимальной для хлопка, поскольку при таком содержании твердого вещества шестислойная фибриллярная структура не смачивается насквозь. При смачивании хлопка насквозь, фибриллярная структура фиксируется и её становится еще труднее раскрыть, чтобы увеличить доступность целлюлозных волокон.

Целлюлоза может быть получена из различных источников и в виде различных целлюлозных смесей. В одном варианте реализации целлюлоза выбрана из группы, состоящей из химической целлюлозной смеси, механической целлюлозной смеси, термомеханической целлюлозной смеси, химической термомеханической целлюлозной смеси и их смеси.

В другом варианте реализации химическая целлюлозная смесь выбрана из группы, состоящей из органосольвентной целлюлозной смеси, содовой целлюлозной смеси, растворенной целлюлозной смеси, сульфитной целлюлозной смеси, целлюлозной смеси горячей водной экстракции и их смеси. В вариантах реализации применяют целлюлозную смесь бумажного сорта. В других вариантах реализации применяют целлюлозную смесь для химической переработки. Переработанные целлюлозные смеси, такие как облагороженная макулатурная масса, также применяют в вариантах реализации. В конкретном варианте реализации целлюлоза представляет собой высушенную целлюлозную массу для химической переработки.

Согласно одному из аспектов настоящего изобретения, обеспечивают способ предварительной обработки целлюлозы, например, хлопка, включающий стадии по обеспечению смеси с содержанием твердого вещества, указанная смесь включает целлюлозу и жидкость, и механической обработки смеси для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы. Механическая обработка включает перемешивание со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве.

В одном из вариантов реализации целлюлозу получают из переработанной целлюлозы, выбранной из группы, состоящей из бумаги, картона, хлопка, хлопкового агломерата, пшеничной соломы, рисовой соломы, кукурузного жома, конопля, кенафа, багассы, бамбука, льна, джута и их смеси. Варианты реализации способа особенно эффективны при предварительной обработке таких сложных целлюлозных смесей, имеющих множество фибриллярных слоев, как хлопок, хлопковый агломерат, конопля, флекс, лен и другие волокна стеблей и семян.

Аналогично, первичные источники целлюлозы одинаково подходят. Так, в одном из вариантов реализации целлюлозу получают из первичного хлопка, первичного хлопкового агломерата, первичной пшеничной соломы, первичной рисовой соломы, первичной кукурузной соломы, первичной конопля, первичного кенафа, первичной багассы, первичного бамбука, первичного льна, первичного джута и их смеси.

Как было упомянуто выше, один из вариантов реализации включает механическую обработку смеси для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы. В одном варианте реализации смесь непрерывно подают в механическое перемешивающее устройство. Непрерывная подача материала в механическое перемешивающее устройство обеспечивает оптимизацию потребления энергии и времени в способе, в котором повышают доступность фибрилл целлюлозы.

В одном варианте реализации механическое перемешивающее устройство выполнено с возможностью самоочистки. Это позволяет обеспечить непрерывное прохождение целлюлозы через смесительное устройство и работу устройства без засорения, что является особенно полезным атрибутом в промышленном применении.

В вариантах реализации могут быть применены различные устройства для перемешивания. В одном из вариантов реализации механическое перемешивающее устройство выбрано из группы, состоящей из ножевой мельницы, молотковой мельницы, шаровой мельницы, мельницы дискового типа, пресса-гранулятора и экструдеров.

В предпочтительном варианте реализации механическое устройство представляет собой пресс-гранулятор, например, пресс Kahl. Другие пресс-грануляторы, допустимые для механического перемешивания материалов на основе целлюлозы, как описано в настоящем документе, одинаково допустимы к применению в вариантах реализации настоящего изобретения.

В конкретном варианте реализации механическое перемешивающее устройство представляет собой экструдер. В допустимом варианте реализации механическое смесительное устройство включает в себя два или более экструдеров. В вариантах реализации, в которых два или более экструдеров работают последовательно, целлюлоза может проходить из первого экструдера в другой экструдер. Целлюлоза проходит в дальнейшие экструдеры, пока по меньшей мере часть целлюлозы не станет микрофибриллированной.

В одном из вариантов реализации экструдер выбран из группы, состоящей из двухшнекового экс-

трудера со встречным вращением, совращающегося двухшнекового экструдера, многошнекового экструдера, плунжерного экструдера, планетарного экструдера, непрерывного смесителя Бенбери, z-образный смеситель периодического действия, конического экструдера и их комбинации.

В другом варианте реализации механическое перемешивающее устройство представляет собой мельницу дискового типа.

Как было упомянуто выше, назначение механического перемешивающего устройства является фибриллирование целлюлозы. Таким образом, в одном варианте реализации механическая обработка включает в себя раскрытие фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы.

Желательно достичь определенных уровней фибриллирования. По мере увеличения фибриллирования, доступность фибрилл для химических агентов увеличивается. В одном из вариантов реализации смесь механически обрабатывают до тех пор, пока по меньшей мере часть целлюлозы не станет микрофибриллированной, предпочтительно пока по меньшей мере 40% в расчете на массу целлюлозы не станет микрофибриллированной, в частности пока по меньшей мере 60% в расчете на массу целлюлозы не станет микрофибриллированной, предпочтительно по меньшей мере 75% в расчете на массу целлюлозы не станет микрофибриллированной, как правило по меньшей мере 95% в расчете на массу целлюлозы не станет микрофибриллированной.

В вариантах реализации влажная целлюлозная среда имеет щелочной или слабощелочной показатель водорода (рН). Щелочной или слабощелочной рН благоприятен для фибриллирования целлюлозы. Как было упомянуто выше и показано на чертежах, ясно, что целлюлозная масса высокой консистенции больше всего подвержена фибриллированию и не подвержена ороговению. Так, по меньшей мере часть жидкости должна быть смешана с целлюлозой либо перед подачей в смесительное устройство, либо подана в перемешивающее устройство отдельно, либо подана в перемешивающее устройство одновременно с целлюлозой. В одном из вариантов реализации жидкость включает воду со значением рН 7,0 или более, предпочтительно 7,2 или более, как правило, 7,3 или 7,4, предпочтительно 7,5 или более, и необязательно включает добавленные гидроксид-ионы. В одном из вариантов реализации, рН жидкости составляет 10,0 или более, предпочтительно рН составляет 10,5 или более, необязательно рН находится в диапазоне от 7,0 до 14,0.

В другом варианте реализации щелочная или слабощелочная жидкость дополнительно включает поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как ПАВ, выбранные из группы, состоящей из анионных ПАВ, таких как додецилбензолсульфонат натрия, неионогенных ПАВ, таких как этоксилат нонилфенола, катионных ПАВ таких как цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) и амфотерных ПАВ, таких как сульфат полигликолевого эфира алкиламина (Albegal A (AMS)) или полигликолевый эфир алкиламина. ПАВ помогают предотвратить обратное осаждение примесей, которые уже были удалены из целлюлозной среды, и в целом повышают реакционную способность за счет снижения поверхностного натяжения и, таким образом, обеспечения лучшего контакта между химическими агентами и целлюлозной средой, особенно в щелочных условиях.

Механическую обработку проводят при температуре, позволяющей контролировать содержание влаги в целлюлозе. Желательное конечное содержание твердого вещества составляет более 85% в расчете на массу смеси. Механическую обработку можно повторять до тех пор, пока не будет достигнуто желаемое содержание твердого вещества. Конечное содержание твердого вещества не должно превышать 95% в расчете на массу композиции. В таких случаях происходит ороговение.

Таким образом, в вариантах реализации механическую обработку проводят при температуре в диапазоне от 0 до 100°C, предпочтительно при температуре от 10 до 80°C, допустимо проводить механическую обработку при температуре от 20 до 70°C, в частности, при 30 или 40 или 50 или 60°C.

Скорость сдвига также может способствовать появлению желаемых свойств у получаемой предварительно обработанной целлюлозы. В варианте реализации механическую обработку проводят при скорости  $\geq 80 \text{ c}^{-1}$ , предпочтительно при скорости  $\geq 90 \text{ c}^{-1}$ , в частности, при скорости  $\geq 100 \text{ c}^{-1}$ . В некоторых вариантах реализации скорость сдвига может быть значительно выше, например, от 300 до 500  $\text{c}^{-1}$ , даже до 1000  $\text{c}^{-1}$ . Например, при микрофибриллировании и получении наноцеллюлозы используют значительно более высокие скорости сдвига.

Как упоминалось выше, существует предпочтительный диапазон температуры для перемешивающего устройства. Температуру можно регулировать посредством охлаждающего устройства. В одном варианте реализации смесительное устройство охлаждают, предпочтительно с применением циркулирующей воды, чтобы поддерживать температуру в смесительном устройстве на максимальном уровне 100°C или ниже. В вариантах реализации, относящихся только к этапу предварительной обработки, максимальная температура особенно важна. Если температура механически обработанной целлюлозы превышает 100°C, происходит ороговение.

Как описано ранее, конкретные степени фибриллирования могут быть достигнуты путем пропуска смеси через экструдер один или более раз. Соответственно, в одном из вариантов реализации смесь проходит через экструдер один или более раз.

Другие варианты реализации относятся к дополнительным этапам способа. Поскольку механическая обработка целлюлозы способствует фибриллированию, увеличивается доступность целлюлозных

волокон/фибрилл для химических агентов по сравнению с нефибриллированной целлюлозой. В одном варианте реализации способ включает дополнительный этап добавления мочевины к смеси. В другом варианте реализации добавляют 11-22% мочевины в расчете на массу смеси и 0,4-1,1% пероксида водорода ( $H_2O_2$ ) в расчете на массу смеси для регулирования степени полимеризации целлюлозы. Материал обрабатывают до тех пор, пока все растворы полностью не будут абсорбированы и масса не достигнет гомогенного состава. Затем механически обработанный материал приводят в контакт в отдельной фазе, в которой механически обработанный материал перемешивают и нагревают при температуре в диапазоне от 133 до 155°C в течение периода от 2 до 4 часов.

В другом варианте реализации смесь механически обрабатывают и быстро нагревают, прямо или косвенно, до температуры в диапазоне от 120 до 135°C, как правило, до температуры 133°C, и далее нагревают до второй температуры. Как правило, нагревание продолжают до достижения температуры в диапазоне 133-140°C, как правило, до температуры 135°C. В результате механической обработки и нагревания мочевины и целлюлозу приводят в контакт с образованием карбамата целлюлозы.

Карбамат целлюлозы может быть образован с высоким выходом реакции в вариантах реализации настоящего изобретения за относительно короткий период времени. Например, в вариантах реализации механическая обработка, как описано выше, предлагает способ получения микрофибриллированной целлюлозы в диапазоне от 40% по массе целлюлозы до 95% в расчете на массу целлюлозы за период времени от 30 минут до 5 часов, предпочтительно за период от 1 до 4 часов, допустимо за 2 часа или за 3 часа. Добавление мочевины к смеси с нагреванием, как описано выше, и механической обработкой, как описано выше, приводят к образованию карбамата целлюлозы из целлюлозного исходного материала за период от 1 до 6 часов, предпочтительно от 2 до 5 часов, допустимо за 3 часа или за 4 часа.

Карбамат целлюлозы, предлагаемый согласно вариантам реализации способа, может быть выделен для хранения или непосредственно для применения в других областях.

Карбамат целлюлозы, предлагаемый согласно вариантам реализации способа, является сухим. В дополнительных вариантах реализации карбамат целлюлозы промывают водой и затем сушат в сушильном шкафу. Сушка при температуре выше 155°C может пагубно воздействовать на выход продукта карбамата целлюлозы. Поэтому сушку предпочтительно проводят при температуре менее или равной 133°C. Температуру, применяемую на стадии получения карбамата, как правило, не превышают на стадии сушки.

### Примеры

#### Пример 1

Вторичные хлопковые отходы распустили на волокно чесальной машиной на фрагменты нити и волокна. Хлопковый материал содержал менее 10% других волокнистых материалов. Степень полимеризации (СП) целлюлозы варьировалась между 600 и 1000 кДа. К материалу добавляли воду с растворенной в ней мочевиной (220 г/кг) для достижения содержания азота 1,7%. Перекись водорода (0,75%) добавляли для контроля молярной массы до СП 360 кДа, что эквивалентно вязкости 280 сП. Каждый из материалов имел одинаковую химическую загрузку, в то время как содержание твердого вещества перед механической обработкой было различным в каждом эксперименте (57% (влажный), 72% (оптимальный) и 77% (сухой)). Материалы подвергали механической обработке и многократному сжатию через фильер до достижения содержания твердого вещества в пределах 91-93%. Влажные, оптимальные и сухие образцы требовали 9, 2 и 1 прохода через фильер, соответственно, до достижения желаемого содержания твердого вещества. Для сушки продукты нагревали при температуре в диапазоне 133-155°C в течение 3 часов.

Карбаматы получали либо в реакторе-смесителе Draïс объемом 250 л, либо в реакторе-смесителе Lodige объемом 600 л. Первоначально целлюлозную массу/хлопок высушивали в вакууме до содержания сухого вещества примерно 85%. Перекись водорода смешивали с водной мочевиной и добавляли смесь к целлюлозной массе. После добавления химических агентов, конечное содержание сухого вещества составляло 65-70% для облегчения эластичного прессования. Прессование проводили дважды с применением устройства Kahl. Гранулированную (спрессованную) целлюлозу помещали обратно в реактор смешивания, куда запускали пар. Расчет времени реакции карбамирования начинали, когда температура достигала 115°C, затем температуру повышали до 140-150°C. Общее время реакции составило 4 часа. После карбамирования целлюлозную массу дважды измельчали посредством измельчителя для улучшения растворимости.

Из каждого продукта был получен прядильный расплав, из которого сформовали волокна.

Таблица 1

Образец	Консистенция (%)	Расплав	Волокно	
		Не растворимая в воде фракция (kW)	Линейная плотность (дтекс)	Прочность (сН/дтекс)
Влажный	57	6000	$\geq 1,7$	$\leq 1,9$
Оптимальный	72	250	1,2	2,7
Сухой	77	3500	1,5	2,1

Из табл. 1 видно, что согласно вариантам реализации настоящего изобретения, механическая обработка оптимального образца, имеющего оптимальную консистенцию в диапазоне около 70-75%, согласно вариантам реализации способов, описанных выше, раскрывает клеточные стенки целлюлозы и способствует фибриллированию целлюлозы, повышая доступность для химических агентов. Механически предварительно обработанные волокна допустимы к применению в различных способах, например, в карбамировании мочевиной, обеспечивающих получение прядильного расплава и прядильного тонкого волокна с высоким показателем прочности.

#### Пример 2

Сырье целлюлозной массы для способа получения карбамата целлюлозы было приготовлено из переработанных отходов хлопкового текстиля (с вязкостью по раствору куприэтилендиамина (КЭД)  $330 \pm 30$  мл/г, модифицированный ISO 5351). Способ получения целлюлозной массы проводили как описано в заявке на патент Финляндии FI20205250. Карбаматы целлюлозы получали либо в реакторе-смесителе Lodige объемом 600 л, либо в реакторе-смесителе Lodige объемом 2000 л. Целлюлозную массу, приготовленную из переработанных отходов хлопкового текстиля, обезвоживали в присутствии гидроксида натрия в количестве 6 г на 1 кг воздушно-сухого целлюлозного материала в условиях вакуума до содержания сухого вещества около 85% в расчете на массу смеси. Значение pH жидкости в обработанном щелочью материале определяли путем отстаивания 10 г обезвоженного материала в 100 г воды. Значение pH составило 10,5. Перекись водорода (дозировка  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляла  $0,3 \pm 0,1\%$  от количества сухой целлюлозной массы) смешивали с водным раствором мочевины (дозировка мочевины составляла 18,5% от количества сухой целлюлозной массы) и смесь добавляли к целлюлозной массе. После добавления водного раствора мочевины и перекиси водорода, получаемое содержание сухого вещества из смеси целлюлоза-химические агенты-жидкость составляло  $72 \pm 2\%$ , чтобы облегчить эластичную механическую предварительную обработку. Механическую предварительную обработку проводили последовательно шесть раз (6) путем воздействия сдвигового перемешивания в механическом непрерывно перемешивающем устройстве с применением устройства Kahl. Механически обработанную целлюлозу снова помещали в реактор смешивания, куда запускали пар. Расчет времени реакции карбамирования начинали, когда температура достигала  $133^\circ\text{C}$ , и далее температуру повышали до  $135 \pm 2^\circ\text{C}$  для непосредственно проведения реакции карбамирования. Общее время реакции составило 180 мин после достижения конечной начальной температуры  $133^\circ\text{C}$ . После карбамирования в гранулированной форме, гранулы карбамата целлюлозы измельчали для необязательной последующей обработки карбамата целлюлозы или его прямого конечного применения. Степень полимеризации целлюлозы, измеренная в измельченном, промытом и высушенном карбамате целлюлозы, составляла  $248 \pm 20$  мл/г (по вязкости КЭД, ISO 5351). Степень замещения карбамата целлюлозы, измеренная посредством общего содержания азота в промытом высушенном карбамате целлюлозы (согласно SFS 5505:1988, модифицированному), была на 30-40% выше в случае механически предварительно обработанной целлюлозы с добавлением щелочи (6 г NaOH на 1 кг воздушно-сухой целлюлозной массы), как показано в настоящем примере, по сравнению с продуктом, полученном посредством аналогичного процесса, но в отсутствие гидроксида натрия на стадии обезвоживания целлюлозы.

Пример прямого конечного применения порошка карбамата целлюлозы, полученного с применением вышеописанного способа: Карбамат целлюлозы, полученный посредством карбамирования, дополнительно растворяли для получения волокон карбамата целлюлозы для формования по мокрому способу: Измельченный воздушно-сухой порошок карбамата целлюлозы суспендировали и растворяли в растворе цинката натрия (оксана цинка) до конечного содержания карбамата целлюлозы  $6,5 \pm 0,2\%$  ( $n=10$ ), содер-

жания гидроксида натрия  $6,5 \pm 0,2\%$  ( $n=10$ ). Полученный в результате способа растворения расплав карбамата целлюлозы впоследствии фильтровали посредством способа двухстадийной фильтрации с обратной промывкой, применяя на второй стадии фильтрации фильтрующий материал размером 20 мкм. Формование из отфильтрованного и деаэрированного карбамата целлюлозы по мокрому способу проводили с применением осадительной ванны, оптимизированной для способа карбамата целлюлозы, содержащей, например, сульфат натрия и свободную серную кислоту. В условиях растяжения в горячей ванне приложенный предел прочности на сдвиг составил  $86 \pm 8\%$  ( $n=56$ ). Филаментная лента, полученная в результате формования, была разрезана на штапельные волокна с длиной резки 40 мм. Конечный титр филамента составлял 1,3 дтекс. Упругость при разрыве штапельных волокон составила  $23 \pm 1$  сН/текс ( $n=56$ ), удлинение при разрыве -  $16,4 \pm 1,5\%$  ( $n=56$ ) (SFS-EN ISO 5079).

### Пример 3

Механическая обработка целлюлозной массы с применением молотковой дробилки.

Сырье целлюлозной массы для способа получения карбамата целлюлозы было приготовлено из переработанных отходов хлопкового текстиля (с вязкостью по КЭД  $330 \pm 30$  мл/г, модифицированный ISO 5351). Способ получения целлюлозной массы проводили как описано в заявке на патент Финляндии FI20205250. Целлюлозную массу, полученную из переработанных хлопковых текстильных отходов, обезвоживали в условиях вакуума до содержания сухого вещества около 85% в расчете на массу смеси. Перекись водорода (дозировка  $H_2O_2$  составляла  $0,3 \pm 0,1\%$  от количества сухой целлюлозной массы) смешивали с водным раствором мочевины (дозировка мочевины составляла 18,5% от количества сухой целлюлозной массы) и добавляли смесь к целлюлозе. После добавления водного раствора мочевины и перекиси водорода, содержание сухого вещества в смеси целлюлоза-химический агент-жидкость составило  $72 \pm 2\%$ , что способствовало эластичной механической предварительной обработке. Обезвоживание и смешивание дополнительной воды и химических агентов проводили в реакторе-смесителе Lodige объемом 600 л. После смешения химического агента и оптимизации содержания твердого вещества, целлюлозную смесь разделили на две отдельные партии для последующих испытаний механической обработки: 1) Механическую предварительную обработку проводили три раза (3) последовательно посредством перемешивания со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве с применением молотковой мельницы (молотковая дробилка Kamax с ситовой пластиной с диаметром отверстий 3 мм). 2) Механическую предварительную обработку проводили шесть раз (6) последовательно посредством перемешивания со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве с применением устройства Kahl (пресс-гранулятор). Механически обработанные целлюлозные массы разделяли тонким слоем около 1 см в кастрюлю из нержавеющей стали. Кастрюли помещали в вентилируемый сушильный шкаф с циркулирующим потоком при температуре  $140^\circ\text{C}$  на 180 мин. Полученные карбаматы целлюлозы измельчали на молотковой мельнице лабораторного масштаба с применением сита с диаметром отверстий 0,5 мм. Характеристики качественных свойств двух различных образцов карбамата целлюлозы определяли по следующей процедуре: Карбаматы целлюлозы, полученные способом карбамирования, дополнительно растворяли для приготовления соответствующих карбаматов целлюлозы (расплавов карбаматов целлюлозы) путем суспендирования и растворения измельченных порошков в растворе цинката натрия (оксид цинка) до конечного содержания карбаматов целлюлозы  $6,5 \pm 0,2\%$  и содержания гидроксида натрия  $6,5 \pm 0,2\%$ .

Таблица 2

Образец	Карбамат целлюлозы (сухой порошок после промывания)		Расплав карбамата целлюлозы (раствор)	
	Содержание общего азота (N %)	Не растворимая в воде фракция (%)	$K_w$	$K_R$
Устройство Kahl	1,8	95,8	300	190
Молотковая дробилка	1,7	94,9	160	90

Из табл. 2 видно, что в вариантах реализации, согласно настоящему изобретению, механическая обработка с применением устройства Kahl привела к немного более высокой степени замещения, измеренной посредством общего содержания азота и содержания нерастворимой в воде фракции промытого и высушенного образца карбамата целлюлозы по сравнению с образцом, полученным с применением устройства молотковой дробилки. Показатель  $K_w$  и индекс  $K_R$  ( $K_R$  соответствует значению  $K_w$ , скорректированному по вязкости) указывают на фильтруемость растворов карбамата целлюлозы, чем ниже значение, тем меньше количество непрореагировавших частиц, забивающих фильтр ( $>10$  мкм), обнаруженных

в приготовленных растворах образцов. Таким образом, механическая предварительная обработка с применением молотковой дробилки позволила получить более качественный карбамат целлюлозы на основе анализа фильтруемости.

Следует понимать, что раскрытые варианты реализации настоящего изобретения не ограничиваются конкретными структурами, стадиями способа или материалами, раскрытыми в настоящем документе, но распространяются на их эквиваленты, которые будут признаны специалистами в соответствующих областях техники. Следует также понимать, что терминология, применяемая в настоящем документе, применяется только для описания конкретных вариантов реализации и не является ограничивающей.

Ссылка по всему описанию настоящего изобретения на один из вариантов реализации или вариант реализации означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом реализации, включены по меньшей мере в один вариант реализации настоящего изобретения. Таким образом, фразы "в одном варианте реализации" или "в варианте реализации", встречающиеся в различных местах описания настоящего изобретения, не обязательно относят к одному и тому же варианту реализации. В тех случаях, когда дают ссылку на числовое значение с применением такого термина, как, например, около или по существу, точное числовое значение также раскрывают.

Применимые в данном документе множество признаков, структурных элементов, композиционных элементов и/или материалов могут быть представлены в общем перечне для удобства. Однако эти перечни должны толковаться так, как если бы каждый аналог перечня был индивидуально идентифицирован как отдельный и уникальный аналог. Таким образом, ни один отдельный признак такого списка не должен быть истолкован как фактический эквивалент любого другого признака того же списка только на основании их представления в общей группе без указаний на обратное. Кроме того, в настоящем документе могут быть упомянуты различные варианты реализации и примеры настоящего изобретения, а также альтернативные варианты различных его компонентов. Следует понимать, что такие варианты реализации, примеры и альтернативы не следует рассматривать как фактические эквиваленты друг друга, а следует рассматривать как отдельные и автономные примеры настоящего изобретения.

Кроме того, описанные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одном или нескольких вариантах реализации. В последующем описании приведены многочисленные конкретные детали, такие как примеры длины, ширины, формы и т.д., чтобы обеспечить глубокое понимание вариантов реализации изобретения. Однако специалисты в данной области техники поймут, что изобретение может быть реализовано без одной или нескольких конкретных деталей или с применением других способов, компонентов, материалов и т.д. В других случаях известные структуры, материалы или способы не показаны или не описаны подробно, чтобы избежать неясности аспектов изобретения.

Хотя приведенные примеры демонстрируют принципы настоящего изобретения в одном или нескольких конкретных применениях, специалистам в данной области будет очевидно, что многочисленные изменения формы, применения и деталей реализации могут быть сделаны без применения изобретательского таланта и без отхода от принципов и концепций изобретения. Соответственно, не предполагается ограничивать изобретение, кроме как в соответствии с приведенной ниже формулой изобретения.

Глаголы "содержать" и "включать" применяют в настоящем документе как открытые ограничения, которые не исключают и не требуют существования также не перечисленных признаков. Признаки, приведенные в зависимых пунктах формулы изобретения, свободно комбинируются друг с другом, если явно не указано иное. Кроме того, следует понимать, что в настоящем описании форма единственного числа не исключает форму множественного числа.

#### **Промышленная применимость**

По меньшей мере некоторые варианты реализации настоящего изобретения находят промышленную применимость в обработке и переработке целлюлозы для применения в текстильной промышленности, а также в приготовлении первичной целлюлозы для применения в масштабах всей отрасли.

#### **Список литературы**

Патентная литература:

Заявка на патент США 5410034 А

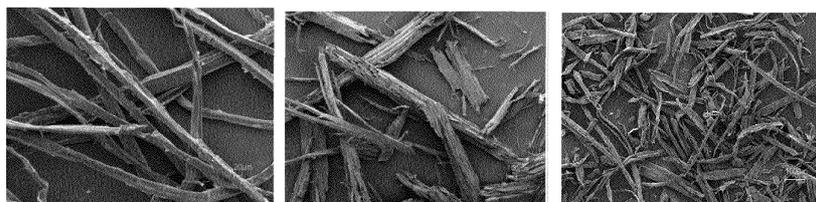
Непатентная литература:

Isogai, A. and Atalla, R.H. (1998). Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions. *Cellulose*, 5(4): 309-319.

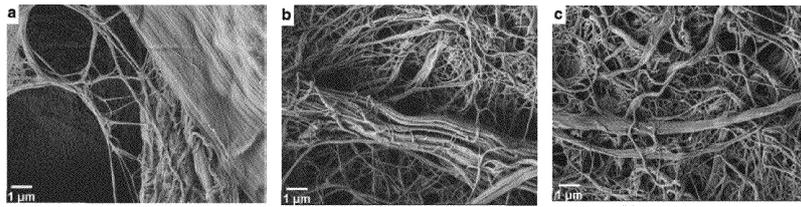
Sobue, H., Kiessig, H. and Hess, K. (1939). The System: Cellulose-Sodium Hydroxide-Water in Relation to the Temperature. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B43: 309.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

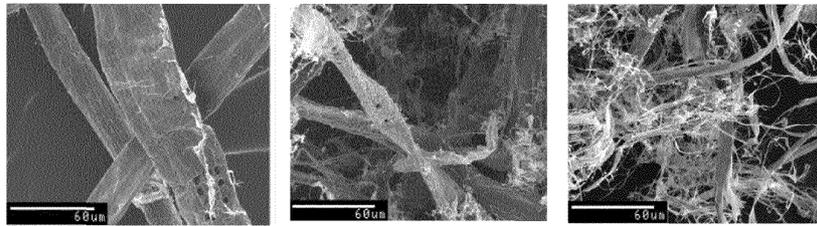
1. Способ получения карбамата целлюлозы, включающий этапы: обеспечения смеси, имеющей начальное содержание твердых веществ, в диапазоне от 50 мас.% до 75 мас.%, где указанная смесь включает целлюлозу и воду, имеющую рН более 7,0, добавления мочевины к указанной смеси, механической обработки смеси при температуре в диапазоне от 20 до 100°C для раскрытия фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы, при этом указанная механическая обработка включает перемешивание со сдвиговым усилием в механическом непрерывно перемешивающем устройстве, и нагревания смеси до первой температуры в диапазоне от 120 до 135°C, и дополнительно нагревания до второй температуры в диапазоне от 133 до 155°C с получением карбамата целлюлозы.
2. Способ по п.1, в котором смесь имеет начальное содержание твердых веществ, составляющее по меньшей мере 65 мас.%, в частности до 71 мас.%, или 72 мас.%, или 73 мас.%, или 74 мас.%.
3. Способ по п.1 или 2, в котором смесь непрерывно подают в механическое перемешивающее устройство.
4. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором механическое перемешивающее устройство выполнено с возможностью самоочистки.
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором механическое перемешивающее устройство выбрано из группы, состоящей из ножевой мельницы, молотковой дробилки, шаровой мельницы, мельницы дискового типа, пресс-гранулятора и экструдеров.
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором механическое перемешивающее устройство представляет собой пресс-гранулятор.
7. Способ по п.5 или 6, в котором механическое перемешивающее устройство представляет собой экструдер, выбранный из группы, состоящей из двухшнекового экструдера со встречным вращением, совращающегося двухшнекового экструдера, многошнекового экструдера, плунжерного экструдера, планетарного экструдера, непрерывного смесителя Бенбери, z-образного смесителя периодического действия, конического экструдера и их комбинации.
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором механическая обработка включает раскрытие фибриллярной структуры клеточных стенок целлюлозы.
9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь механически обрабатывают до тех пор, пока по меньшей мере часть целлюлозы не станет микрофибриллированной.
10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором рН воды составляет более 7,2 или более, предпочтительно 7,3 или 7,4, предпочтительно 7,5 или более.
11. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором рН воды составляет 10,0 или выше, предпочтительно рН составляет 10,5 или выше, необязательно рН находится в диапазоне от 7,0 до 14,0.
12. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором механическую обработку проводят при температуре в диапазоне от 20 до 80°C, предпочтительно от 20 до 70°C, в частности при температуре 30, или 40, или 50, или 60°C.
13. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором перемешивающее устройство охлаждают, предпочтительно с применением циркулирующей воды.
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь проходит через экструдер один или более раз.
15. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором первая температура составляет 133°C.
16. Способ по п.11, в котором карбамат целлюлозы дополнительно выделяют, промывают и высушивают, предпочтительно при температуре ниже 155°C, в частности при температуре, ниже или равной 133°C.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

