

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202391563** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2023.10.09**

(51) Int. Cl. *C08J 3/05* (2006.01)  
*C08B 3/14* (2006.01)  
*C08B 3/22* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2021.12.31**

---

(54) **НЕПРЕРЫВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПРОИЗВОДНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

---

(31) **20206386**

(32) **2020.12.31**

(33) **FI**

(86) **PCT/FI2021/050918**

(87) **WO 2022/144506 2022.07.07**

(71) Заявитель:

**ИНФИНИТЕД ФАЙБЕР КОМПАНИ  
ОЙ (FI)**

(72) Изобретатель:

**Сирен Сакари, Харлин Али,  
Стьернберг Мартин (FI)**

(74) Представитель:

**Нилова М.И. (RU)**

---

(57) В соответствии с приведенным в качестве примера аспектом настоящего изобретения предложен способ непрерывного растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, при этом указанный способ включает стадии обеспечения карбамата целлюлозы, смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси, пропускания смеси через зону смешивания работающего в непрерывном режиме смесительного книдера при температуре 10°C или ниже с получением раствора указанного карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе и извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы.

---

**A1**

**202391563**

**202391563**

**A1**

## НЕПРЕРЫВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПРОИЗВОДНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 [0001] Настоящее изобретение относится к способу растворения производного целлюлозы. В частности, настоящее изобретение относится к непрерывному способу растворения карбамата целлюлозы.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

10 [0002] Целлюлоза является наиболее широко используемым в мире биополимером и находит применение в различных отраслях промышленности, таких как производство бумаги и картона, а также в текстильной промышленности как в виде целлюлозы, так и в виде производных целлюлозы, таких как карбамат целлюлозы, ацетат целлюлозы, простые эфиры и сложные эфиры. Тем не менее, применение целлюлозы в указанных отраслях требует растворения целлюлозного  
15 волокна для регенерации структуры. Растворение целлюлозы затруднено из-за ее полукристаллической структуры, прочных водородных связей в полимерных пленках и наличия в полимере как гидрофильных, так и гидрофобных концов. По этой причине для целлюлозы требуется либо модификация структуры путем дериватизации, либо раскрытие волокон и повышение реакционной способности.

20 [0003] В данной области техники известно несколько способов дериватизации, наиболее известным из которых, вероятно, является вискозный способ, в котором целлюлозу сначала обрабатывают щелочью, а затем дисульфидом углерода с получением ксантогената целлюлозы. Вискозного способа все чаще избегают из-за токсичной природы дисульфида углерода и нежелательного воздействия на  
25 окружающую среду, которое оказывает вискозный способ. Все чаще обращаются к другим способам дериватизации, особенно к тем способам, которые являются недорогими, не имеют проблем токсичности и экологических проблем вискозного способа и при этом могут осуществляться с применением доступной инфраструктуры, например, их можно осуществлять на фабриках мокрого прядения вискозы.

30 [0004] Процесс карбамирования для производства карбамата целлюлозы является одним из таких процессов дериватизации. Карбамат целлюлозы получают

путем взаимодействия целлюлозы с мочевиной. Способы получения карбамата целлюлозы описаны, например, в патентах Финляндии № 112869 и № 112795.

**[0005]** Как указано выше, целлюлозу или производное целлюлозы необходимо растворить для регенерации структуры целлюлозы для использования в различных промышленных применениях. Процедура растворения целлюлозы в водной щелочи основана на способе замораживания-оттаивания. Растворитель предварительно охлаждают до температуры ниже температуры замерзания воды перед добавлением целлюлозы и выдерживают в холоде до полного растворения полимера. Было обнаружено, что температура, необходимая для эффективного растворения в способе замораживания-оттаивания, составляет примерно -30 градусов Цельсия для всей смеси карбамата целлюлозы в водном растворе. Таким образом, замораживание и оттаивание растворов полимеров в промышленных масштабах нецелесообразно как с энергетической, так и с экономической точки зрения, поскольку производство прядильных растворов в промышленных масштабах требует применения эффективных замораживающих устройств, которые обычно не встречаются на предприятиях по производству целлюлозных волокон. Как замораживание, так и оттаивание потребляют энергию и время и снижают общую эффективность и устойчивость процесса.

**[0006]** Традиционные способы растворения, такие как замораживание-оттаивание, часто приводят к разделению фаз во время длительной фазы замораживания указанного способа или к трудностям с регулированием температуры во время фаз замораживания и оттаивания. Это может приводить к колебанию композиции получаемого раствора целлюлозы, агломерации частиц, т.е. частицам, которые остаются нерастворенными и “склеиваются” друг с другом, образуя кластеры, которые трудно или даже невозможно разделить при помощи последующего фильтрования, а также из-за нерастворенных частиц или неконтролируемой температуры процесса происходит гелеобразование получаемого раствора целлюлозы. Одновременно при длительном замораживании и оттаивании или при неконтролируемых температурах процесса ускоряется азотистый гидролиз. Задачи, связанные со снижением неблагоприятного воздействия нерастворенных остатков, частично решают путем приготовления очень разбавленных растворов целлюлозы или путем постепенного добавления целлюлозы в способах периодического смешивания. Традиционный способ замораживания и оттаивания или

операции с разбавленными растворами целлюлозы приводят к неприемлемым затратам средств и времени.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5 [0007] Целью настоящего изобретения является преодоление по меньшей мере некоторых из проблем, описанных выше, и обеспечение способа непрерывного растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора.

[0008] Способ включает смешивание карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором и пропускание полученной таким образом смеси через зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения книдерного типа с получением раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе. Водную фазу, содержащую карбамат целлюлозы, извлекают. Стадию непрерывного пропускания смеси через зону смешивания реактора для растворения книдерного типа проводят при температуре 10 градусов Цельсия или ниже.

15 [0009] Настоящее изобретение определено признаками независимых пунктов формулы изобретения. Некоторые конкретные варианты реализации определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

[0010] В первом аспекте настоящего изобретения предложен способ непрерывного растворения полимера карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, причем указанный способ включает стадии обеспечения полимера карбамата целлюлозы, смешивания полимера карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси, пропускания смеси через зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения книдерного типа с получением раствора указанного полимера карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе и извлечения водной фазы, содержащей растворенный полимер карбамата целлюлозы. Стадию непрерывного пропускания смеси через зону смешивания реактора для растворения книдерного типа указанного способа проводят при температуре 10 градусов Цельсия или ниже.

[0011] При помощи настоящего изобретения достигают значительных преимуществ. В настоящем изобретении предложен способ непрерывного растворения полимера карбамата целлюлозы в щелочном растворе. Полимер карбамата целлюлозы представляет собой неустойчивое в щелочной среде

производное целлюлозы. При помощи настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что полимер карбамата целлюлозы можно растворять в консистенции с высоким содержанием целлюлозы с получением прядильного раствора карбамата целлюлозы с более низкой вязкостью по сравнению с математически и экспериментально ожидаемой при применении обычных способов растворения, известных в данной области техники. Особенно это было продемонстрировано в случае операции растворения, проводимой в условиях переохлаждения.

**[0012]** Также неожиданно было обнаружено, что получаемый прядильный раствор карбамата целлюлозы является стабильным в течение длительных периодов времени даже при комнатной температуре. Как правило, прядильные растворы карбамата целлюлозы следует хранить при пониженных температурах для избежания гелеобразования раствора карбамата целлюлозы.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

15 **[0013]** Фигура 1 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую процесс непрерывного растворения карбамата целлюлозы в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения;

Фигура 2 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую процесс непрерывного растворения карбамата целлюлозы в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения;

Фигура 3 представляет собой компиляцию полученных при помощи микроскопа изображений, демонстрирующих влияние температуры растворения и концентрации гидроксида натрия на растворение карбамата целлюлозы, получаемого из переработанного хлопка;

25 На фигуре 4 представлены полученные при помощи микроскопа изображения, демонстрирующие стабильность предварительной суспензии в двухстадийном процессе растворения;

На фигуре 5 графически представлена стабильность суспензии полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе с точки зрения вязкости в зависимости от скорости сдвига;

На фигурах 6А-6С представлены микрофотографии извлеченных растворов карбаматов целлюлозы; и

На фигурах 7А-7F представлены микрофотографии растворов карбаматов целлюлозы, описанных в примере 9.

5

## ВАРИАНТЫ РЕАЛИЗАЦИИ

### [0014] ОПРЕДЕЛЕНИЯ

[0015] В настоящем контексте следующие термины имеют следующие значения, если не указано иное.

10 [0016] “Низкотемпературные условия” обозначают температуры в диапазоне от 5 градусов Цельсия до -6,9 градусов Цельсия.

[0017] “Условия переохлаждения” обозначают температуры ниже, чем температуры, которые преобладают в низкотемпературных условиях, в частности, они обозначают температуры в диапазоне от -7 градусов Цельсия до -20 градусов  
15 Цельсия.

[0018] Химическая целлюлозная масса или растворимая целлюлозная масса, полученная из древесных пород, таких как сосна, ель, береза, бук, осина, клен, лиственница, акация, эвкалипт, канадская ель, нисса и дуб, или недревесных  
20 материалов, таких как волокна стеблей (пшеничная солома, рисовая солома, ячменная солома, бамбук, багасса и тростник). Источником сырья может являться либо первичная форма химической или растворимой целлюлозной массы, либо переработанное сырье, такое как переработанная бумага и/или картон, содержащие химическую целлюлозную массу или растворимую целлюлозную массу.

[0019] Натуральные растительные волокна как таковые или в виде химической  
25 целлюлозной массы или растворимой целлюлозной массы. Источником натуральных растительных волокон могут являться либо их первичные формы, либо текстиль, содержащий натуральные растительные волокна, либо текстиль, содержащий переработанные натуральные волокна. Натуральные растительные волокна включают  
30 волокна семян, такие как хлопок и капок; лубяные волокна, такие как пенька, джут, кенаф, рами, абака и лен (кудель); волокна листьев, такие как манильская пенька,

сизаль, ананасовое волокно и банановое волокно; фруктовые волокна, такие как кокосовое волокно.

**[0020]** Непрерывное растворение карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе и пропускание смеси карбамата целлюлозы и водного раствора щелочи через 5 зону смешивания работающего в непрерывном режиме смесительного книдера при температуре 10 градусов Цельсия или ниже приводит к получению раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе, имеющего относительно высокую концентрацию карбамата целлюлозы. Карбамат целлюлозы обычно полностью растворяется, по существу не оставляя нерастворенных получаемых из целлюлозы 10 частиц, что обеспечивает улучшенную фильтруемость прядильного раствора карбамата целлюлозы, которую можно охарактеризовывать, например, при помощи измерения коэффициента фильтруемости ( $K_R$ ). Улучшенная фильтруемость является технически важной, когда карбамат целлюлозы регенерируют из извлеченной водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы.

15 **[0021]** Фигура 1 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую процесс непрерывного растворения карбамата целлюлозы в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

**[0022]** Карбамат целлюлозы 100 в твердом виде взвешивают и вносят в разбиватель целлюлозы 10. В разбиватель целлюлозы 10 добавляют общее количество 20 водного раствора гидроксида натрия 200, необходимое для растворения взвешенного карбамата целлюлозы 100. Щелочной раствор 200 можно добавлять одной партией или постепенно. Запускают разбиватель целлюлозы 10 и получают смесь 300, 25 содержащую карбамат целлюлозы в водном щелочном растворе. Смесь 300 переносят в резервуар для хранения 20, оборудованный мешалкой. Резервуар для хранения 20 может представлять собой резервуар для хранения в виде контейнера. После перенесения смеси 300 в резервуар для хранения 20 разбиватель целлюлозы 10 готов 30 к следующей партии карбамата целлюлозы 100 и водного раствора гидроксида натрия 200. Резервуар для хранения 20 имеет больший объем по сравнению с разбивателем целлюлозы 10 и может содержать более одной партии смеси 300, переносимой из разбивателя целлюлозы 10. Смесь 300 непрерывно подают при помощи насоса 30 из резервуара для хранения 20 в зону смешивания реактора для растворения книдерного типа 40. Температуру смеси 300 надлежащим образом снижают, но поддерживают выше предела растворимости системы на стадиях процесса перед реактором для

растворения 40. Раствор карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе 400 непрерывно получают в реакторе для растворения 40 и извлекают.

**[0023]** Фигура 2 представляет собой блок-схему, иллюстрирующую процесс непрерывного растворения карбамата целлюлозы в соответствии по меньшей мере с некоторыми вариантами реализации настоящего изобретения.

**[0024]** Карбамат целлюлозы 100 в твердом виде взвешивают и вносят в разбиватель целлюлозы 10. В разбиватель целлюлозы 10 добавляют первую партию водного раствора гидроксида натрия 2000, необходимую для образования предварительной суспензии со взвешенным карбаматом целлюлозы 100. Запускают разбиватель целлюлозы 10 и получают предварительную суспензию 3000, содержащую карбамат целлюлозы в водном щелочном растворе.

**[0025]** Предварительную суспензию 3000 переносят в резервуар для хранения 20, оборудованный мешалкой. После перенесения предварительной суспензии 3000 в резервуар для хранения 20 разбиватель целлюлозы 10 готов к следующей партии карбамата целлюлозы 100 и следующей первой порции водного раствора гидроксида натрия 2000. Резервуар для хранения 20 имеет больший объем по сравнению с разбивателем целлюлозы 10 и может содержать более одной партии предварительной суспензии 3000, переносимой из разбивателя целлюлозы 10. Предварительную суспензию непрерывно подают из резервуара для хранения 20 при помощи насоса 30 в зону смешивания реактора для растворения книдерного типа 40. Добавляют вторую порцию щелочного раствора 2200 с предварительной суспензией 3000 в реактор для растворения 40 с получением смеси 330. Смесь 330 получают в реакторе для растворения. Температуру предварительной суспензии 3000 поддерживают выше предела растворимости системы на стадиях процесса перед реактором для растворения 40. Раствор карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе 400 непрерывно получают в реакторе для растворения 40 и извлекают.

**[0026]** Как описано выше, настоящая технология относится к способу растворения карбамата целлюлозы.

**[0027]** В целом, в настоящей технологии предложен способ непрерывного растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии обеспечения карбамата целлюлозы; смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси; получения из



указанной смеси раствора указанного карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе; и извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы, при этом стадию получения раствора проводят при температуре 10 градусов Цельсия или ниже.

**[0028]** В одном варианте реализации способ непрерывного растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора включает 5 стадии обеспечения карбамата целлюлозы, смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси, пропускания смеси через зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для смешивания книдерного типа с получением раствора указанного карбамата целлюлозы в водной 10 щелочной фазе, например, прядильного раствора карбамата целлюлозы, и извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы.

**[0029]** В одном варианте реализации стадию непрерывного пропускания смеси через зону смешивания смесительного книдера проводят при температуре 10 градусов Цельсия или ниже.

15 **[0030]** В другом варианте реализации охлаждение проводят в зоне смешивания смесительного книдера. Таким образом, в одном варианте реализации смесь пропускают через зону смешивания и охлаждения смесительного книдера.

**[0031]** В одном варианте реализации стадию получения указанного раствора из 20 указанной смеси проводят на охлаждаемой металлической поверхности или охлаждаемом цилиндре, например, охлаждаемом вращающемся барабане.

**[0032]** В одном варианте реализации карбамат целлюлозы может представлять собой карбамат целлюлозы, полученный из химической или растворимой целлюлозной массы, полученной из древесных волокон или недревесных волокон, или карбамат целлюлозы, полученный из натуральных растительных волокон как 25 таковых или в виде химической целлюлозной массы или растворимой целлюлозной массы. Варианты реализации способа также можно осуществлять с применением карбамата целлюлозы, полученного из смесей любых различных целлюлозных волокон или целлюлоз, описанных выше. В подходящем варианте реализации карбамат целлюлозы получают в процессе, включающем стадии обеспечения 30 целлюлозы, добавления к целлюлозе (или необязательно к активированной целлюлозе) водного раствора мочевины и необязательно пероксида водорода с обеспечением смеси, механической обработки смеси с обеспечением однородной

композиции, нагревания композиции до температуры в диапазоне от 120 до 155 градусов Цельсия, обычно 135 градусов Цельсия, в течение периода времени в диапазоне от 2 до 4 часов с получением карбамата целлюлозы, извлечения карбамата целлюлозы и необязательно промывания карбамата целлюлозы водой и высушивания  
5 в сушилке при температуре 155 градусов Цельсия или ниже, предпочтительно 135 градусов Цельсия или ниже, более предпочтительно 133 градуса Цельсия или ниже.

**[0033]** В другом варианте реализации смесь, образованную карбаматом целлюлозы в водном щелочном растворе, подвергают перемешиванию в зоне смешивания реактора для смешивания книдерного типа с низким усилием сдвига при  
10 помощи мешалки, работающей с пониженной скоростью вращения 10-500 об/мин, предпочтительно менее 250 об/мин, более предпочтительно менее 100 об/мин, более предпочтительно менее 50 об/мин.

**[0034]** Перемешивание с низким усилием сдвига позволяет достигать и/или поддерживать целевой уровень температуры. Таким образом, процесс растворения в  
15 соответствии с вариантом реализации не зависит от перемешивания с высоким усилием сдвига. Типичный технический подход заключается в применении высокоскоростного перемешивания для получения раствора хорошего качества. Тем не менее, в вариантах реализации наиболее важным фактором является температура растворения, а не скорость перемешивания или высокое усилие сдвига при  
20 перемешивании. Чем энергичнее перемешивание, тем труднее достигать и/или поддерживать низкие температуры растворения. Растворение при низких температурах и/или в условиях переохлаждения позволяет получать раствор карбамата целлюлозы, качество которого подходит для процесса прядения. Например, в одном варианте реализации извлеченный раствор подвергают процессу  
25 прядения, например, процессу мокрого прядения, для прядения волокон карбамата целлюлозы.

**[0035]** Смесь полимера карбамата целлюлозы и щелочного раствора можно получать при помощи различных способов, причем каждый способ получения смеси адаптирован к конкретному щелочному раствору или щелочным растворам и  
30 конкретному карбамату целлюлозы или карбаматам целлюлозы, образующим смесь.

**[0036]** В одном конкретном варианте реализации, также называемом одностадийным способом, карбамат целлюлозы сначала смешивают с щелочным

раствором и полученную таким образом смесь подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения квидерного типа.

**[0037]** В одном варианте реализации предварительное охлаждение осуществляют в первом квидере, в результате чего достигают частичного  
5 растворения, после чего смесь переносят во второй квидер, в котором материал растворяют, как правило, полностью или по существу полностью.

**[0038]** Смешивание карбамата целлюлозы с щелочным раствором с обеспечением композиции, соответствующей конечной целевой химической композиции, установленной для извлекаемого прядильного раствора карбамата  
10 целлюлозы, перед внесением смеси в зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения квидерного типа позволяет точно контролировать химическую композицию получаемого прядильного раствора карбамата целлюлозы. Кроме того, обращение с суспензией (например, перекачивание смеси) технически проще благодаря более низкой вязкости и консистенции суспензии, приготовленной  
15 с указанной конечной композицией.

**[0039]** Смешивание карбамата целлюлозы с щелочным раствором, соответствующее конечной целевой химической композиции, установленной для извлекаемого прядильного раствора карбамата целлюлозы, можно проводить в реакторе для смешивания, например, в разбивателе целлюлозы или в гомогенизаторе  
20 другого типа, или в подходящем реакторе, например, в реакторе типа ксантатора, или в подходящем реакторе, соединенном с гомогенизатором, партиями путем непосредственного или постепенного регулирования концентрации гидроксида натрия и/или оксида цинка в предварительной суспензии и для влияния на свойства набухания производного карбамата целлюлозы перед добавлением остальной части  
25 щелочи и/или щелочи, содержащей оксид цинка, и воды до достижения конечной целевой композиции.

**[0040]** Температуру суспензии на каждой стадии суспендирования можно регулировать, например, с применением предварительно охлажденных растворов и/или путем внешнего охлаждения разбивателя целлюлозы, или гомогенизатора  
30 другого типа, или реактора для смешивания.

**[0041]** В конкретном варианте реализации, который можно называть двухстадийным способом, карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией

щелочного раствора или щелочного раствора, содержащего оксид цинка, и полученную таким образом предварительную суспензию подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения квидерного типа, и подают вторую порцию щелочного раствора или щелочного раствора, содержащего оксид цинка, в зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения квидерного типа.

**[0042]** Подача предварительной суспензии карбамата целлюлозы, содержащей первую порцию щелочного раствора, в зону смешивания работающего в непрерывном режиме квидера и отдельная подача второй порции щелочного раствора в зону смешивания работающего в непрерывном режиме квидера обеспечивают возможность предварительного охлаждения предварительной суспензии, содержащей первую порцию щелочного раствора и вторую порцию щелочного раствора, по отдельности до определенной температуры в зависимости от их химических композиций перед их введением в зону смешивания реактора для растворения квидерного типа. Кроме того, можно смешивать предварительную суспензию со второй порцией щелочного раствора в гомогенизаторе перед подачей полученной таким образом смеси в квидер.

**[0043]** Предварительную суспензию, т.е. суспензию с содержанием гидроксида натрия ниже предела растворения системы, например, предварительную суспензию с содержанием гидроксида натрия примерно от 2 до 6 масс.%, например, примерно 3 или 4 масс.%, можно охлаждать почти до температуры замерзания смеси без инициирования растворения карбамата целлюлозы. Гидроксид натрия или комбинация гидроксида натрия и оксида цинка снижает температуру замерзания его водного раствора. Карбамат целлюлозы повышает температуру замерзания своего водного щелочного раствора, поэтому температура замерзания составляет выше -6 градусов Цельсия, если содержание карбамата целлюлозы в предварительной суспензии составляет более 6 масс.%. Например, предварительную суспензию с содержанием гидроксида натрия 3 масс.% и содержанием карбамата целлюлозы 6 масс.% можно охлаждать до -6 градусов Цельсия без замораживания смеси или инициирования растворения карбамата целлюлозы.

**[0044]** Во второй порции щелочного раствора гидроксид натрия или комбинация гидроксида натрия и оксида цинка снижает температуру замерзания водной фазы, и можно предварительно охлаждать указанную вторую порцию

щелочного раствора до температуры на уровне от -30 до -20 градусов Цельсия. Кроме того, это позволяет регулировать щелочную среду, т.е. концентрации гидроксида натрия и/или оксида цинка в предварительной суспензии, которые влияют на свойства набухания производного целлюлозы в дополнение к температуре замерзания предварительной суспензии и пределу растворимости. Концентрация щелочи в предварительной суспензии связана с температурой, при которой начинается растворение производного целлюлозы. Чем выше концентрация щелочи в предварительной суспензии, тем выше температура начала растворения производного целлюлозы, и аналогично, чем ниже концентрация щелочи в предварительной суспензии, тем ниже температура начала растворения. Это позволяет оптимизировать набухание производного целлюлозы и оптимизировать температуру подачи предварительной суспензии.

**[0045]** Предпочтительно предварительную суспензию и вторую порцию щелочного раствора одновременно подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме книдера. Химическая композиция предварительной суспензии определяет химическую композицию второй порции щелочного раствора. Одной из целей оптимизации температуры и концентрации щелочи в предварительной суспензии является предотвращение начала растворения до зоны смешивания реактора для растворения для избежания загрязнения системы обработки предварительной суспензии высоковязким раствором карбамата целлюлозы.

**[0046]** Растворение проводят в низкотемпературных условиях или в условиях переохлаждения.

**[0047]** “Низкотемпературные условия” обозначают температуры в диапазоне от 5 градусов Цельсия до -6,9 градусов Цельсия или выше. Так, в одном варианте реализации температура зоны смешивания находится в диапазоне от 5 до -6,9 градусов Цельсия. В конкретном варианте реализации температура зоны смешивания составляет примерно 0 градусов Цельсия. Температуры примерно 0 градусов Цельсия, например, в диапазоне от 5 до -6,9 градусов Цельсия, особенно подходят для карбаматов целлюлозы, полученных из химической или растворимой целлюлозной массы, полученной из древесных волокон или недревесных волокон, такой как коммерческая растворимая целлюлозная масса на основе древесины, не древесная растворимая целлюлозная масса на основе соломы или растворимая целлюлозная масса, полученная из переработанных бумажных и/или картонных отходов.

- [0048]** “Условия переохлаждения” обозначают температуры  $-7$  градусов Цельсия или ниже, но не ниже  $-20$  градусов Цельсия. В другом варианте реализации температура зоны смешивания составляет  $-7$  градусов Цельсия или ниже. Температуры в зоне смешивания ниже  $-7$  градусов Цельсия, обычно в диапазоне от  $-7$  до  $-20$  градусов Цельсия, особенно подходят для карбаматов целлюлозы, полученных из химической или растворимой целлюлозной массы, содержащей или полученной из натуральных растительных волокон, таких как пенька, джут, или сырья на основе хлопка в виде его первичных форм или в виде переработанного сырья, такого как переработанный текстиль.
- 5
- [0049]** В одном предпочтительном варианте реализации растворение проводят при температуре от примерно  $-15$  до примерно  $-20$  градусов Цельсия.
- [0050]** Как описано ниже в некоторых вариантах реализации, смесь щелочной жидкости и карбамата целлюлозы можно охлаждать путем приведения ее в контакт с охлаждаемой поверхностью. Обычно предпочтительно, чтобы такое приведение в
- 15 контакт приводило к охлаждению смеси по существу до температуры охлаждаемой поверхности.
- [0051]** Таким образом, в одном варианте реализации карбамат целлюлозы производят из целлюлозы, содержащей древесные и/или недревесные волокна, в виде растворимой целлюлозной массы.
- 20 **[0052]** В другом варианте реализации карбамат целлюлозы производят из целлюлозы, содержащей натуральные растительные волокна, такие как хлопок, в виде растворимой целлюлозной массы.
- [0053]** В другом варианте реализации карбамат целлюлозы представляет собой смесь карбаматов целлюлозы, произведенных как из целлюлозы, содержащей
- 25 древесные и/или недревесные волокна, такие как солома, в виде растворимой целлюлозной массы, так и из целлюлозы, содержащей натуральные растительные волокна, такие как хлопок, в виде растворимой целлюлозной массы. В таком варианте реализации предпочтительная температура в зоне смешивания составляет примерно  $-7$  градусов Цельсия или ниже.
- 30 **[0054]** В другом варианте реализации материал, полученный из древесных волокон, такой как древесная растворимая целлюлозная масса, и/или материал, полученный из недревесных волокон, такой как растворимая целлюлозная масса на

основе соломы, растворяют при низкой температуре, а материал, полученный из натуральных растительных волокон, такой как как растворимая целлюлозная масса, полученная из хлопка, растворяют в условиях переохлаждения, и отдельно получаемые прядильные растворы карбамата смешивают после процесса  
5 растворения.

**[0055]** Указанные материалы, растворяющиеся в низкотемпературных условиях, также можно растворять в условиях переохлаждения.

**[0056]** Предпочтительно обеспечивать карбамат целлюлозы, который имеет степень замещения в заранее определенном диапазоне, подходящем для применения  
10 в определенных вариантах реализации. Степень замещения (DS) полимера карбамата целлюлозы определяет, по меньшей мере частично, физические и химические условия, в которых карбамат целлюлозы можно растворять в водном щелочном растворе. Она также определяет, по меньшей мере частично, концентрацию целлюлозной части, которую можно получать из карбамата целлюлозы, в растворе.

**[0057]** В одном варианте реализации обеспеченный карбамат целлюлозы имеет степень замещения (DS) от 0,1 до 0,3, в частности примерно 0,25 или менее. После растворения DS карбамата целлюлозы немного снижается. Степень замещения карбамата целлюлозы определяют путем определения общего содержания азота в соответствии с SFS 5505:1988. Значение степени замещения 0,24 соответствует  
20 общему содержанию азота 2,0% в абсолютно сухой водонерастворимой фракции карбамата целлюлозы.

**[0058]** Предпочтительно получать карбамат целлюлозы, который имеет степень полимеризации в заранее определенном диапазоне, подходящем для применения в определенных вариантах реализации. Степень полимеризации (DP) полимера карбамата целлюлозы определяет, по меньшей мере частично, вязкость водного раствора извлеченного прядильного раствора карбамата целлюлозы. Степень полимеризации полимера карбамата целлюлозы можно определять путем определения характеристической вязкости в соответствии с ISO 5351.  
25

**[0059]** В одном варианте реализации обеспеченный карбамат целлюлозы имеет степень полимеризации (DP) от DP 200 до DP 400, в частности примерно DP 220 или выше. Значение степени полимеризации DP 250 соответствует характеристической вязкости 197 мл/г. Смесь прядильного раствора карбамата целлюлозы (например,  
30

смесь карбамата целлюлозы, щелочи, воды и возможных добавок на основе поверхностно-активных веществ, таких как полиэтиленгликоли (ПЭГ), алкиламиновые или ариламиновые полиоксиэтиленгликоли, этоксилаты спиртов и простые эфиры жирных спиртов) характеризуется содержанием карбамата целлюлозы. В одном варианте реализации смесь карбамата целлюлозы имеет содержание карбамата целлюлозы от 6 до 10 масс.% (в смеси карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора в зоне смешивания или в прядильном растворе карбамата целлюлозы, извлеченном из реактора для растворения). В другом варианте реализации смесь прядильного раствора карбамата целлюлозы имеет содержание карбамата целлюлозы от 6 до 8 масс.%, что является типичным содержанием карбамата целлюлозы при получении в условиях низкой температуры или переохлаждения. В другом варианте реализации смесь прядильного раствора карбамата целлюлозы имеет содержание карбамата целлюлозы от 8 до 10 масс.%, что является предпочтительным содержанием карбамата целлюлозы в условиях переохлаждения.

**[0060]** В одном варианте реализации водный щелочной раствор, например, прядильный раствор карбамата целлюлозы, содержит от 5 до 10 масс.% NaOH. В другом варианте реализации водный щелочной раствор содержит от 6 до 8 масс.% NaOH, например, в смеси карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора в зоне смешивания или в прядильном растворе карбамата целлюлозы, извлеченном из реактора для растворения. В конкретном варианте реализации водный щелочной раствор содержит от 5 до 7% NaOH. Указанное количество NaOH в щелочном растворе является предпочтительным при применении условий переохлаждения.

**[0061]** В вариантах реализации отношение карбамата целлюлозы к NaOH может являться важным для обеспечения полного растворения карбамата целлюлозы. В одном варианте реализации смесь имеет отношение карбамата целлюлозы к NaOH, составляющее 6-10 масс.% к 5-10 масс.%. В конкретном варианте реализации смесь имеет отношение карбамата целлюлозы к NaOH, составляющее 8-10% к 5-7%, что является предпочтительным отношением в условиях переохлаждения.

**[0062]** В вариантах реализации фактическая скорость реакции зависит не от времени, а от температуры. В условиях низкой температуры или переохлаждения вся масса должна достигать целевой температуры. В одном варианте реализации целевая температура представляет собой температуру на выходе из зоны смешивания книдера



- для растворения и зависит от химической композиции (отношения карбамата целлюлозы к NaOH) и сырьевой основы (древесные и недревесные волокна, или натуральные растительные волокна, или их смесь). В другом варианте реализации время пребывания в зоне смешивания зависит по меньшей мере от следующих
- 5 свойств: механических свойств и механической структуры реактора книдерного типа, свойств теплообмена поверхностей в зоне смешивания и охлаждения, тепловой энергии, выделяемой в систему при перемешивании, охлаждающей способности внешней системы охлаждения, температуры подачи смеси или температуры подачи предварительной суспензии и щелочного раствора.
- 10 **[0063]** В одном варианте реализации время пребывания составляет примерно от 1 мин до 10 часов, например, от 2 мин до 2 часов, в частности от 2 до 60 мин или от 2 до 30 мин.
- [0064]** В одном варианте реализации щелочной гидролиз карбаматных групп ингибируется, предпочтительно предотвращается, во время процесса растворения.
- 15 **[0065]** В другом варианте реализации способ включает дополнительную стадию добавления в смесь оксида цинка. Оксид цинка можно добавлять к карбамату целлюлозы, к водному щелочному раствору или к смеси карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора. Обычно оксид цинка растворяют в водном щелочном растворе перед его применением в качестве растворяющего щелока для получаемого
- 20 карбамата целлюлозы. В одном варианте реализации добавление оксида цинка может частично улучшать растворение и фильтруемость растворов и частично увеличивать время хранения до начала гелеобразования, а также может влиять на вязкость раствора карбамата целлюлозы и предел прочности на разрыв волокон карбамата целлюлозы, получаемых мокрым прядением. В одном варианте реализации смесь
- 25 имеет содержание оксида цинка от 0,1 до 1,5% в расчете на массу смеси. В одном варианте реализации смесь по меньшей мере частично определяется отношением карбамата целлюлозы к оксиду цинка. Так, в одном варианте реализации карбамат целлюлозы имеет отношение карбамата целлюлозы к ZnO 6-10% к 0,1-1,5%, что соответствует 0,01-0,25 т ZnO на 1 т карбамата целлюлозы.
- 30 **[0066]** В одном варианте реализации предложен способ растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии получения карбамата целлюлозы путем карбамирования хлопкового сырья; смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением

смеси; получения раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе и извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы, при этом стадию получения раствора проводят при температуре  $-7^{\circ}\text{C}$  или ниже.

**[0067]** В одном варианте реализации предложен дополнительный способ  
5 растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии получения карбамата целлюлозы; смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси; получения раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе и извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы, при этом стадию получения раствора проводят при  
10 температуре  $10^{\circ}\text{C}$  или ниже, карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией щелочного раствора с получением предварительной суспензии и полученную таким образом предварительную суспензию подают в зону смешивания, причем вторую порцию щелочного раствора отдельно подают в зону смешивания, при этом предварительную суспензию выдерживают в зоне смешивания при температуре от  $-1$   
15 до  $-6^{\circ}\text{C}$  перед подачей второй порции в зону смешивания.

**[0068]** В одном варианте реализации непрерывный процесс растворения обеспечивают путем подачи смеси карбамата целлюлозы и цинката, где указанный цинкат содержит  $\text{ZnO}$  и  $\text{NaOH}$ , полученной в одну или две стадии, на поверхность, например, вращающегося цилиндра, на которой температуру смеси снижают до  
20 целевой температуры в диапазоне от  $-15$  до  $-20^{\circ}\text{C}$ . Охлажденный материал удаляют с охлаждающей поверхности, например, путем соскабливания, и температуру твердоподобного материала необязательно можно поддерживать на уровне целевой температуры или даже дополнительно охлаждать перед доведением его до температуры, подходящей для дальнейшей обработки, например, путем  
25 фильтрования, деаэрации и прядения. В дополнение к цилиндрам можно применять различные другие устройства, такие как барабаны, обычно имеющие плоскую или криволинейную теплопроводную поверхность, которую можно охлаждать. Поверхность может являться стационарной или движущейся, например, вращающейся. Указанный выше диапазон температур для охлаждения подходит, в  
30 частности, для карбамата из хлопка и для получения раствора, имеющего заданное отношение карбамата целлюлозы к гидроксиду натрия и оксиду цинка, как описано в настоящем документе.

**[0069]** В одном варианте реализации приведение карбамата целлюлозы в контакт с раствором цинката можно эффективно осуществлять путем перемешивания, необязательно с применением мешалки или гомогенизатора, перед доведением температуры смеси до диапазона, который способствует растворению. Как правило, эффективное перемешивание предпочтительно для улучшения контакта между фазами и для получения однородной смеси, хотя растворение уже достигается при охлаждении.

**[0070]** В одном варианте реализации 2-стадийного способа объединения предварительной суспензии со второй порцией раствора цинката предпочтительно применять гомогенизатор, поскольку в указанном случае предварительную суспензию можно предварительно охлаждать при низком содержании NaOH без инициирования растворения карбамата целлюлозы. В таком варианте реализации предпочтительно предварительно охлаждать вторую порцию цинката до как можно более низкой температуры для обеспечения растворения при объединении предварительной суспензии и второй порции цинката.

**[0071]** Как в 1-стадийном, так и в 2-стадийном способе снижение температуры смеси инициирует по меньшей мере частичное растворение карбамата целлюлозы, и в предпочтительном варианте реализации нанесение смеси на поверхность вращающегося барабана является технически легко осуществимым.

**[0072]** Также целесообразно снижение температуры смеси перед нанесением на охлаждаемую металлическую поверхность. Так, в одном варианте реализации смесь, подаваемую на охлаждаемую металлическую поверхность или поверхность охлаждаемого цилиндра, пропускают через зону смешивания и охлаждения для охлаждения смеси и достижения частичного растворения перед подачей смеси на охлаждаемую металлическую поверхность (например, металлическую пластину, обычно пластину из нержавеющей стали) или поверхность охлаждаемого цилиндра (например, из нержавеющей стали).

**[0073]** В одном варианте реализации растворение карбамата целлюлозы растворимой целлюлозной массы осуществляют при температурах, превышающих обычно применяемые к карбамату из хлопка (от -15 до -20°C).

**[0074]** Исходя из описанного выше, в способе непрерывного получения раствора карбамата целлюлозы стадию получения указанного раствора из указанной

смеси проводят на охлаждаемой металлической поверхности или поверхности охлаждаемого цилиндра, например, охлаждаемого вращающегося барабана. Например, смесь подают на охлаждаемую металлическую поверхность или поверхность охлаждаемого цилиндра, имеющую температуру примерно 0 градусов

5 Цельсия или -7 градусов Цельсия или ниже.

**[0075]** В одном варианте реализации карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией щелочного раствора, полученную таким образом предварительную суспензию смешивают со второй порцией щелочного раствора и полученную таким образом смесь подают на охлаждаемую металлическую поверхность или поверхность охлаждаемого цилиндра.

**[0076]** В одном варианте реализации предварительную суспензию охлаждают до температуры от 0 до -6 градусов Цельсия, например, от -1 до -6 градусов Цельсия или от -2 до -6 градусов Цельсия. В одном варианте реализации вторую порцию щелочного раствора охлаждают до температуры от -7 до -30 градусов Цельсия. В одном варианте реализации температура охлаждаемой металлической поверхности или поверхности охлаждаемого цилиндра составляет по меньшей мере примерно -15 градусов Цельсия, например, от -15 до примерно -20 градусов Цельсия или даже ниже, для снижения температуры смеси до целевой температуры в диапазоне от -15 до -20°C.

**[0077]** В одном варианте реализации смесь приводят в контакт с охлаждаемой металлической поверхностью или поверхностью охлаждаемой зоны цилиндра в течение периода времени от 1 мин до 10 часов, например, от 2 мин до 2 часов, в частности от 2 до 60 мин или от 4 до 30 мин.

**[0078]** Растворение при низкой температуре и/или в условиях переохлаждения позволяет получать раствор карбамата целлюлозы, качество которого подходит для процессов прядения. Карбамат целлюлозы можно растворять в консистенции с высоким содержанием целлюлозы с получением прядильного раствора карбамата целлюлозы с более низкой вязкостью по сравнению с математически и экспериментально ожидаемой при растворении обычным способом. Как правило, вязкость прядильного раствора карбамата целлюлозы с содержанием карбамата целлюлозы (DP 250 и DS 0,2%) 8,5%, содержанием NaOH 6,5% и содержанием ZnO 1,3%, извлеченного после растворения с последующим нагреванием до +20 градусов Цельсия с применением обычного способа, превышает 15 Па·с. Предпочтительно

технически подходящий прядильный раствор карбамата целлюлозы имеет вязкость менее 15 Па·с. Вязкость прядильного раствора карбамата целлюлозы согласно вариантам реализации предпочтительно составляет <15 Па·с. Вязкость прядильного раствора карбамата целлюлозы измеряют путем определения вязкости способом падающего шарика при 20 градусах Цельсия. Кроме того, в настоящем способе предложен прядильный раствор целлюлозы, который является стабильным в течение длительного времени даже при комнатной температуре.

**[0079]** Обычно температуру смеси поддерживают на целевом уровне в течение периода времени от 1 до 30 минут, например, от 3 до 15 минут.

10 **[0080]** Далее варианты реализации проиллюстрированы при помощи следующих примеров.

## ПРИМЕРЫ

15 **Пример 1. Непрерывное растворение карбамата целлюлозы путем одностадийного способа в условиях переохлаждения с применением карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка**

**[0081]** Полимер карбамата целлюлозы получали при помощи процесса карбамирования, проводимого, как описано в патентах Финляндии № 112869 и № 112795, в заявках на патент Финляндии № 20175376 и № 20195717 и в международной патентной заявке № PCT/FI2020/050560.

**[0082]** Смесь полимера карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора получали следующим образом: количество карбамата целлюлозы со степенью полимеризации (DP) DP 250 (определяемой как характеристическая вязкость согласно ISO 5351), соответствующее 850 г абсолютно сухого вещества, со степенью замещения (DS) 0,22 (определяемой как общее содержание азота согласно SFS 5505:1988) смешивали с 9150 г водного щелочного раствора, содержащего 650 г гидроксида натрия, 110 г оксида цинка и 8390 г воды, и перемешивали в течение 40 минут при комнатной температуре примерно 20 градусов Цельсия в гомогенизаторе при скорости перемешивания 700 об/мин.

**[0083]** В качестве реактора для растворения книдерного типа применяли двухшнековый экструдер модели Verstorff ZE 25x49,5. Его зона охлаждения и смешивания состояла из 12 последовательно соединенных ствольных блоков. Стенки цилиндров в каждом ствольном блоке охлаждали до желаемой температуры при помощи контура циркуляции этиленгликолевого хладагента с применением внешнего охлаждающего аппарата. Для непрерывного процесса растворения зону смешивания предварительно охлаждали до -20 градусов Цельсия. Двухшнековый экструдер оборудовали воронкой, смесь полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе подавали в предварительно охлажденную зону смешивания и температуру поддерживали при помощи внешнего охлаждающего аппарата. Скорость подачи устанавливали на уровне 3,9-4,0 кг/ч, регулируя скорость вращения шнеков до 16 об/мин, крутящий момент составлял 50-53%, и потребляемая мощность двигателя составляла 415 Вт.

**[0084]** Смесь полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе непрерывно подавали в систему в течение 140 мин и извлекали раствор карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе со скоростью 3,9-4,0 кг/ч. Время пребывания смеси в зоне смешивания составляло  $6 \pm 0,5$  мин. Температура извлекаемого раствора на выходе из зоны смешивания экструдера составляла от -15,3 до -17,5 градусов Цельсия. Извлекаемый раствор сразу нагревали до температуры +10 градусов Цельсия.

**[0085]** Отбирали образец извлекаемого раствора карбамата целлюлозы и охарактеризовывали следующим образом: содержание карбамата целлюлозы в извлекаемом растворе карбамата целлюлозы составляло 8,5%, содержание гидроксида натрия составляло 6,5%, содержание оксида цинка составляло 1,1%, вязкость по способу падающего шарика, измеренная при +20°C, составляла 8,7 Па·с, и коэффициент фильтруемости ( $K_R$ ), измеренный при +20°C, составлял 0,30.

**[0086]** Для мокрого прядения волокна из карбамата целлюлозы вторую часть раствора карбамата, соответствующего охарактеризованной композиции, фильтровали через 10-мкм фильтрующую среду и деаэрировали при +10 градусах Цельсия в течение 12 часов. Мокрое прядение отфильтрованного и деаэрированного прядильного раствора карбамата целлюлозы проводили с применением осадительной ванны, подготовленной для процесса производства карбамата целлюлозы и содержащей, например, сульфат натрия и свободную серную кислоту. Приложенное

напряжение вытяжки волокна между прядильными дисками при отборе образцов волокна составляло 68-71% в условиях растяжения в горячей ванне. Полученный титр нити составлял 1,3 дтекс. Разрывная нагрузка волокна, измеренная на образцах нитей, составляла >20 сН/текс (SFS-EN ISO 5079).

5

**Пример 2. Непрерывное растворение карбамата целлюлозы путем двухстадийного способа в условиях переохлаждения с применением карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка**

[0087] Полимер карбамата целлюлозы получали при помощи процесса карбамирования, проводимого, как описано в патентах Финляндии № 112869 и № 112795, в заявках на патент Финляндии № 20175376 и № 20195717 и в международной патентной заявке № PCT/FI2020/050560.

[0088] Предварительную суспензию, т.е. смесь полимера карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора, получали следующим образом: количество карбамата целлюлозы со степенью полимеризации (DP) DP 333 (определяемой как характеристическая вязкость согласно ISO 5351), соответствующее 3840 г абсолютно сухого вещества, со степенью замещения (DS) 0,24 (определяемой как общее содержание азота согласно SFS 5505:1988) смешивали с первой порцией 46076 г водного щелочного раствора, содержащей 1497 г гидроксида натрия, 508 г оксида цинка и 44071 г воды, в течение 30 минут в гомогенизаторе, снабженном охлаждающей рубашкой. Предварительную суспензию охлаждали, довели до температуры +0,6 градусов Цельсия и оставляли осторожно перемешиваться для предотвращения разделения фаз. Содержание карбамата целлюлозы в предварительной суспензии составляло 7,7 масс.%, содержание гидроксида натрия составляло 3,0 масс.%, и содержание оксида цинка составляло 1,0 масс.%. Отдельно готовили вторую порцию водного щелочного раствора и охлаждали до -16,3 градусов Цельсия. Указанный раствор содержал 3620 г гидроксида натрия, 324 г оксида цинка и 10141 г воды, таким образом содержание гидроксида натрия составляло 25,7 масс.%, а содержание оксида цинка составляло 2,30 масс.%.

[0089] В качестве реактора для растворения книдерного типа применяли книдер модели LIST Technology с 14-литровой камерой для растворения с охлаждающей рубашкой, двумя вращающимися в одном направлении валами с контролем

температуры и разгрузочным шнеком, позволяющим работать в непрерывном режиме. Этиленгликолевый хладагент охлаждали до -10 градусов Цельсия при помощи внешнего охлаждающего аппарата и пропускали через рубашку реактора для растворения и его валы. Карбамат целлюлозы, суспендированный в первой порции водного щелочного раствора, и вторую порцию водного щелочного раствора непрерывно по отдельности подавали с заданными скоростями в зону смешивания и охлаждения реактора для растворения при помощи двух отдельных перистальтических насосов. Скорость подачи предварительной суспензии устанавливали равной 22,62 кг/ч, а скорость подачи второй порции устанавливали равной 6,39 кг/ч.

**[0090]** Работа в непрерывном режиме включала следующие стадии: сначала книдер заполняли до желаемого уровня заполнения 80% в течение заданного времени пребывания 25 минут, а затем включали разгрузочный шнек и регулировали его скорость для поддержания уровня заполнения. Реакции давали стабилизироваться в течение времени, равного времени пребывания, при постоянной подаче и выгрузке, после чего начинали сбор раствора карбамата целлюлозы со скоростью 29,0 кг/ч. Скорость вращения валов составляла 20 об/мин. Сбор являлся возможным при условии стабильной подачи. Изменение одного или более параметров в промежутке между непрерывным процессом растворения требовало периода стабилизации, равного времени пребывания, для сбора репрезентативного продукта. Температура извлекаемого раствора на выходе из зоны смешивания реактора для растворения составляла -7,9 градусов Цельсия.

**[0091]** Отбирали образец извлекаемого раствора карбамата целлюлозы и охарактеризовывали следующим образом: содержание карбамата целлюлозы в извлекаемом растворе карбамата целлюлозы составляло 6,2%, содержание гидроксида натрия составляло 8,1%, содержание оксида цинка составляло 1,3%, вязкость по способу падающего шарика, измеренная при +20°C, составляла 3,3 Па·с, и коэффициент фильтруемости ( $K_R$ ), измеренный при +20°C, составлял 1,49.

**30 Пример 3. Растворение карбамата целлюлозы партиями путем двухстадийного способа в низкотемпературных условиях с применением карбамата целлюлозы, полученного из древесной растворимой целлюлозной массы (сосна:ель)**



**[0092]** Полимер карбамата целлюлозы получали при помощи процесса карбамирования, проводимого, как описано в патентах Финляндии № 112869 и № 112795 и в международной патентной заявке № PCT/FI2020/050560.

**[0093]** Предварительную суспензию, т.е. смесь полимера карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора, получали следующим образом: количество карбамата целлюлозы со степенью полимеризации (DP) DP 270 (определяемой как характеристическая вязкость согласно ISO 5351), соответствующее 29,3 кг абсолютно сухого вещества, со степенью замещения (DS) 0,17 (определяемой как общее содержание азота согласно SFS 5505:1988) смешивали с первой порцией 310,2 кг водного щелочного раствора, содержащей 10,3 кг гидроксида натрия, 1,92 кг оксида цинка и 300 кг воды, в 500-литровом резервуаре реактора для растворения периодического действия, оборудованном охлаждающей рубашкой и пропеллерными смесительными установками, установленными в две ступени. Таким образом, концентрация гидроксида натрия в предварительной суспензии составляла 3,0 масс.%, концентрация оксида цинка составляла 0,57 масс.%, и содержание карбамата целлюлозы составляло 8,6 масс.%. Этиленгликолевый хладагент охлаждали до -9 градусов Цельсия при помощи отдельного охлаждающего аппарата и пропускали через рубашку резервуара реактора для растворения. Водный щелочной раствор предварительно охлаждали до -2,9 градусов Цельсия перед смешиванием с полимером карбамата целлюлозы в резервуаре реактора для растворения, полученную предварительную суспензию доводили до температуры от -1 до -2 градусов Цельсия путем перемешивания при примерно 250 об/мин и оставляли осторожно перемешиваться для предотвращения разделения фаз.

**[0094]** Отдельного готовили вторую порцию водного щелочного раствора и охлаждали до -18 градусов Цельсия. Общее количество второй порции раствора составляло 108 кг, включая 25,7 кг гидроксида натрия, 3,9 кг оксида цинка и 78,4 кг воды, т.е. концентрация гидроксида натрия составляла 23,8 масс.%, и концентрация оксида цинка составляла 3,64 масс.%. Вторую порцию водного щелочного раствора вносили в резервуар реактора для растворения путем непрерывного перемешивания с предварительной суспензией при скорости перемешивания 375 об/мин. Температура получаемого раствора карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе в начале смешивания двух порций составляла -4,5 градусов Цельсия, при длительном перемешивании температура раствора повышалась до 0 градусов Цельсия.

Полученный раствор извлекали при температуре 0 градусов Цельсия. Целевого качества прядильного раствора целлюлозы достигали через 15 минут после добавления второй порции щелочного раствора.

5 [0095] Отбирали образец извлекаемого раствора карбамата целлюлозы и охарактеризовывали следующим образом: содержание карбамата целлюлозы в извлекаемом растворе карбамата целлюлозы составляло 6,5%, содержание гидроксида натрия составляло 8,0%, содержание оксида цинка составляло 1,3%, вязкость по способу падающего шарика, измеренная при +20°C, составляла 2,5 Па·с, и коэффициент фильтруемости ( $K_R$ ), измеренный при +20°C, составлял 3,4.

10 [0096] Для мокрого прядения волокна из карбамата целлюлозы раствор карбамата, соответствующий охарактеризованной композиции, фильтровали с применением двухстадийного процесса фильтрования с обратной промывкой с использованием 15-мкм фильтрующей среды на второй стадии фильтрования. Мокрое прядение отфильтрованного и деаэрированного прядильного раствора карбамата  
15 целлюлозы проводили с применением осадительной ванны, подготовленной для процесса производства карбамата целлюлозы и содержащей, например, сульфат натрия и свободную серную кислоту. Приложенное напряжение вытяжки волокна между прядильными дисками при отборе образцов волокна составляло 72-78% в условиях растяжения в горячей ванне. Полученный титр нити составлял 1,3 дтекс.  
20 Разрывная нагрузка волокна, измеренная на образцах нитей, составляла >20 сН/текс (SFS-EN ISO 5079).

**Пример 4. Растворение раствора карбамата целлюлозы партиями путем двухстадийного способа в условиях переохлаждения с применением карбамата  
25 целлюлозы, полученного из переработанного хлопка**

[0097] Полимер карбамата целлюлозы получали при помощи процесса карбамирования, проводимого, как описано в патентах Финляндии № 112869 и № 112795, в заявках на патент Финляндии № 20175376 и № 20195717 и в международной патентной заявке № PCT/FI2020/050560.

30 [0098] Предварительную суспензию, т.е. смесь полимера карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора, получали следующим образом: количество карбамата целлюлозы со степенью полимеризации (DP) DP 265 (определяемой как

характеристическая вязкость согласно ISO 5351), соответствующее 27 кг абсолютно сухого вещества, со степенью замещения (DS) 0,19 (определяемой как общее содержание азота согласно SFS 5505:1988) смешивали с первой порцией 285 кг водного щелочного раствора, содержащей 9,45 кг гидроксида натрия, 3,27 кг оксида цинка и 276 кг воды, в 500-литровом резервуаре реактора для растворения, оборудованном охлаждающей рубашкой и пропеллерными смесительными установками, установленными в две ступени. Таким образом, концентрация гидроксида натрия в предварительной суспензии составляла 3,0 масс.%, концентрация оксида цинка составляла 1,0 масс.%, и содержание карбамата целлюлозы составляло 8,7 масс.%. Этиленгликолевый хладагент охлаждали до -9 градусов Цельсия при помощи отдельного охлаждающего аппарата и пропускали через рубашку резервуара реактора для растворения. Водный щелочной раствор предварительно охлаждали до -2,5 градусов Цельсия перед смешиванием с полимером карбамата целлюлозы в резервуаре реактора для растворения, полученную предварительную суспензию доводили до температуры примерно -2 градуса Цельсия путем перемешивания в импульсном режиме при 375 об/мин в течение 10 секунд после выдерживания без перемешивания в течение 10-минутных периодов охлаждения.

**[0099]** Отдельно готовили вторую порцию водного щелочного раствора и охлаждали до -26,6 градусов Цельсия. Общее количество второй порции раствора составляло 135 кг, включая 26,4 кг гидроксида натрия, 2,6 кг оксида цинка и 106 кг воды, т.е. концентрация гидроксида натрия составляла 19,7 масс.%, и концентрация оксида цинка составляла 1,9 масс.%. Вторую порцию водного щелочного раствора вносили в резервуар реактора для растворения путем непрерывного перемешивания с предварительной суспензией при скорости перемешивания 375 об/мин. Полученный раствор извлекали при температуре -7,5 градусов Цельсия. Целевого качества прядильного раствора целлюлозы достигали через 15 минут после добавления второй порции щелочного раствора.

**[00100]** Отбирали образец извлекаемого раствора карбамата целлюлозы и охарактеризовывали следующим образом: содержание карбамата целлюлозы в извлекаемом растворе карбамата целлюлозы составляло 6,0%, содержание гидроксида натрия составляло 8,0%, содержание оксида цинка составляло 1,3%, вязкость по способу падающего шарика, измеренная при +20°C, составляла 1,9 Па·с, и коэффициент фильтруемости ( $K_R$ ), измеренный при +20°C, составлял 2,3.

[00101] Для мокрого прядения волокна из карбамата целлюлозы раствор карбамата, соответствующий охарактеризованной композиции, фильтровали с применением двухстадийного процесса фильтрования с обратной промывкой с использованием 15-мкм фильтрующей среды на второй стадии фильтрования. Мокрое прядение отфильтрованного и деаэрированного прядильного раствора карбамата целлюлозы проводили с применением осадительной ванны, подготовленной для процесса производства карбамата целлюлозы и содержащей, например, сульфат натрия и свободную серную кислоту. Приложенное напряжение вытяжки волокна между прядильными дисками при отборе образцов волокна составляло 80-88% в условиях растяжения в горячей ванне. Полученный титр нити составлял 1,3 дтекс. Разрывная нагрузка волокна, измеренная на образцах нитей, составляла >20 сН/текс (SFS-EN ISO 5079).

**Пример 5. Влияние температуры растворения и концентрации гидроксида натрия на растворение карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка**

[00102] На фигуре 3 представлено влияние температуры растворения и концентрации гидроксида натрия на растворение карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка. Фигура состоит из 27 микрофотографий, организованных в виде матрицы из четырех столбцов и семи строк. В первом столбце представлены микрофотографии образцов при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$ , в следующих трех столбцах представлены образцы при  $-5^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  и  $5^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Строки организованы таким образом, что образцы первой строки содержат 3,92 масс.% NaOH, а следующие шесть строк, сверху вниз, содержат 4,81 масс.%, 5,66 масс.%, 6,48 масс.%, 7,27 масс.%, 8,04 масс.% и 8,77 масс.%, соответственно. Как видно, чем ниже применяемая температура растворения, тем ниже содержание гидроксида натрия, необходимое для растворения полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе. Также как можно видеть, растворы карбамата целлюлозы с содержанием гидроксида натрия, равным или превышающим 8,04%, извлеченные при температуре, равной или ниже  $-5$  градусов Цельсия и выше  $-10$  градусов Цельсия, содержат нерастворенные фрагменты на основе карбамата целлюлозы.

**Пример 6. Стабильность предварительной суспензии в двухстадийном процессе растворения**

[00103] На фигуре 4 представлена стабильность предварительной суспензии в двухстадийном процессе растворения. На фигуре представлены микрофотографии образцов карбамата целлюлозы при четырех различных температурах, а именно -5°C, -6°C, -7°C и -8°C. Карбамат целлюлозы суспендировали в водном щелочном растворе с получением композиции, содержащей 3 масс.% гидроксида натрия, 1,0 масс.% оксида цинка и 6 масс.% карбамата целлюлозы. Как видно из микрофотографий на фигуре 4, волокнистая структура карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка, оставалась нерастворенной при температуре вплоть до -6 градусов Цельсия, при температуре ниже или равной -7 градусов Цельсия наблюдали небольшое растворение полимера карбамата целлюлозы, а при температуре ниже -8 градусов Цельсия предварительная суспензия замерзала.

15 **Пример 7. Стабильность суспензии полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе**

[00104] На фигуре 5 представлена стабильность суспензий полимера карбамата целлюлозы. Образцы готовили при помощи одностадийного процесса растворения с получением конечной химической композиции для процесса растворения. Для каждого из образцов получали реометрические кривые сдвигового течения для смеси, содержащей 8,5 масс.% карбамата целлюлозы в водном растворе с 6,5 масс.% гидроксида натрия и 1,1 масс.% оксида цинка, в зависимости от температуры (сдвиговое течение измеряли при +20, +15, +10, +5, 0 и -5 градусах Цельсия). Как можно видеть, вязкости, измеренные как при повышении (повыш.), так и при снижении (сниж.) скорости сдвига, оставались постоянными при температурах, равных или превышающих +5 градусов Цельсия. При температуре равной или ниже 0 градусов Цельсия раствор начинал сопротивляться перемешиванию, и одновременно наблюдали повышение вязкости.

30 **Пример 8. Микрофотографии растворов карбамата целлюлозы**

[00105] Микрофотографии извлеченных растворов карбамата целлюлозы, полученные в режиме фазового контраста, представлены на фигурах 6А-6С.

Микрофотографии отражают коэффициенты  $K_R$ , измеренные для извлеченного раствора карбамата целлюлозы, как описано в примерах 1-4.

[00106] На фигуре 4А представлен раствор карбамата целлюлозы с очень хорошей растворимостью полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном 5 растворе. На фигуре 4В представлен раствор карбамата целлюлозы с хорошей растворимостью полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе. На фигуре 4С представлен раствор карбамата целлюлозы с недостаточной растворимостью полимера карбамата целлюлозы в водном щелочном растворе.

[00107] Значение  $K_W$  и коэффициент  $K_R$  ( $K_R$  соответствует значению  $K_W$  с 10 поправкой на вязкость) характеризуют фильтруемость растворов карбамата целлюлозы. Чем ниже значение, тем меньше количество нереакционноспособных частиц с размером закупоривания фильтра ( $>10$  мкм), обнаруживаемых в извлеченном растворе карбамата целлюлозы.

[00108] Раствор карбамата целлюлозы, полученный, как описано в примере 1 15 (непрерывное растворение карбамата целлюлозы путем одностадийного способа в условиях переохладения с применением карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка), с измеренным коэффициентом  $K_R$  0,30 соответствует визуально четкому изображению, представленному на фигуре 4А.

[00109] Раствор карбамата целлюлозы, извлеченный, как описано в примерах 2- 20 4, являющихся следующими: пример 2: непрерывное растворение карбамата целлюлозы путем двухстадийного способа в условиях переохладения с применением карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка; пример 3: растворение карбамата целлюлозы партиями путем двухстадийного способа в низкотемпературных условиях с применением карбамата целлюлозы, 25 полученного из древесной растворимой целлюлозной массы (сосна:ель); и пример 4: растворение раствора карбамата целлюлозы партиями путем двухстадийного способа в условиях переохладения с применением карбамата целлюлозы, полученного из переработанного хлопка. В указанных примерах измеренные коэффициенты  $K_R$  составляли 1,49-3,4, что соответствует визуально четкому изображению, 30 представленному на фигуре 4В.

#### **Пример 9. Непрерывное растворение производного целлюлозы**

[00110] В следующих испытаниях применяли карбамат целлюлозы (порошок) с DP 245 и DS 0,20, полученный из целлюлозы из текстильного волокна на основе 100% хлопка.

5 **Получение суспензии ССА-цинката в одну стадию:**

[00111] а) Порошок ССА суспендировали в растворе цинката натрия при помощи одностадийного процесса с получением суспензии с содержанием ССА 8,5 масс.%, содержанием NaOH 6,5 масс.%, содержанием ZnO 1,3 масс.%. карбаматно-цинкатную суспензию с температурой +15 градусов Цельсия сразу охлаждали на металлической поверхности, которую предварительно охлаждали до температуры -20 градусов Цельсия перед нанесением суспензии на металлическую поверхность. Время контакта с металлической поверхностью составляло 20 сек, за это время температура суспензии достигала температуры металлической поверхности, перед нагреванием образовавшегося прядильного раствора ССА до +15 градусов Цельсия для микроскопического исследования (как видно на изображении на фигуре 7А, растворение ССА не являлось завершённым).

[00112] б) Порошок ССА суспендировали в растворе цинката натрия при помощи одностадийного процесса с получением суспензии с содержанием ССА 8,5 масс.%, содержанием NaOH 6,5 масс.%, содержанием ZnO 1,3 масс.%. суспензию предварительно охлаждали до температуры -5,5 градусов Цельсия перед нанесением предварительно охлажденной суспензии на стальную поверхность, которую предварительно охлаждали до температуры -20 градусов Цельсия. Время контакта со стальной поверхностью составляло 20 сек, за это время температура суспензии достигала температуры стальной поверхности, перед нагреванием образовавшегося прядильного раствора ССА до +15 градусов Цельсия для микроскопического исследования (как видно на изображении на фигуре 7В, растворение ССА являлось более полным по сравнению с суспензией с исходной температурой +15°C).

[00113] в) Порошок ССА суспендировали в растворе цинката натрия при помощи одностадийного процесса с получением суспензии с содержанием ССА 8,5 масс.%, содержанием NaOH 6,5 масс.% и содержанием ZnO 1,3 масс.%. суспензию предварительно охлаждали до температуры -5,5 градусов Цельсия перед нанесением предварительно охлажденной суспензии на стальную поверхность, которую

предварительно охлаждали до температуры -20 градусов Цельсия. Время контакта с поверхностью составляло 20 сек, за это время температура суспензии достигала температуры стальной поверхности, после чего охлажденную смесь сразу удаляли с контактируемой поверхности и поддерживали температуру на уровне -20 градусов Цельсия в течение 5 мин перед нагреванием образовавшегося прядильного раствора ССА до +15 градусов Цельсия для микроскопического исследования (как видно на изображении на фигуре 7С, растворение ССА являлось более полным по сравнению с испытанием b со временем контакта 20 сек при -20 градусах Цельсия).

10 **Получение суспензии ССА-цинката в две стадии:**

[00114] d) Готовили предварительную суспензию с содержанием ССА 10,8 масс.%, содержанием NaOH 3,5 масс.% и содержанием ZnO 1,2 масс.% и предварительно охлаждали до -0,5 градусов Цельсия, добавляли вторую порцию раствора цинката (предварительно охлажденного до +5 градусов Цельсия) путем смешивания с получением конечной целевой композиции (8,5 масс.% ССА, 6,5 масс.% NaOH и 1,3 масс.% ZnO). Температура смеси, содержащей конечную целевую композицию, перед нанесением на стальную поверхность, предварительно охлажденную до -20 градусов Цельсия, составляла +1 градус Цельсия. Изображение на фигуре 7D иллюстрирует степень растворения в смеси до приведения в контакт с поверхностью (как видно на изображении, растворение не являлось завершенным).

[00115] Изображение на фигуре 7E иллюстрирует степень растворения прядильного раствора ССА после времени контакта с поверхностью 20 сек при температуре -20 градусов Цельсия (как видно на изображении, растворение завершалось с улучшенной прозрачностью по сравнению с одностадийным процессом). За время контакта температура суспензии достигала температуры стальной поверхности.

[00116] Изображение на фигуре 7F иллюстрирует степень растворения прядильного раствора ССА после времени контакта с поверхностью 20 сек при температуре -20 градусов Цельсия и последующего выдерживания при -20 градусах Цельсия в течение 5 минут после контакта с поверхностью (как видно на фигуре 7F, визуальная прозрачность прядильного раствора ССА при дальнейшем выдерживании в течение 5 мин при -20 градусах Цельсия существенно не повышалась).



**[00117]** Следует понимать, что описанные варианты реализации настоящего изобретения не ограничиваются конкретными структурами, стадиями процесса или материалами, описанными в настоящем документе, и охватывают их эквиваленты, понятные специалистам в соответствующих областях техники. Также следует  
5 понимать, что применяемую в настоящем документе терминологию используют только с целью описания конкретных вариантов реализации, и она не предназначена для ограничения.

**[00118]** Ссылка в настоящем описании на один вариант реализации или на вариант реализации означает, что конкретный признак, структура или  
10 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” в различных местах настоящего описания не обязательно все относятся к одному и тому же варианту реализации. Там, где приведена ссылка на числовое значение с применением такого  
15 термина, как, например, примерно или по существу, также описано точное числовое значение.

**[00119]** При указании в настоящем документе множество элементов, структурных элементов, композиционных элементов и/или материалов можно представлять в общем списке для удобства. Тем не менее, указанные списки следует  
20 рассматривать так, будто каждый элемент списка индивидуально указан, как отдельный и уникальный член. Таким образом, ни один отдельный член такого списка не следует рассматривать, как эквивалентный де-факто любому другому члену того же списка, исключительно на основании их представления в общей группе без указаний на обратное. Кроме того, в настоящем описании различные варианты  
25 реализации и примеры настоящего изобретения могут упоминаться вместе с альтернативами для их различных компонентов. Понятно, что такие варианты реализации, примеры и альтернативы не следует рассматривать, как эквиваленты друг друга де-факто, а следует рассматривать, как отдельные и автономные представления настоящего изобретения.

30 **[00120]** Кроме того, описанные признаки, структуры или характеристики можно объединять любым подходящим образом в одном или более вариантах реализации. В приведенном ниже описании представлены многочисленные конкретные детали, такие как примеры длины, ширины, формы и т.д., для обеспечения полного

понимания вариантов реализации настоящего изобретения. Тем не менее, специалисту в соответствующей области техники понятно, что настоящее изобретение можно реализовывать на практике без одной или более конкретных деталей или с применением других способов, компонентов, материалов и т.д. В других случаях хорошо известные структуры, материалы или операции не представлены и не описаны подробно, чтобы не затруднять понимание аспектов настоящего изобретения.

**[00121]** Хотя приведенные выше примеры иллюстрируют принципы настоящего изобретения в одном или более конкретных приложениях, специалистам в данной области техники очевидно, что можно осуществлять многочисленные модификации формы, применения и деталей реализации без применения изобретательских способностей и без отхода от принципов и концепций настоящего изобретения. Соответственно, не предполагают, что настоящее изобретение ограничено, за исключением пунктов формулы изобретения, представленных ниже.

**[00122]** Глаголы “включать” и “содержать” применяют в настоящем документе, как открытые ограничения, которые не исключают и не требуют наличия неуказанных отличительных признаков. Отличительные признаки, перечисленные в зависимых пунктах формулы изобретения, можно свободно комбинировать друг с другом, если явно не указано иное. Кроме того, следует понимать, что применение форм единственного числа в настоящем документе не исключает форм множественного числа.

**[00123]** Далее описаны некоторые дополнительные варианты реализации:

1. Способ растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии:

- обеспечения карбамата целлюлозы путем карбамирования хлопкового сырья;
- смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси;
- получения раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе; и
- извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы,

при этом указанную стадию получения раствора проводят при температуре  $-7^{\circ}\text{C}$  или ниже.

2. Способ согласно варианту реализации 1, отличающийся тем, что указанное хлопковое сырье включает первичный хлопок, переработанный хлопок, хлопкосодержащие текстильные материалы, хлопкосодержащие текстильные отходы  
5 или их комбинации.

3. Способ согласно варианту реализации 1 или 2, отличающийся тем, что указанное хлопковое сырье содержит вплоть до 50 масс.%, предпочтительно 40 масс.% или меньше нехлопкового целлюлозного материала, такого как материал, полученный из  
10 древесных волокон, например, в виде древесной растворимой целлюлозной массы, и/или материал, полученный из недревесных волокон, такой как растворимая целлюлозная масса на основе соломы.

4. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации,  
15 отличающийся тем, что указанную стадию получения раствора проводят при температуре ниже  $-7^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно при  $-8^{\circ}\text{C}$  или ниже.

5. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанную стадию получения раствора целлюлозы проводят  
20 в зоне смешивания, при этом зона смешивания работает в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме.

6. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы смешивают с первой порцией  
25 щелочного раствора с получением предварительной суспензии и полученную таким образом предварительную суспензию подают в зону смешивания, а вторую часть щелочного раствора отдельно подают в зону смешивания.

7. Способ согласно варианту реализации 6, отличающийся тем, что указанную  
30 предварительную суспензию охлаждают до температуры от 0 до  $-6^{\circ}\text{C}$ , например, от -1 до  $-6^{\circ}\text{C}$  или от -2 до  $-6^{\circ}\text{C}$ .

8. Способ согласно варианту реализации 6 или 7, отличающийся тем, что указанную вторую порцию щелочного раствора охлаждают до температуры от  $-7$  до  $-30^{\circ}\text{C}$ .

9. Способ согласно любому из вариантов реализации 6-8, отличающийся тем, что указанная предварительная суспензия имеет концентрацию щелочи, такой как NaOH, от 2 до 6 масс.%, и/или указанная вторая порция имеет концентрацию щелочи, такой как NaOH, от 10 до 30 масс.%.

10. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанный обеспеченный карбамат целлюлозы имеет степень полимеризации (DP) примерно DP 200 или выше, в частности от DP 250 до DP 400.

11. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанная смесь карбамата целлюлозы имеет содержание карбамата целлюлозы от 6 до 10 масс.%, например, содержание карбамата целлюлозы от 6 до 8% или содержание карбамата целлюлозы от 8 до 10%.

12. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанный водный щелочной раствор содержит от 5 до 10 масс.% NaOH, например, указанный водный щелочной раствор содержит от 7 до 10% NaOH, или указанный водный щелочной раствор содержит от 5 до 7% NaOH.

13. Способ согласно любому из предшествующих вариантов реализации, отличающийся тем, что указанная смесь имеет отношение карбамата целлюлозы к NaOH 6-10 масс.% к 5-10 масс.%, предпочтительно 6-8% к 7-10%, например, в частности при непрерывном режиме, 8-10% к 5-7%.

14. Способ растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии:

- обеспечения карбамата целлюлозы;
- смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси;
- получения раствора карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе; и
- извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы,

при этом

- указанную стадию получения раствора проводят при температуре 10°C или ниже, и
  - указанный карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией щелочного раствора с получением предварительной суспензии и указанную
- 5 полученную таким образом предварительную суспензию подают в зону смешивания, и вторую порцию щелочного раствора отдельно подают в зону смешивания, при этом указанную предварительную суспензию выдерживают в зоне смешивания при температуре от -1 до -6°C перед подачей указанной второй порции в зону смешивания.
- 10
15. Способ согласно варианту реализации 14, отличающийся тем, что указанная вторая порция, подаваемая в зону смешивания, имеет температуру от -7 до -30°C.
16. Способ согласно варианту реализации 14 или 15, отличающийся тем, что
- 15 указанная предварительная суспензия имеет концентрацию NaOH от 2 до 6% в расчете на массу предварительной суспензии, и/или указанная вторая порция имеет концентрацию NaOH от 10 до 30% в расчете на массу второй порции.
17. Способ согласно любому из вариантов реализации 14-16, отличающийся тем, что
- 20 указанная смесь имеет отношение карбамата целлюлозы к NaOH 6-10 масс.% к 5-10 масс.%, например, 6-8% к 7-10%, например, в частности при непрерывном режиме, 8-10% к 5-7%.
18. Способ согласно любому из вариантов реализации 14-17, отличающийся тем, что
- 25 указанное растворение проводят при температуре от примерно -15 до примерно -20°C.
19. Способ согласно любому из вариантов реализации 1-18, включающий стадии:
- обеспечения карбамата целлюлозы;
  - смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с
- 30 получением смеси;
- пропускания указанной смеси через зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения книдерного типа с получением раствора указанного карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе; и

- извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы.

### СПИСОК ССЫЛОЧНЫХ ПОЗИЦИЙ

Ссылочные позиции	
10	Разбиватель целлюлозы
20	Резервуар для хранения
30	Насос
40	Реактор для растворения
100	Карбамат целлюлозы
200	Водный щелочной раствор (общее количество)
300	Смесь щелочи и карбамата целлюлозы
330	Смесь водного щелочного раствора (общее количество) и карбамата целлюлозы
400	Карбамат целлюлозы в водном щелочном растворе
2000	Первая порция водного щелочного раствора
2200	Вторая порция водного щелочного раствора
3000	Предварительная суспензия карбамата целлюлозы и водного щелочного раствора

5

### ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

**[00124]** По меньшей мере некоторые варианты реализации настоящего изобретения находят промышленное применение для регенерации производных целлюлозного волокна для использования, в частности, в текстильной промышленности и промышленности нетканых материалов или в целлюлозно-бумажной промышленности.

10

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ непрерывного растворения карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе с получением раствора, включающий стадии:
- 5       – обеспечения карбамата целлюлозы;
  - смешивания карбамата целлюлозы с водным щелочным раствором с получением смеси;
  - получения из указанной смеси раствора указанного карбамата целлюлозы в водной щелочной фазе; и
  - 10       – извлечения водной фазы, содержащей карбамат целлюлозы,
- при этом указанную стадию получения раствора проводят при температуре 10 градусов Цельсия или ниже.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанную смесь пропускают через зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения книдерного типа, при этом реактор для растворения книдерного типа также предпочтительно представляет собой зону охлаждения.
3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что указанную смесь, образованную карбаматом целлюлозы в водном щелочном растворе, подвергают перемешиванию в зоне смешивания реактора для растворения книдерного типа при скорости мешалки 10-500 об/мин, предпочтительно менее 250 об/мин, более предпочтительно менее 100 об/мин, более предпочтительно менее 50 об/мин.
- 25 4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанную смесь, образованную карбаматом целлюлозы в водном щелочном растворе, подвергают охлаждению в зоне смешивания реактора для растворения книдерного типа.
- 30 5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы сначала смешивают с щелочным раствором, и полученную таким образом смесь подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме реактора для растворения книдерного типа.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией щелочного раствора, и полученную таким образом предварительную суспензию подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме смесительного книдера, и вторую порцию щелочного раствора подают в зону смешивания работающего в непрерывном режиме смесительного книдера.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что указанную предварительную суспензию смешивают со второй порцией щелочного раствора в гомогенизаторе перед подачей полученной таким образом смеси в книдер.

8. Способ по п. 6 или 7, отличающийся тем, что указанную предварительную суспензию охлаждают до температуры от 0 до -6 градусов Цельсия, например, от -1 до -6 градусов Цельсия или от -2 до -6 градусов Цельсия.

9. Способ по любому из пп. 6-8, отличающийся тем, что указанную вторую порцию щелочного раствора охлаждают до температуры от -7 до -30 градусов Цельсия.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанная температура смеси в зоне смешивания составляет примерно 0 градусов Цельсия.

11. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что указанная температура смеси в зоне смешивания составляет -7 градусов Цельсия или ниже.

12. Способ по любому из пп. 1-8 или 11, отличающийся тем, что указанная температура смеси в зоне смешивания составляет от примерно -15 до примерно -20 градусов Цельсия.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что предварительное охлаждение осуществляют в первом книдере, в результате чего может быть достигнуто частичное растворение, после чего указанную смесь переносят во второй книдер, в котором материал растворяют, как правило, полностью или по существу полностью.



14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что указанную стадию получения указанного раствора из указанной смеси проводят на охлаждаемой металлической поверхности или охлаждаемом цилиндре, например, охлаждаемом вращающемся барабане.

5

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что указанную смесь, подаваемую на охлаждаемую металлическую поверхность или охлаждаемый цилиндр, пропускают через зону смешивания и охлаждения для охлаждения смеси и достижения частичного растворения перед подачей смеси на охлаждаемую металлическую поверхность или охлаждаемый цилиндр, например, охлаждаемый вращающийся барабан.

10

16. Способ по п. 14 или 15, отличающийся тем, что указанную смесь подают на охлаждаемую металлическую поверхность или поверхность охлаждаемого цилиндра, имеющую температуру примерно 0 градусов Цельсия или -7 градусов Цельсия или ниже, для снижения температуры указанной смеси до температуры в диапазоне от 0 до -7 градусов Цельсия.

15

17. Способ по любому из пп. 14-16, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы сначала смешивают с первой порцией щелочного раствора, и полученную таким образом предварительную суспензию смешивают со второй порцией щелочного раствора и полученную таким образом смесь подают на охлаждаемую металлическую поверхность или поверхность охлаждаемого цилиндра.

20

18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что указанную предварительную суспензию охлаждают до температуры от 0 до -6 градусов Цельсия, например, от -1 до -6 градусов Цельсия или от -2 до -6 градусов Цельсия.

25

19. Способ по п. 17 или 18, отличающийся тем, что указанную вторую порцию щелочного раствора охлаждают до температуры от -7 до -30 градусов Цельсия.

30

20. Способ по любому из пп. 14-19, отличающийся тем, что указанная температура охлаждаемой металлической поверхности или поверхности охлаждаемого цилиндра составляет менее примерно 5 градусов Цельсия, в частности указанная температура составляет от примерно -15 до примерно -20 градусов Цельсия, так что температуру

смеси доводят до температуры в диапазоне от примерно -15 до примерно -20 градусов Цельсия.

21. Способ по любому из пп. 14-20, отличающийся тем, что указанную смесь приводят в контакт с охлаждаемой металлической поверхностью или поверхностью охлаждаемой зоны цилиндра в течение периода времени от 2 секунд до 120 секунд, например, от 2 секунд до 60 секунд, в частности от 2 до 30 секунд или от 2 до 20 секунд.
22. Способ по любому из пп. 14-21, отличающийся тем, что указанную температуру смеси поддерживают на целевом уровне в течение периода времени от 1 минуты до 30 минут, например, от 3 до 15 минут.
23. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы получают из растворимой целлюлозной массы, полученной из целлюлозных волокон, отличных от натуральных растительных волокон.
24. Способ по любому из пп. 1-22, отличающийся тем, что указанный карбамат целлюлозы получают из растворимой целлюлозной массы, содержащей натуральные растительные волокна.
25. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный обеспеченный карбамат целлюлозы имеет степень полимеризации (DP) примерно DP 200 или выше, в частности от DP 220 до DP 400.
26. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанная смесь карбамата целлюлозы имеет содержание карбамата целлюлозы от 6 до 10 масс.%, например, содержание карбамата целлюлозы составляет от 6 до 8%, или содержание карбамата целлюлозы составляет от 8 до 10%.
27. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный водный щелочной раствор содержит от 5 до 10 масс.% NaOH, например,

водный щелочной раствор содержит от 7 до 10% NaOH, или водный щелочной раствор содержит от 5 до 7% NaOH.

28. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что  
5 указанная смесь имеет отношение карбамата целлюлозы к NaOH 6-10 масс.% к 5-10 масс.%, например, 6-8% к 7-10% или 8-10% к 5-7%.

29. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что  
10 указанное время пребывания смеси в зоне смешивания смесительного книдера адаптировано к температуре смеси в зоне смешивания, в частности указанное время пребывания составляет примерно от 1 мин до 10 часов, например, от 2 мин до 2 часов, в частности от 2 до 60 мин или от 4 до 30 мин.

30. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что  
15 указанную температуру смеси поддерживают на целевом уровне в течение от 1 до 60 минут, например, от 5 до 30 минут.

31. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий дополнительную  
20 стадию добавления оксида цинка к смеси.

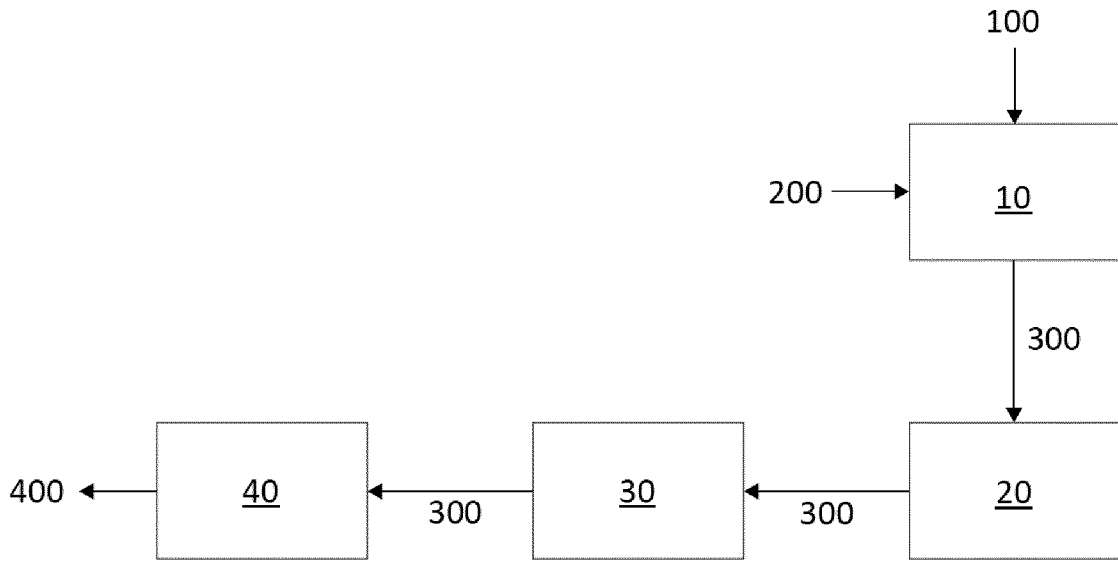
32. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что  
указанная смесь раствора карбамата целлюлозы имеет содержание оксида цинка 0,1-1,5 масс.%.

25 33. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанная смесь карбамата целлюлозы имеет отношение карбамата целлюлозы к ZnO 6-10% к 0,1-1,5%.

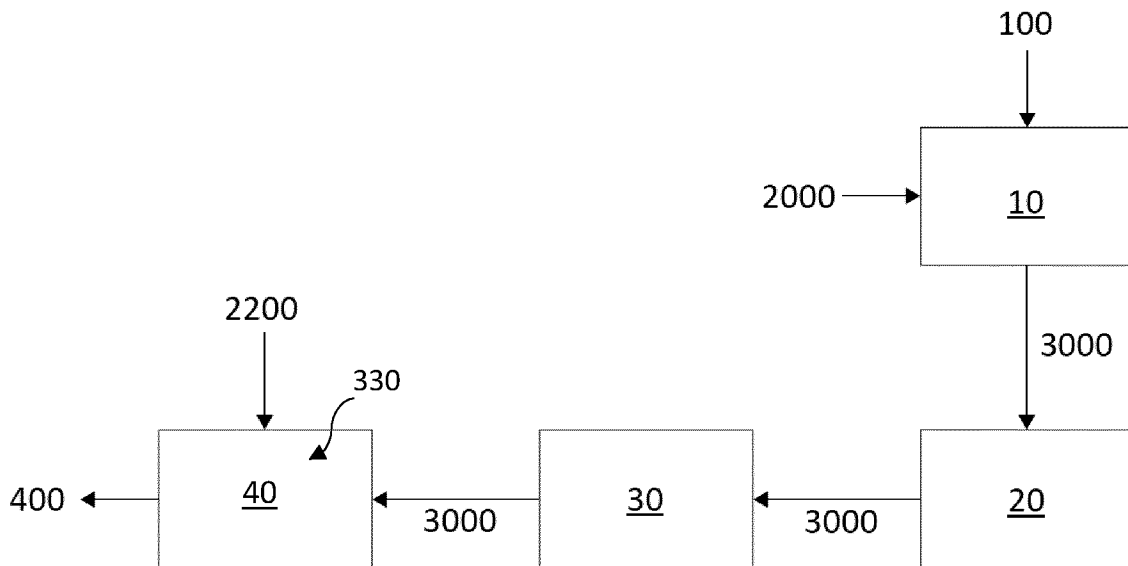
34. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что  
30 указанный карбамат целлюлозы получают по способу, включающему стадии:

- обеспечения целлюлозной массы;
- добавления к указанной целлюлозной массе водного раствора мочевины и необязательно перекиси водорода с обеспечением смеси;

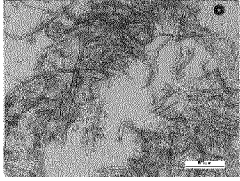
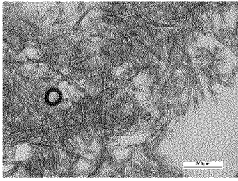
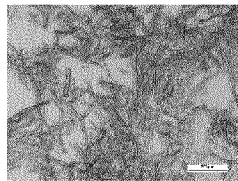
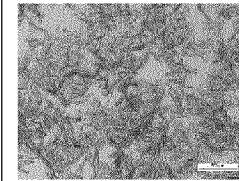
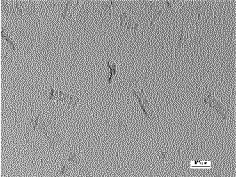
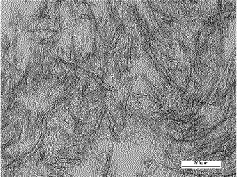
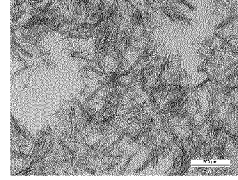
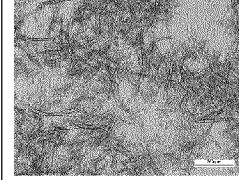
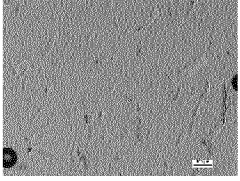
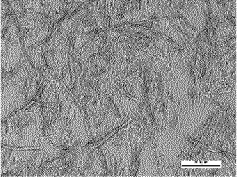
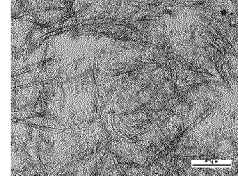
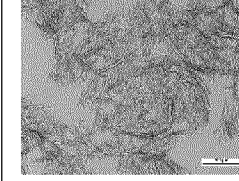
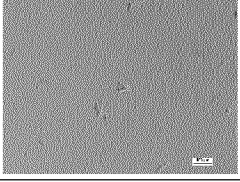
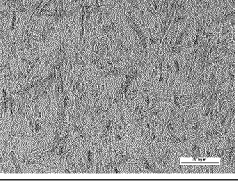
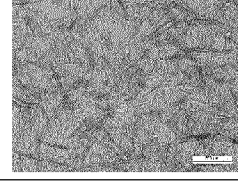
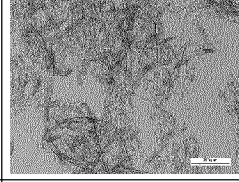
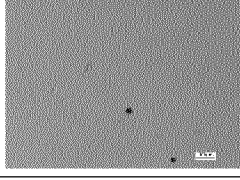
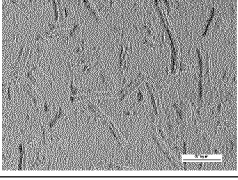
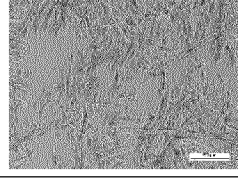
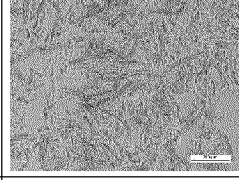
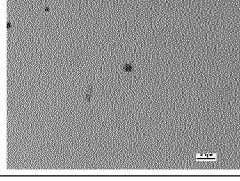
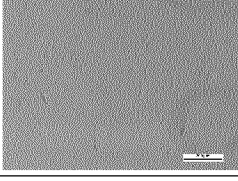
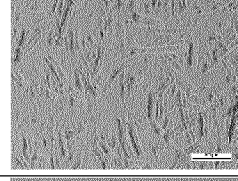
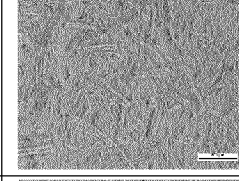

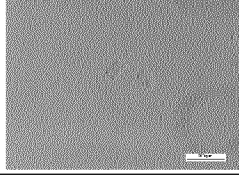
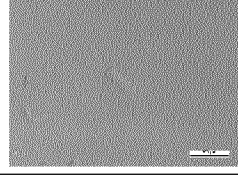
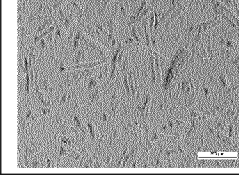
- механической обработки указанной смеси с обеспечением однородной композиции;
- нагревания указанной композиции до температуры в диапазоне от 120 до 155 градусов Цельсия, как правило, 135 градусов Цельсия, при перемешивании в течение периода времени в диапазоне от 2 до 4 часов с получением карбамата целлюлозы;
- извлечения указанного карбамата целлюлозы, и необязательно
- промывания карбамата целлюлозы водой и высушивания в сушилке при температуре менее или равной 155 градусов Цельсия, предпочтительно 135 градусов Цельсия или менее, более предпочтительно 133 градуса Цельсия или менее.



Фиг. 1



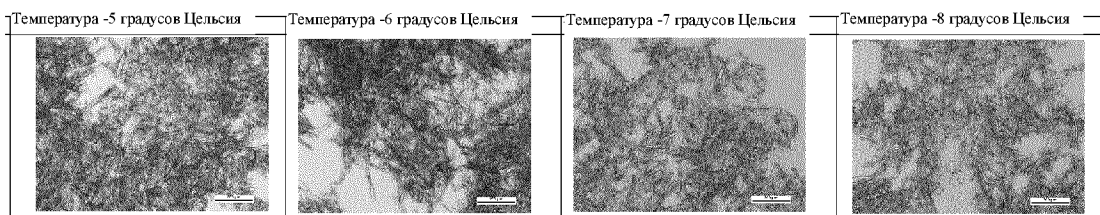
Фиг. 2

Химическая композиция	Температура -10 градусов Цельсия	Температура -5 градусов Цельсия	Температура 0 градусов Цельсия	Температура +5 градусов Цельсия
NaOH: 3,92 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 4,81 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 5,66 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 6,48 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 7,27 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 8,04 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				
NaOH: 8,77 масс. % ZnO: 1,02 масс. % Карбамат целлюлозы: 6 масс. %				

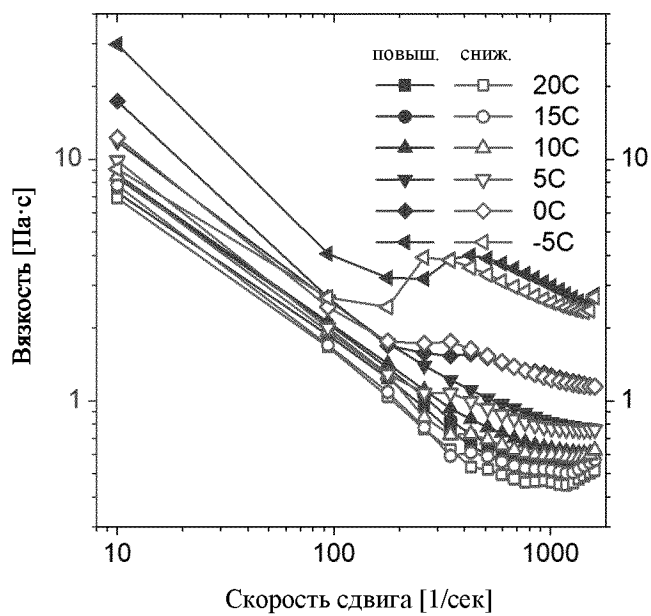
Фиг. 3

Композиция  
предварительной  
суспензии

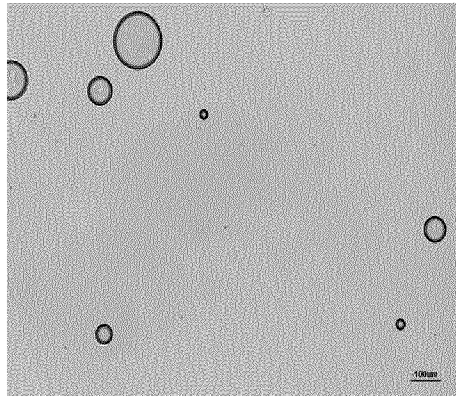
NaOH: 3 масс. %  
ZnO: 1,02 масс. %  
Карбамат целлюлозы:  
6 масс. %



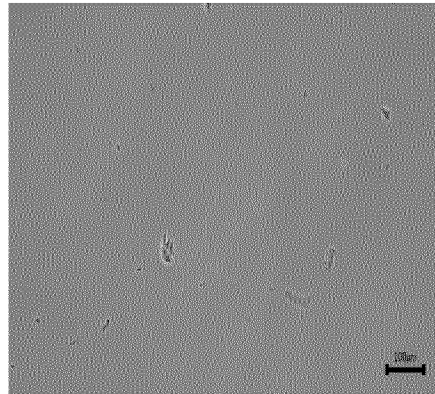
Фиг. 4



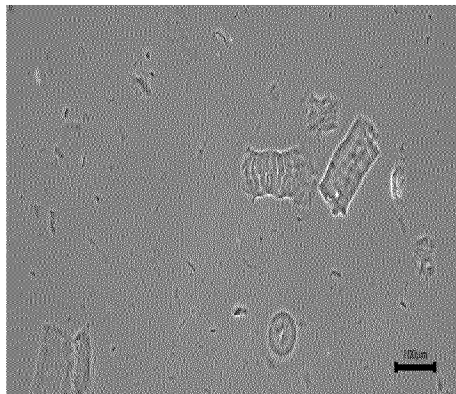
Фиг. 5



Фиг. 6А

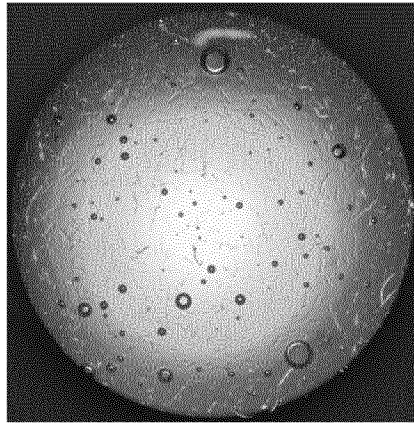


Фиг. 6В

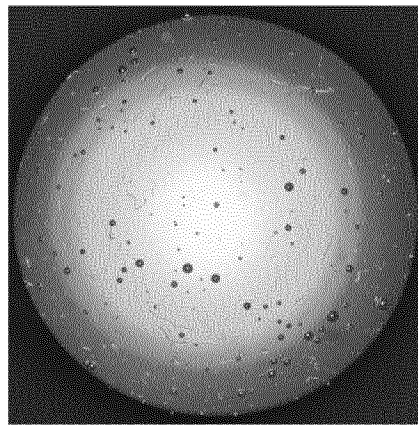


Фиг. 6С

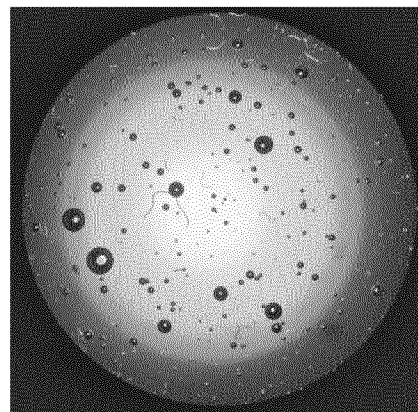




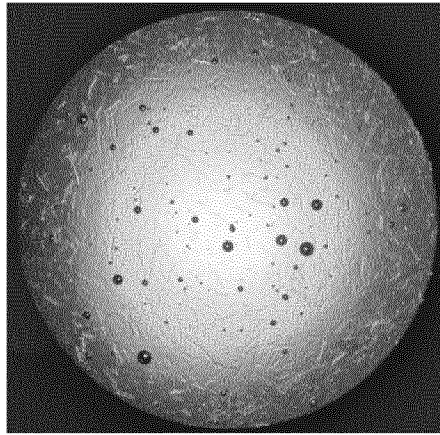
Фиг. 7А



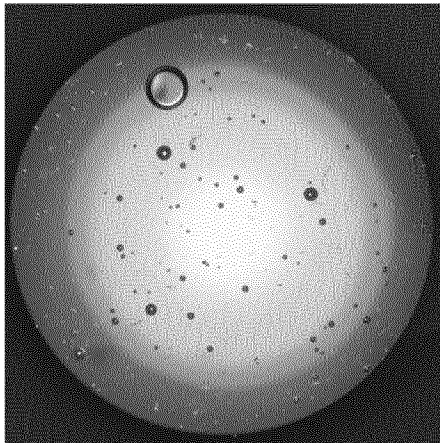
Фиг. 7В



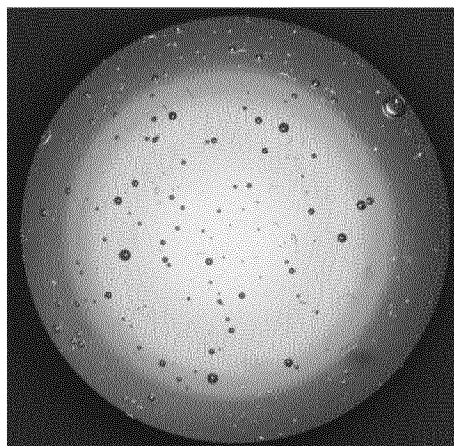
Фиг. 7С



Фиг. 7D



Фиг. 7E



Фиг. 7F