



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 113 441** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 08 B 5/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97117273/04, 29.10.1997

(46) Дата публикации: 20.06.1998

(56) Ссылки: DE, 1287489, А, 1969. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Производство нитроцеллюлозы и регенерация кислот, т. 1, Казань, 1995, с. 77-89. Забелин Л.В. и др. Хлопковая целлюлоза. - М.: ЦНИИТИ, 1976, с.199-261.

(71) Заявитель:

Закрытое акционерное общество Корпорация "Авис Уголь"

(72) Изобретатель: Горохов Н.П.,

Дорофеев П.В., Волков Ю.Д., Яруллин Р.Н., Мелентьев А.М., Смирнов В.Ю., Супырев А.В., Заболотный А.В., Субботин Б.К.

(73) Патентообладатель:

Закрытое акционерное общество Корпорация "Авис Уголь"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКОВОГО ЛИНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения нитроцеллюлозы. Хлопковый линт нитруют, обрабатывают 0,2-1,6%-ным водным раствором окислителя при температуре не выше 100°C. Полученную нитроцеллюлозу автоклавируют при температуре более 100°C в воде или в 0,51-0,79%-ном водном растворе

азотной кислоты. Затем нитроцеллюлозу обрабатывают 0,1-1,6%-ным водным раствором перекиси водорода при рН не более 10 и температуре не выше 100°C. Растворимость нитроцеллюлозы повышается до 100%. Вязкость, прозрачность и цветность соответствуют стандартным образцам. 2 з.п.ф-лы, 3 табл.

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 113 441** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 08 B 5/04**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97117273/04, 29.10.1997

(46) Date of publication: 20.06.1998

(71) Applicant:

**Zakrytoe aktsionernoje obshchestvo  
Korporatsija "Avis Ugol"**

(72) Inventor: Gorokhov N.P.,  
Dorofeev P.V., Volkov Ju.D., Jarullin  
R.N., Melent'ev A.M., Smirnov V.Ju., Supyrev  
A.V., Zabolotnyj A.V., Subbotin B.K.

(73) Proprietor:

**Zakrytoe aktsionernoje obshchestvo  
Korporatsija "Avis Ugol"**

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF HIGH QUALITY NITROCELLULOSE OF COTTON LINTER**

(57) Abstract:

FIELD: production of nitrocellulose.  
SUBSTANCE: cotton linter is nitrated and then it is treated by 0.2-1.6 % aqueous solution of oxidant, the process is carried out at temperature not higher 100 C. Thus prepared nitrocellulose is autoclaved, the process takes place in water at temperature

higher 100 C or in 0.51-0.79 % aqueous solution of nitric acid. Then nitrocellulose is treated with 0.1-1.6 % aqueous solution of hydrogen peroxide, the process is carried out at pH not more 10 and at temperature not higher 100 C. Solubility of nitrocellulose is increased up to 100 %. EFFECT: improved efficiency of the method. 3 cl, 3 tbl

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

Изобретение относится к технологии нитроцеллюлозы (НЦ), конкретно представляет собой способ производства высококачественной НЦ промышленных марок (например, лаковых коллоксилинов, коллоксилина Н) из хлопкового линта, получаемого при линтеровании семян хлопчатника.

Промышленные марки НЦ должны удовлетворять ряду требований (табл. 1). Такие нормируемые показатели лаковых коллоксилинов, как прозрачность и цветность раствора, чистота пленки, растворимость, могут быть достигнуты только при достаточно высокой их чистоте, т.е. при отсутствии посторонних примесей в виде частиц различной степени дисперсности. Высокие требования предъявляются и к чистоте коллоксилина Н, так как в пороховых элементах, изготовленных на его основе, должны отсутствовать посторонние включения.

Традиционные процессы переработки целлюлозного сырья (хлопкового линта, древесины) в НЦ ведутся с получением целлюлозы как промежуточного продукта по схеме: сырье - целлюлоза - нитроцеллюлоза. Для древесного сырья, содержащего лишь 45-55% целлюлозы, применение такой схемы оправдано необходимостью удаления большого количества примесей, в первую очередь лигнина.

Общепринятый в мировой практике промышленный способ получения НЦ из хлопкового линта включает в себя переработку линта в хлопковую целлюлозу и последующую переработку хлопковой целлюлозы в НЦ.

Переработка линта в хлопковую целлюлозу состоит из следующих основных технологических операций: распаковка и рыхление кип линта, автоклавирование его в растворе гидроксида натрия, отбелка в растворе гипохлорита натрия, кисловка, ряд промежуточных промывок, сушка хлопковой целлюлозы и упаковка ее к кипы (Забелин Л.В., Закощиков А.П., Постников В.К. Хлопковая целлюлоза. - М.: ЦНИИНТИ, 1976, с. 199-261).

Процесс получения НЦ из хлопковой целлюлозы включает следующие операции: распаковку и рыхление кип целлюлозы, нитрование целлюлозы, механическое отделение НЦ от большей части нитросмеси (например, центрифугированием), водные промывки НЦ (в том числе и при повышенных температурах) для удаления из нее остаточных кислот и других примесей, водоотжим НЦ (Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов. Т. 1. Производство НЦ и регенерация кислот, Казань, 1995, с. 77-89).

Основной хлопкового линта является волокно, в состав которого входят целлюлоза (до 94% от массы волокна) и в малых количествах нецеллюлозные вещества (воски и жиры, белковые, водорастворимые и красящие вещества). Засоренность линта обусловлена целыми семенами хлопчатника, шелухой семян и створками коробочек, причем все эти примеси отличаются от хлопкового волокна гораздо более высоким содержанием нецеллюлозных компонентов (лигнина, белковых и красящих веществ) (Забелин Л.В. и др. Хлопковая целлюлоза, с.

92-107).

Таким образом, хлопковый линт представляет собой относительно чистое целлюлозное сырье (табл. 2). Поэтому существует возможность получения НЦ непосредственно из хлопкового линта, минуя дорогостоящий процесс получения хлопковой целлюлозы из линта. Однако НЦ, полученная нитрованием линта, представляет собой волокно коричневого оттенка (из-за сорбированных им красящих веществ), содержащее посторонние включения в виде целых хлопковых семян, темноокрашенных остатков шелухи семян и створок коробочек. Для получения высококачественной НЦ непосредственно из хлопкового линта требуется очистка НЦ как от сорных примесей (посторонних включений), так и от красителей, придающих темный цвет волокну НЦ.

В качестве прототипа изобретения выбран способ разрушения темноокрашенных остатков хлопковой шелухи в НЦ из линта (Патент ФРГ, кл. 78с1/04, (СО, В), N 1287489, 1969), согласно которому для удаления из НЦ, полученной нитрованием хлопкового линта, темноокрашенных остатков хлопковой шелухи, НЦ обрабатывают в автоклаве в 0,2-0,5%-ном водном растворе азотной кислоты при температуре более 100 °С и давлении 4 атм. Способ-прототип позволяет разрушить мелкие частицы хлопковой шелухи и получить равномерно светлую окраску волокон НЦ.

Недостатки прототипа, не позволяющие получить из хлопкового линта (ГОСТ 3818.0-72) высококачественную НЦ, заключаются в следующем.

Во-первых, целых хлопковые семена и остатки створок коробочек, содержащиеся в НЦ из линта, при обработке ее в условиях прототипа разрушаются лишь частично; при этом нитроцеллюлозное волокно загрязняется остатками оболочек семян и створок коробочек и такие показатели НЦ, как чистота пленки, цветность и прозрачность раствора, растворимость, не соответствуют предъявляемым требованиям (табл. 3, пример 1).

Во-вторых, несмотря на то, что в прототипе разрушаются мелкие частицы хлопковой шелухи, красящие вещества, сорбированные волокном НЦ, обесцвечиваются и удаляются неполностью. Поэтому НЦ, получаемая из линта в условиях прототипа, характеризуются ухудшенными показателями цветности и прозрачности раствора (табл. 3, пример 1).

Цель изобретения - получение высококачественной НЦ, по всем нормируемым показателям удовлетворяющей требованиям к соответствующим промышленным маркам НЦ, из хлопкового линта (ГОСТ 3818.0-72).

Поставленная цель достигается тем, что НЦ, полученную нитрованием хлопкового линта, перед автоклавированием обрабатывают водным раствором окислителя концентрации 0,2-1,6% при температуре не выше 100°С, причем в качестве окислителя используют либо перекись водорода при рН раствора не более 10, либо азотную кислоту, автоклавирование НЦ ведут либо в 0,20-0,79%-ном водном растворе азотной кислоты, либо в воде без каких-либо добавок,

а после автоклавирования НЦ обрабатывают водным раствором перекиси водорода концентрации 0,1-1,5% при pH раствора не более 10.

Предлагаемый способ включает в себя обработку НЦ перед автоклавированием, автоклавирование НЦ и обработку НЦ после автоклавирования.

Примеры реализации предлагаемого способа приведены в табл. 3. Для переработки в НЦ использовали хлопковый линт (ГОСТ 3818.0-72) II типа со следующими показателями: зрелось (определенная микрохимическим методом) 80%; засоренность 6,0%; содержание целых семян 0,25%; зольность 1,9%; влажность 4,5%. Условия нитрования линта: состав нитросмеси, мас. %: азотная кислота 29,5; вода 16,2; серная кислота 54,3, температура 39°C; модуль ванны 1:48; продолжительность 55 мин. Автоклавирование НЦ из линта проводили при 143°C, что соответствует давлению 4 атм. Обработку НЦ после автоклавирования в растворе перекиси водорода проводили при 98°C. Содержание азота в НЦ (примеры 1-20, таб. 3) находилось в пределах 192,5-194 мг NO/г, зольность составляла 0,09-0,10%.

Для обработки НЦ перед автоклавированием в качестве окислителя, разрушающего примеси НЦ (целые семена, шелуху семян, створки коробочек) в предлагаемом способе используют перекись водорода или азотную кислоту. Эти окислители достаточно эффективно разрушают примеси НЦ, постепенно переводя их в растворимые в воде продукты и обесцвечивания эти продукты и, в то же время, в условиях реализации предлагаемого способа (температура обработки не выше 100 °C) не оказывают разрушающего действия на НЦ.

Концентрация окислителя (перекиси водорода или азотной кислоты) в водном растворе при обработке НЦ перед автоклавированием должна быть не ниже 0,2 и не выше 1,6%, а температура обработки не выше 100°C. Кроме того, при использовании в качестве окислителя перекиси водорода, pH раствора должен быть не более 10. При концентрации окислителя менее 0,2% не происходит заметного разрушения примесей НЦ (табл. 3, примеры 2-7). При концентрации окислителя более 1,6% наряду с разрушением примесей протекают нежелательные процессы гидролитической и окислительной деструкции НЦ, снижающие ее качество, в результате чего, в частности, коллоксилин не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р50461-92 по показателям: предел прочности при растяжении и число двойных изгибов для свободной пленки. При температуре обработки выше 100°C падение вязкости НЦ происходит быстрее, чем разрушение примесей НЦ, что не позволяет получить чистую НЦ с достаточно высокой вязкостью (табл. 3, примеры 2-5, 8, 9). В случае использования в качестве окислителя перекиси водорода при pH более 10 не происходит заметного разрушения примесей НЦ (табл. 3, примеры 2, 4, 10).

Поскольку скорость падения вязкости НЦ при обработке ее раствором перекиси водорода выше, чем при обработке НЦ

раствором азотной кислоты, для получения низковязких марок НЦ в качестве окислителя предпочтительнее использовать перекись НЦ - азотную кислоту.

Окончательную разрушение посторонних включений в волокне НЦ (главным образом остатков целых хлопковых семян и створок коробочек) в предлагаемом способе осуществляют на стадии автоклавирования. В зависимости от характера засоренности исходного хлопкового линта используют два варианта автоклавирования полученной из него НЦ.

В случае, если засоренность линта в преобладающей степени обусловлена шелухой семян и в меньшей степени - целыми семенами и остатками створок коробочек, допускается автоклавировать НЦ в воде без каких-либо добавок (табл. 3, примеры 21, 22). При этом разрушение посторонних включений НЦ происходит под действием небольших количеств азотной кислоты, которая попадает в воду благодаря гидролизу НЦ по сложнэфирной связи при повышенной температуре автоклавирования.

В случае, если большой вклад в засоренность линта вносят целые семена и остатки створок коробочек, полное их разрушение достигается при автоклавировании НЦ либо в условиях прототипа, либо при автоклавировании НЦ в водном 0,51-0,79%-ном растворе азотной кислоты. В этом случае при концентрации азотной кислоты менее 0,2% не происходит полного разрушения посторонних примесей НЦ (табл. 3, примеры 2-5, 11, 12). При концентрации азотной кислоты более 0,79% в условиях автоклавирования начинают протекать нежелательные процессы окислительной деструкции НЦ, сопровождающиеся ухудшением ее показателей (табл. 3, примеры 2, 3, 13, 14, 15, 16).

Обработка НЦ после ее автоклавирования водным раствором перекиси водорода концентрации не менее 0,1 и не более 1,6% при pH раствора не более 10 в предлагаемом способе необходима для растворения и обесцвечивания остаточных красящих веществ, сорбированных волокнами НЦ в процессе автоклавирования, особенно при получении лаковых коллоксилинов с высокими показателями цветности и прозрачности. При концентрации перекиси водорода менее 0,1% и при pH раствора более 10 не происходит заметного обесцвечивания волокон НЦ (табл. 3, примеры 2-5, 17-20). При концентрации перекиси водорода более 1,6% протекает окислительная деструкция НЦ, снижающая ее качество, в результате чего, в частности, коллоксилин не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р50461-92 по показателям: предел прочности при растяжении и число двойных изгибов для свободной пленки.

#### Формула изобретения:

1. Способ получения высококачественной нитроцеллюлозы из хлопкового линта, включающий нитрование линта и автоклавирование полученной нитроцеллюлозы в жидкой среде при температуре выше 100°C, отличающийся тем, что в качестве жидкой среды используют 0,51 0,79%-ный водный раствор азотной кислоты или воду, нитроцеллюлозу перед

автоклавированием обрабатывают 0,2 - 1,6%-ным водным раствором окислителя при температуре не выше 100°C, а после автоклавирования обрабатывают 0,1 - 1,6%-ным водным раствором перекиси водорода при рН раствора не более 10 и

температуре не выше 100°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют перекись водорода при рН не более 10.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют азотную кислоту.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

RU ? 1 1 3 4 4 1 C 1

Нормируемые показатели лаковых  
коллоксилинов (выписка из ГОСТ Р 50461-92).

Наименование показателя	Нормы для коллоксилинов марок*				
	ВВ	ВВК	ВРВА	ПСВ	ПСВМ
1. Содержание азота, мл NO/г	190-196	190-196	190-196	190-196	190-196
2. Условная вязкость раствора, °Э	1,90-2,20	1,95-2,20	1,04-1,08	0,98-1,02	0,98-1,02
3. Растворимость в комбинированном растворителе, % не менее	99,8	99,9	99,9	99,8	99,9
4. Прозрачность раствора, % не менее	65	70	80	70	80
5. Цветность раствора, ед. шкалы цветности, не более	3	3	3	3	3
6. Чистота пленки коллоксилина	Должна соответствовать стандартному образцу				

\* Примечание: по номенклатуре ГОСТ Р 50461-92 марки коллоксилинов различаются по условной вязкости раствора:

марка ВВ - коллоксилин высоковязкий;

марка ВВК - коллоксилин высоковязкий для кожевенных лаков;

марка ВРВА - коллоксилин весьма низковязкий для автомобильных эмалей;

марка ПСВ - коллоксилин полусекундной вязкости;

марка ПСВМ - коллоксилин полусекундной вязкости для мебельных лаков.

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

RU 2 1 1 3 4 4 1 C 1

Таблица 2

Нормируемые показатели хлопкового линта для производства НЦ  
(выписка из ГОСТ 3818.0-72).

Сорт хлопкового линта	Зрелость хлопкового линта, определенная микрохимическим методом, %, не менее	Тип хлопкового линта	Длина хлопкового линта, мм	Норма засоренности, %, не более	Содержание целых хлопковых семян %, не более
1	85	I	от 13/14 до 17/18 вкл.	3,5	0,10
1	85	II	от 7/8 до 12/13 вкл.	4,5	0,10
2	80	I	от 13/14 до 17/18 вкл.	5,0	0,20
2	80	II	от 7/8 до 12/13 вкл.	6,0	0,25

Таблица 3

Параметры реализации предлагаемого способа получения высококачественной нитроцеллюлозы из хлопкового линта.

№№ примера	Параметры обработки НЦ перед автоклавированием			Параметры обработки НЦ после автоклавирования		Показатели НЦ					
	Тип, концентрация окислителя, %	Температура °С	рН раствора	Концентрация азотной кислоты при автоклавировании, %	Концентрация перекиси водорода, %	рН раствора	Вязкость °Э	Растворимость, %	Прозрачность, %	Цветность ед. шкалы	Чистота пленки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 (прототип)	-	-	-	0,50	-	-	0,98	99,7	45	7,8	не соответствует стандартному образцу
2.	перекись водорода 0,3%	98	4	0,35	0,2	8,5	1,20	100,0	86	1,8	соответствует стандартному образцу
3.	азотная кислота 0,3%	97	не определяли	0,70	0,3	6,0	1,38	100,0	84	2,1	то же
4.	перекись водорода 0,2%	100	10	0,20	0,1	10	1,39	100,0	80	2,8	то же
5.	азотная кислота 0,2%	100	не определяли	0,20	0,1	10	1,22	100,0	88	3,0	то же
6.	перекись водорода 0,1%	100	4	0,60	0,3	8,5	0,98	99,7	75	3,3	не соответствует стандартному образцу
7.	азотная кислота 0,1%	100	не определяли	0,75	0,2	5	0,98	99,7	74	3,5	то же



Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8.	перекись водорода 0,4%	105	3	0,60	0,2	5	0,98	99,7	80	3,2	то же
9.	азотная кислота 0,4%	105	не определены	0,60	0,4	7,5	0,98	99,7	75	3,5	то же
10.	перекись водорода 0,6%	98	11	0,75	0,3	5	0,98	99,7	68	3,7	то же
11.	перекись водорода 0,7%	98	4	0,10	0,2	4	0,98	99,8	70	3,2	то же
12.	азотная кислота 0,8%	100	не определены	0,10	0,3	8,4	0,98	99,8	65	3,3	то же
13.	перекись водорода 0,3%	98	1,5	0,79	0,2	4	1,20	99,9	80	3,0	соответствует стандартному образцу
14.	азотная кислота 0,7%	100	не определены	0,79	0,2	7	1,30	99,9	80	3,0	то же
15.	перекись водорода 0,3%	98	3	0,80	0,2	4	1,15	99,7	75	3,2	то же
16.	азотная кислота 0,7%	100	не определены	0,80	0,2	7	1,30	99,7	75	3,2	то же
17.	перекись водорода 0,3%	100	4	0,65	0,07	8,5	1,20	100,0	75	3,2	то же

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
18.	азотная кислота 0,3%	100	не определили	0,65	0,008	8,5	1,30	100,0	75	3,2	то же
19.	перекись водорода 0,6%	98	3	0,60	0,2	11	1,18	100,0	68	3,5	не соответствует стандартному образцу то же
20.	азотная кислота 0,6%	100	не определили	0,60	0,2	11	1,28	100,0	68	3,5	то же
21.	перекись водорода 0,6%	98	4	не вводили	0,2	8,5	1,20	100,0	84	1,8	соответствует стандартному образцу то же
22.	азотная кислота 0,8%	98	не определили	не вводили	0,2	8,5	1,20	99,9	82	2,2	то же

Примечание: в примерах 21 и 22 использовали хлопковый линт с содержанием целых семян 0,1% и автоклорирование НЦ в воде без каких-либо добавок.