



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 B / 255 710 8	17. 10. 83	30. 01. 85	13. 06. 96

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Franz, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 07407 Rudolstadt, DE; Reusche, Peter, Dipl.-Kristallograf Dr., 07407 Rudolstadt, DE; Schön, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 07407 Rudolstadt, DE; Wiesener, Ernst, Dipl.-Chem. Dr., 07407 Rudolstadt, DE; Taeger, Eberhardt, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 07407 Rudolstadt, DE; Schleicher, Harry, Dipl.-Chem. Dr., 14513 Teltow, DE; Lukanoff, Brigitte, Dipl.-Chem. Dr., 14513 Teltow, DE

(73) Patentinhaber: Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Breitscheidstr. 97, 07407 Rudolstadt, DE

(54) Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Cellulose-Aminoxidlösungen

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 3 034 685	DE-OS 2 830 684	DD 158 656	DD 142 898	US-PS 4 324 593
US-PS 3 447 939	US-PS 3 277 226	US-PS 2 179 181		

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Cellulose-Aminoxidlösungen mit verringertem Celluloseabbau, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Aminoxid bei seiner Herstellung und/oder während und/oder nach der Auflösung der Cellulose im Aminoxid eine oder mehrere basisch wirkende Substanzen in Mengen zwischen 0,1 und 10 Ma.-%, bezogen auf die Celluloselösung, zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem bei der Aminoxidherstellung anfallenden Reaktionsprodukt aus tertiärem Amin und Oxydationsmittel vor dem Einengen zu Aminoxidschmelze und vor der Zugabe von Cellulose basisch wirkende Substanzen zugefügt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß einem Aminoxid-Cellulosegemisch im festen Zustand vor dem Aufschmelzprozeß basisch wirkende Substanzen zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Aminoxid-Celluloselösung im geschmolzenen Zustand basisch wirkende Substanzen zugesetzt werden.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß Alkalihydroxide zugesetzt werden.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß basisch reagierende Salze zugesetzt werden.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß organische Stickstoffbasen zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Cellulose-Aminoxidlösungen, die für die Verformung zu Regeneratfaserstoffen, -folien oder anderen -formgebildeten eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte Aminoxide, wie z.B. N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid oder N,N'-Dimethylethanolamin-N-oxid, bzw. aminoxidhaltige Mischungen Lösungsmittel für Cellulose darstellen (US-PS 2 179 181, US-PS 3 447 939).

Aus diesen Lösungen können durch geeignete Verformung und Regenerierung in Fällbädern Formgebilde aus Regeneratcellulose hergestellt werden (DD-PS 140 257, DE-OS 2 830 684).

Es ist weiterhin bekannt, daß sich diese Aminoxide bei Temperaturen oberhalb 170 °C beginnend und oberhalb 200 °C bei starker Wärmeentwicklung explosionsartig unter Freisetzung gasförmiger Produkte zersetzen (Cope, J. Amer. chem. Soc. **1960**, 4656) und daß in Anwesenheit von Eisen, Eisenoxid und besonders von Eisensalzen oder ähnlichen Schwermetallverbindungen die Zersetzungsreaktion beschleunigt und die Zersetzungstemperatur auf ca. 130 °C herabgesetzt wird (Ferris, I. Org. Chem. **1968**, 33 (9), 3493).

Auf Grund dieser Tatsache ist die Herstellung und Verformung von Cellulose-Aminoxidlösungen, die bei Temperaturen von 100–130 °C erfolgt (DD-PS 140 257, 140 258, 140 356, 142 898, DE-OS 3 034 685) mit Risiken behaftet.

Da für die Anwendung von Aminoxiden zur Herstellung von Celluloseverformungsprodukten die möglichst vollständige Kreislaufführung des Lösungsmittels aus ökonomischen und technologischen Gründen notwendig ist, ergibt sich aus der thermischen Instabilität der Aminoxide bei dieser Verfahrensweise ein weiterer Nachteil.

Darüber hinaus findet mit zunehmender thermischer Belastung der Lösung in den Prozeßstufen des Lösungstransportes und der Lösungsverarbeitung ein Abbau der im Aminoxid gelösten Cellulose statt. Der Abbau der Cellulose wird in Gegenwart bestimmter Verunreinigungen, insbesondere Eisen und seiner Verbindungen, erheblich erhöht. Durch zu starken Celluloseabbau werden die Eigenschaften der aus diesen Celluloselösungen erhaltenen Formgebilde negativ beeinflusst.

Es ist allgemein bekannt, daß die Geschwindigkeit von Cellulosereaktionen oder auch Celluloseauflösungen in Lösungsmitteln von der Art des Zellstoffs, d.h. von der bei den verschiedenen Holzaufschlußverfahren erreichten Zugänglichkeit und der Struktur des Zellstoffs abhängt. So wird beispielsweise durch die mit der Bildung von Alkalicellulose verbundene Strukturänderung die Cellulosexanthogenatbildung beschleunigt (Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren; Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1967) und auch die Auflösengeschwindigkeit von Zellstoff in Aminoxiden kann nach US PS 4 324 593 durch den Zusatz alkalischer Verbindungen gesteigert werden. Derartige, die Celluloseauflösung beschleunigende und damit die Reaktionspartner schonende Maßnahmen sind vor allem aus wirtschaftlichen Gründen, wie z. B. der Durchsatzsteigerung, vorteilhaft. Sie haben aber nicht die Herstellung bleibend thermisch stabiler Aminoxidlösungen, d. h. die weitgehende Ausschaltung des Zellstoffabbaues und der Aminoxidzersetzung auch in den Stufen des Transportes und der Verformung der heißen Aminoxidlösungen zum Ziel. Zur Verringerung des Celluloseabbaues in aminoxidhaltigen Celluloselösungen wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Lösung bzw. dem Aminoxid verschiedene Substanzen zugesetzt werden, die gegenüber Aminoxid reduzierend wirken (DD-PS 158 656).

Nach DE-OS 3 034 685 wird eine Depolymerisation der Cellulose in aminoxidhaltigen Lösungen durch Zusatz organischer Verbindungen stark verringert, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome, wenigstens 2 konjugierte Doppelbindungen und wenigstens 2 Hydroxyl- und /oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen und/oder Glycerinaldehyd enthalten.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß es zu einer Verfärbung der Celluloselösungen kommt bzw. bei der Kreislaufführung des Aminoxids sich Reaktionsprodukte der genannten Zusatzstoffe anreichern. Außerdem können die Zusatzstoffe den durch Eisenverbindungen und andere Verunreinigungen katalysierten zusätzlichen Celluloseabbau nicht wirkungsvoll genug verhindern.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung thermisch stabiler Cellulose-Aminoxidlösungen, das es ermöglicht, Regeneratcelluloseformkörper mit hinreichend hohem Polymerisationsgrad aus Lösungen in Aminoxid mit minimaler Zersetzungsneigung zu produzieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung liegt in der Beseitigung der mit der thermischen Instabilität der Aminoxide und des Abbaus der Cellulose in Aminoxidlösungen verbundenen Mängel.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man ein Verfahren zur Herstellung thermisch stabiler Cellulose-Aminoxidlösungen mit verringertem Celluloseabbau zur Anwendung bringt, bei dem dem Aminoxid bei seiner Herstellung und/oder während und/oder nach der Auflösung der Cellulose im Aminoxid eine oder mehrere basische Substanzen in Mengen zwischen 0,1 und 10 Ma.-%, bezogen auf die Celluloselösung, zugesetzt werden.

Die basischen Substanzen können bereits dem bei der Aminoxidherstellung anfallenden Reaktionsprodukt aus tertiärem Amin und Oxydationsmittel vor dem Einengen zur Aminoxidschmelze und vor der Zugabe von Cellulose zugefügt werden.

Weiterhin ist eine Zugabe der basischen Substanzen zu einem Aminoxid-Cellulosegemisch im festen Zustand vor dem Aufschmelzprozeß bzw. zu einer Aminoxid-Celluloselösung im geschmolzenen Zustand möglich.

Als basische Substanzen können Alkalihydroxide, basisch reagierende Salze sowie organische Stickstoffbasen zur Anwendung kommen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß mit deutlich vermindertem Risiko einer thermischen Zersetzung der Aminoxide Celluloselösungen darin hergestellt und bei Temperaturen von 100–130 °C verformt werden können. Weiterhin werden bei der Kreislaufführung des Aminoxids zur Herstellung und Verformung von Celluloselösungen die Lösungsmittelverluste stark minimiert.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die basisch wirkenden Zusätze den Abbau der Cellulose während des Auflörens im Aminoxid bei erhöhter Temperatur und beim Verarbeiten dieser Celluloselösungen entscheidend einschränken. Die Zusatzstoffe verringern auch den durch Eisenverbindungen und andere Verunreinigungen verursachten zusätzlichen Celluloseabbau wirkungsvoll.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 bis 6

Die Untersuchungen zur thermischen Stabilität von N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) werden in einem thermostatierten Reaktionsgefäß (Badtemperatur 150 °C) unter Rühren durchgeführt. Die in zeitlichen Abständen genommenen Temperproben werden mit Wasser aufgenommen, und nach Abtreiben der basischen Zusetzungsprodukte wird der Aminoxidgehalt durch Reduktion mit Zink und meßanalytische Bestimmung des tertiärenamins ermittelt.

Beispiel Nr.	Aminoxid	Stabilisator (Ma.-%)	Aminoxidgehalt in Ma.-% nach Temperzeiten von	
			60 Min.	120 Min.
1	NMMO	–	97,3	94,5
2	wie Bsp. 1	0,5 % NaOH	98,5	96,4
3	NMMO + 1 Ma.-% Fe-Pulver	–	90,8	86,5
4	wie Bsp. 3	0,5 % NaOH	100,0	96,5
5	wie Bsp. 3	2,0 % Na ₂ CO ₃	97,4	93,4
6	wie Bsp. 3	2,0 % Phenyl- β-naphthyl-amin	96,4	92,0

Beispiel 7

In 400 g geschmolzenem NMMO werden bei 125 °C 4 g Zellstoff mit einem DP von 660 30 Minuten gelöst. Die Ausfällung der Cellulose erfolgt durch Eingießen der Celluloselösung in Wasser. Der DP, nach der Cuoxammethode bestimmt, beträgt 420.

Beispiel 8

4 g Zellstoff (DP 660) werden in 400 g geschmolzenem NMMO bei 125 °C unter Zusatz von 1 Ma.-% NaOH, bezogen auf die Celluloselösung, 30 bzw. 120 Min. gelöst. Der DP der nach 30 Min. in Wasser ausgefällten Cellulose beträgt 610 und der nach 120 Min. ausgefällten 462.

Beispiel 9

In 100 g geschmolzenem NMMO werden 4 g Zellstoff (DP 660) bei 105 °C 60 Min. gelöst und danach in Wasser ausgefällt. Der DP beträgt 470.

Beispiel 10

In 100 g geschmolzenem NMMO werden 4 g Zellstoff (DP 660) bei 105 °C 60 Min. unter Zusatz von 2 Ma.-% Na_2CO_3 gelöst. Der DP der in Wasser ausgefällten Cellulose beträgt 520.

Beispiel 11

In 100 g geschmolzenem NMMO werden 4 g Zellstoff (DP 660) bei 105 °C 60 Min. unter Zusatz von 3 Ma.-% Äthanolamin gelöst. Der DP der ausgefällten Cellulose beträgt 530.