

PATENTSCHRIFT 144 062

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	144 062	(44)	24.09.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 08 B 15/10 D 04 H 1/42
(21)	AP C 08 B / 213 233	(22)	29.05.79		
(31)	P 28 23 736.7	(32)	31.05.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Lask, Helmut; Holst, Arno, Dr.; Nischwitz, Ehrenfried, Dr.;
Sommer, Hans, Dr., DE

(73) Hoechst AG, Frankfurt/Main, DE

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von quellfähiger,
vernetzter Carboxyalkylcellulose

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkylcellulose in Faserform aus Cellulosehydrat, das ohne großen apparativen Aufwand Fasern oder Flächengebilde mit guter Quellfähigkeit liefert. Erfindungsgemäß wird so vorgegangen, daß man die Alkalisierung, Veretherung und Vernetzung gleichzeitig in einem Reaktionsschritt mit Fasern, mit diese enthaltenden textilen Flächengebilden oder andersartigen Flächengebilden auf der Basis von Cellulosehydrat oder natürlich vorkommender Cellulose durchführt, wobei man die Fasern oder die Flächengebilde zunächst mit einem Überschuß an wäbrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch in Kontakt bringt, das Umsetzungsgemisch bis zu höchstens der Menge wieder von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden entfernt, die zur Umsetzung erforderlich ist, und die den Rest an wäbrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern oder Flächengebilde mit Wärmeenergie behandelt.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkylcellulose aus natürlich vorkommender Cellulose oder Cellulosehydrat, eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens und die Verwendung von derart erzeugten Produkten, insbesondere bei der Herstellung von Vliesen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Quellfähige Kohlenhydratderivate, beispielsweise quellfähige vernetzte Celluloseether, insbesondere Carboxyalkylcellulosen, haben in jüngster Zeit in steigendem Maße auf all den Gebieten Bedeutung erlangt, in denen physiologische Flüssigkeiten, wie Harn, Blut, Schweiß oder Speichel aufgesaugt werden müssen, also auf den Gebieten der Babypflege, der Monatshygiene und für den Arzt- und Krankenhausbedarf. Sie werden in die dabei zur Anwendung gelangenden Saugmassen, in beispielsweise Tampons, Monatsbinden, Vliese, Windeln oder Bettunterlagen, die als Basismaterial häufig Zellstoff aufweisen, entweder als Zusatz eingearbeitet oder sind deren alleiniger Bestandteil.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für diese quellfähigen Substanzen ist die Verbesserung der Wasserdampfaufnahmefähigkeit von gebundenen Vliesen, die für verschiedene technische Anwendungsgebiete von Interesse sind. Dazu zählen ihre substituierenden Anwendungen vor allem für Leder oder bestimmte Textilien auf deren Einsatzgebieten,

z. B. für Schuhe (Schuhobermaterial, Futter, Sohlen),
 Täschnerwaren, Polsterbezüge, Oberbekleidung ("Leder"-und
 Allwetterkleidung) oder für Textilien bzw. Haushalts-
 hilfsmittel (Tischdecken, Fenster-"Leder", Wischtücher),
 5 aber auch ihre kombinierten oder ergänzenden Anwendungen
 mit den auf diesen Gebieten außer den Vliesen verwendbaren
 Materialien wie Leder oder Textilien.

Auch der Einsatz dieser quellfähigen Substanzen bei der
 10 Herstellung von wasserdampfaufnahmefähigen und -durch-
 lässigen Flächengebilden aus verschiedensten natürlichen
 oder synthetischen Polymeren wie Polyvinylchlorid, Poly-
 urethan, Kautschuk, Polyalkylenen, Cellulosehydrat u. a.
 gehört zu ihren möglichen Anwendungsgebieten. Diese
 15 Flächengebilde sind beispielsweise als selbsttragende
 Folie oder als Beschichtung auf einer Unterlage,
 insbesondere als Lederersatz (Syntheseleder) für
 Schuhobermaterial, Polsterbezüge, Täschnerwaren und
 Oberbekleidung ("Leder-" und Allwetterkleidung) oder als
 20 Abdeckung, z. B. als Zeltmaterial oder Plane, geeignet.

Verschiedene Verfahren zur Herstellung von quellfähigen
 Kohlenhydratderivaten, beispielsweise von quellfähigen,
 vernetzten Celluloseethern sind bekannt, dazu zählen
 25 insbesondere:

In der DE-OS 19 12 740 (= US-PS 3 589 364) werden Carb-
 oxymethylcellulosefasern beschrieben, die zur Verwendung
 in Fasermaterialien für die Absorption und Retention
 30 wäßriger Lösungen geeignet und im wesentlichen wasser-

- unlöslich sind. Diese sind naßvernetzte Fasern aus ursprünglich wasserlöslichen Salzen der Carboxymethylcellulose (CMC) mit einem Substitutionsgrad (DS) von etwa 0,4 bis 1,6 und weisen die ursprüngliche Cellulosefaserstruktur auf. Sie werden entweder einstufig unter gleichzeitiger Carboxymethylierung und Naßvernetzung der Cellulose oder zweistufig unter vorheriger Naßvernetzung und daran anschließender Carboxymethylierung der Cellulose hergestellt. Die Ausgangssubstanz der Reaktion ist
- 5 natürliche oder regenerierte Cellulose, das Vernetzungsmittel wird unter alkalischen oder sauren Bedingungen zur Einwirkung gebracht. Unter den verschiedensten Vernetzungsmitteln wird Epichlorhydrin bevorzugt. Die Cellulosefasern werden in einem inerten organischen Verdünnungsmittel, wie Isopropanol, in Gegenwart geringer Wassermengen aufgeschlämmt und mit etwa 3 bis 10 Gew.-% des Vernetzungsmittels unter alkalischen Bedingungen zur
- 10 Reaktion gebracht. Die verwendeten Mengen an inertem organischem Verdünnungsmittel betragen etwa das 40fache der Cellulosemenge.
- 15
- 20

- Aus der DE-OS 23 64 628 ist ein hydrophiliertes Gebilde aus einem faser- und folienbildenden, wasserunlöslichen Polymeren bekannt, das Teilchen aus modifizierten Celluloseethern aufweist, deren bloßer Veretherungsgrad zu wasserlöslichen Celluloseethern führen würde und die
- 25 derart modifiziert sind, daß sie mindestens zum größten Teil wasserunlöslich geworden, aber zur Wasseraufnahme befähigt geblieben sind. Unter den hydrophilierten
- 30 Gebilden sind insbesondere Folien zu verstehen, aber auch

Fäden, sofern sie in einem üblichen Fällungsverfahren erzeugt werden, z. B. aus regenerierter Cellulose. Das pulvrige oder körnige Material aus den modifizierten Celluloseethern wird beispielsweise der Polymerenmasse vor
 5 der Formgebung zugesetzt und darin gleichmäßig verteilt.

Ein Verfahren zur Verbesserung der Wasseraufnahme und Saugfähigkeit von Fasermaterialien, die aus synthetischen Fasern oder Fäden bestehen oder solche enthalten, wird in
 10 der DE-OS 24 41 781 beschrieben. Bei diesem Verfahren werden modifizierte, hoch saugfähige Celluloseether mit Hilfe von Appreturmitteln, Hochveredlungsmitteln, Harzen oder Bindemitteln auf den Fasermaterialien fixiert. Die modifizierten Celluloseether werden zusammen mit den ihrer
 15 Fixierung auf dem Fasermaterial dienenden Mitteln aus wäßrigen Zubereitungen wie Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen auf das Fasermaterial aufgebracht. Bevorzugt wird ein mit N-Methylol-acrylamid modifizierter Cellulose-ether in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 %, bezogen auf das
 20 Gewicht des verbesserten Fasermaterials, verwendet.

Beim Verfahren zur Herstellung hochabsorbierender Cellulose-Fäden gemäß der DE-OS 24 47 282 (= US-PS 3 997 647) werden modifizierte Cellulosefasern in einer Flüssigkeit
 25 aufgequollen, um in aufgequollenem Zustand extrudiert werden zu können, wobei sie sich ausrichten und eine Verbindung der Fasern zu einem Faden erfolgt. Die Fäden werden abschließend getrocknet, damit der aufgequollene Zwischenzustand der Fasern wieder aufgehoben wird und sich
 30 innerhalb der Fäden kapillarartige Längskanäle

ergeben können. Unter Modifizierung der Cellulose ist entweder eine chemische Substitution, eine chemische Substitution und eine Vernetzung, oder eine Pfropfpolymerisation zu verstehen.

5

In der DE-OS 25 19 927 (= US-PS 4 068 068) wird ein Verfahren zur Herstellung von Wasser aufnehmenden, aber darin weitgehend unlöslichen Celluloseethern beschrieben, bei dem man Cellulose in Gegenwart von Alkali mit einem Ver-
 10 etherungsmittel derart umsetzt, daß bei alleiniger Veretherung ein wasserlöslicher Celluloseether entstehen würde; vor, gleichzeitig mit oder nach der Veretherung wird mit Bisacrylamido-essigsäure vernetzt. Dabei wird die Alkalisierung der Cellulose in einem ersten Schritt
 15 durchgeführt, und in einem zweiten, gegebenenfalls dritten Schritt, werden zur Alkalicellulose die übrigen Reaktionskomponenten nacheinander oder zusammen in Gegenwart von 0,8 bis 7,5 Gew.-Teilen Isopropanol, bezogen auf das Cellulosegewicht, zugesetzt und bei 50 bis 80° C während
 20 etwa 1 Std. zur Reaktion gebracht. Die letztgenannte Reaktion kann auch ohne Zugabe von Isopropanol direkt mit der wasserfeuchten Alkalicellulose durchgeführt werden, sofern ein lockeres, nicht zusammenbackendes Pulver- oder Krümelgemisch vorliegt.

25

Eine solche Verfahrensweise der Reaktionsdurchführung ohne organisches Verdünnungsmittel ist auch aus der DE-OS 25 20 337 (= US-PS 4 066 828) bekannt, wobei als Vernetzungsmittel Acrylamidomethylen-chloracetamid,
 30 Dichloressigsäure, Phosphoroxychlorid oder solche

Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Cellulose im Alkalischen reaktionsfähige Gruppen mindestens zweimal die Acrylamido-, die Chlorazomethin- oder die Allyloxyazomethingruppe aufweisen.

5

Eine weitere Verfahrensweise der Reaktionsdurchführung ohne organisches Verdünnungsmittel beschreibt auch die DE-OS 25 43 187. Dabei werden Schnitzel aus lackierten oder unlackierten Cellulosehydrat-Folien in einer ersten Stufe
10 alkalisiert und anschließend mit einer Halogenfettsäure wie Monochloressigsäure verethert und mit einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel umgesetzt.

In der nicht-vorveröffentlichten DE-OS 27 10 874 wird ein
15 Verfahren beschrieben, in dem Reyon-Stapelfasern in einem Reaktor mit einer Umpumpvorrichtung für Lösemittel mit etwa 50 %iger wäßriger NaOH-Lösung in Gegenwart von etwa 13 Gew.-Teilen, pro 1 Gew.-Teil Fasern, an 87 %igem Isopropanol alkalisiert werden. Anschließend werden die
20 alkalisierten Reyon-Stapelfasern bei etwa 70° C während etwa einer Std. mit Na-monochloracetat verethert und gleichzeitig mit Bisacrylamido-essigsäure vernetzt. Nach erfolgter Reaktion wird das Gemisch neutralisiert, filtriert und der feste Rückstand aus-vernetzten,
25 veretherten Reyon-Stapelfasern mit wäßrigem Alkohol salzfrei gewaschen; das erhaltene Fasermaterial weist ein gutes Saugvermögen und Rückhaltevermögen für Wasser auf und ist zu etwa 70 % wasserunlöslich.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren weisen aber verschiedene Nachteile auf:

- 5 - Bei allen Herstellungs-Verfahren wird vor der Veretherungs- und/oder Vernetzungsreaktion die Alkalisierung separat und damit zeitraubend durchgeführt.
- 10 - Die Anwendung von mehr oder weniger großen Mengen an organischen Verdünnungsmitteln erfordert speziellen apparativen Aufwand, um diese einerseits entweder zurückzugewinnen oder anderweitig umweltfreundlich aufzuarbeiten und andererseits die hohen Anforderungen an die Betriebssicherheit von mit ihnen betriebenen Verfahren zu gewährleisten.
- 15 - Bei der Durchführung der Verfahren ohne Zusatz von organischen Verdünnungsmitteln wird, durch das Vorliegen des Pulver- oder Krümelgemisches bedingt, oftmals nur ein sehr ungleichmäßiger Reaktionsverlauf erreicht, da die Reaktionskomponenten nur
- 20 unter erschwerten Bedingungen an alle reaktionsfähigen Stellen des cellulosischen Materials gelangen können.
- 25 - Die Applizierung von saugfähigen, modifizierten Celluloseethern oder ähnlichen Stoffen auf die Oberfläche von Fasern oder in die Rohstoffmasse der noch zu erzeugenden Fasern erschwert häufig die Weiterverarbeitung der zusammengeführten Komponenten,
- 30 und es besteht außerdem die Schwierigkeit, daß die

Saugfähigkeit der zugeführten modifizierten Cellulose-
ether durch die Applizierhilfsmittel oder während der
Fasererzeugung aus dem Komponentengemisch reduziert
wird.

5

- Die Herstellung von Fasern und/oder Fäden direkt aus
modifizierten Cellulosederivaten kann in der Regel
nur mit nicht allzu quellfähigen Cellulosederivaten
durchgeführt werden, da sonst die Faser- und/oder
10 Fädenherstellung, durch die quellenden Flüssigkeiten
verursacht, erschwert wird.

Ziel der Erfindung:

- Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Ver-
fahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von vernetzter
15 Carboxyalkylcellulose vorzuschlagen, die ohne großen
apparativen Aufwand Fasern, diese enthaltende textile
Flächengebilde, oder andersartige Flächengebilde auf der
Basis von natürlich vorkommender Cellulose oder Cellulose-
hydrat mit guter Quellfähigkeit liefern.

20 Darlegung des Wesens der Erfindung:

- Die Erfindung geht aus von dem Verfahren zur Herstellung
von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkylcellulose durch
Umsetzung von Cellulose, einem carboxyalkylierenden
Veretherungsmittel und einem Vernetzungsmittel in
25 wäßrigem, alkalischem Medium. Das erfindungsgemäße
Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die
Alkalisierung, Veretherung und Vernetzung gleichzeitig in
einem Reaktionsschritt mit Fasern, mit diese enthaltenden
textilen Flächengebilden oder mit andersartigen Flächen-
30 gebilden auf der Basis von Cellulosehydrat oder natürlich

vorkommender Cellulose durchführt, wobei man die Fasern oder die Flächengebilde zunächst mit einem Überschuß an wäbrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch in Kontakt bringt, das Umsetzungsgemisch bis zu höchstens der Menge wieder
 5 von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden entfernt, die zur Umsetzung erforderlich ist, und die den Rest an wäbrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern oder Flächengebilde mit Wärmeenergie behandelt.

10 Unter quellfähigen Carboxyalkylcellulosen sind solche zu verstehen, die in wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere mit mehr als 50 Gew.-% Wassergehalt, oder durch anderweitig mit ihnen in Kontakt tretende Wassermoleküle (z. B. Wasserdampf) verursacht, quellen; sie sind zu mindestens
 15 etwa 30 Gew.-%, insbesondere zu mindestens etwa 50 Gew.-% wasserunlöslich. Die erfindungsgemäß hergestellten Carboxyalkylcellulosen liegen entweder als Fasern in einer Länge von etwa 0,1 mm bis 200 mm, insbesondere von etwa 1 mm bis 150 mm vor, sofern das Ausgangsmaterial Faserform
 20 aufweist, oder sie liegen als Flächengebilde vor, wenn das Ausgangsmaterial eine Folie oder ein Schwammtuch ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere so durchgeführt, daß man die Fasern oder die diese enthaltenden
 25 Flächengebilde aus natürlich vorkommender Cellulose oder Cellulosehydrat mit dem wäbrigen, alkalischen Umsetzungsgemisch, das neben der wäbrigen Lösung eines Alkalisierungsmittels bereits das carboxyalkylierende Veretherungsmittel und das Vernetzungsmittel enthält, besprüht oder sie in
 30 dieses Umsetzungsgemisch eintaucht. Dieser Verfahrensschritt

wird u. a. deshalb durchgeführt, um eine gute Vermischung der Fasern oder Flächengebilde mit dem Umsetzungsgemisch zu erreichen, da sich ein solches gleichmäßiges In-Kontakt-Bringen zwischen den Fasern oder den Flächengebilden und den übrigen Reaktionskomponenten durch einen gleichmäßigen Reaktionsablauf auszahlt, d. h. es ist eine möglichst homogene Substitution an den Cellulosemolekülen möglich.

Für die eigentliche chemische Umsetzung wird nun die überschüssige Menge des Umsetzungsgemischs wieder von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden entfernt, insbesondere kann dies durch Abquetschen oder Abschleudern geschehen. Unter überschüssiger Menge ist dabei maximal die Menge zu verstehen, die nicht zur chemischen Umsetzung der Cellulose mit dem wäßrigen Gemisch aus Alkalisierungs-, Veretherungs- und Vernetzungsmittel erforderlich ist; sie beträgt zweckmäßig ein Vielfaches, beispielsweise ein 5 bis 50faches der Menge, die zur Reaktion tatsächlich erforderlich ist. Die chemische Umsetzung zwischen den Reaktionspartnern erfolgt durch Behandlung des Gemenges aus Fasern oder Flächengebilden und dem verbliebenen Teil an Umsetzungsgemisch mit Wärmeenergie. Diese wird zweckmäßig in Form von heißer Luft, beispielsweise in einer Trockeneinrichtung (z. B. Trockenschrank) mit Luftumwälzung oder einer andersartigen Einrichtung mit das zu behandelnde Gut durchströmender Heißluft oder überhitztem Dampf, oder durch Mikrowellen verursacht, angewandt. Bei der Verwendung von Mikrowellen wird im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Verfahrensvarianten die Wärme nicht von außen zugeführt, sondern sie entsteht direkt auf den

Fasern oder Flächengebilden, d. h. dem Ort der eigentlichen chemischen Reaktion.

Die anzuwendenden Reaktionszeiten sind u. a. abhängig vom Wärmetransport durch die Fasern oder Flächengebilde, d. h. je besser der Wärmeübergang ist, desto kürzer ist auch die erforderliche Reaktionszeit. Die erforderlichen Reaktionszeiten betragen etwa 15 sec bis etwa 60 min, abhängig von der Art der Zuführung der Wärmeenergie. Bei der Anwendung von Heißluft oder heißem Dampf beträgt die Reaktionsdauer beispielsweise bevorzugt etwa 1 min bis etwa 10 min bei einer Temperatur der Heißluft von etwa 70° C bis etwa 160° C, bei der Anwendung von Mikrowellen etwa 15 sec bis etwa 60 sec.

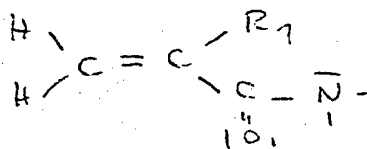
Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt als Alkalisierungsmittel für die natürlich vorkommende Cellulose oder des Cellulosehydrats aus wirtschaftlichen Gründen fast immer wäßrige NaOH-Lösung in Betracht, doch lassen sich als Alkalisierungsmittel auch andere wäßrige Alkalien, z. B. KOH- oder LiOH-Lösungen verwenden. Die Konzentration der wäßrigen Lösungen kann in weiten Grenzen variieren, sie beträgt zweckmäßig etwa 10 bis 60 Gew.-%.

Als carboxyalkylierende Veretherungsmittel werden bevorzugt Monochloressigsäure oder ihre Salze, aber auch Monochlorpropionsäure oder Acrylamid verwendet, wobei die Carboxyalkylierung dann eine Carboxyethylierung oder bevorzugt eine Carboxymethylierung ist und zu Carboxy-

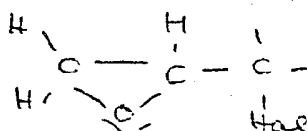
methylcellulose (CMC) oder Carboxyethylcellulose (CEC) führt. Würde das erfindungsgemäße Verfahren ohne die zwingend erforderliche Vernetzung durchgeführt, so würden die entstehenden Celluloseether solche Substitutionsgrade (DS) aufweisen, daß sie zumindest teilweise wasserlöslich wären.

Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird jedoch außer der Veretherungsreaktion auch noch eine Vernetzung durchgeführt, die zu Produkten führt, die Wasser in größerem Maße aufnehmen und auch mehr oder weniger gut zurückhalten können, ohne dabei selbst vollständig in Lösung zu gehen. Bevorzugt sind dazu die folgenden Vernetzungsmittel geeignet, von denen insbesondere 0,0005 bis 0,2 Gew.-Teile, bezogen auf einen Gew.-Teil der natürlich vorkommenden Cellulose oder des Cellulosehydrats, benötigt werden. Diese sind Verbindungen, die mindestens eine der folgenden gegenüber Hydroxylgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen tragen:

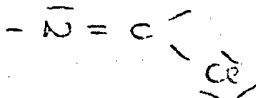
20 die Acrylamidogruppe,
wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist



25 eine χ -Halogenepoxygruppe,
wobei Hal = Cl oder Br ist



die Chlorazomethingruppe



die Allyloxy-azomethingruppe $-\overline{N} = \underset{|}{C} - \overline{O} - CH_2 - CH = CH_2$

oder das Vernetzungsmittel ist Phosphoroxychlorid oder Acrylamidomethylen-chloracetamid. Vom ebenfalls möglichen

- 5 Vernetzungsmittel Dichloressigsäure müssen jedoch mindestens 0,01 Gew.-Teile je Gew.-Teil der natürlich vorkommenden Cellulose oder des Cellulosehydrats verwendet werden.
- 10 Beispiele für die genannten funktionellen Gruppen tragende Verbindungen sind:
 - Methylen-bisacrylamid
 - Bisacrylamido-essigsäure
 - 15 N,N'-Dimethylol-methylen-bisacrylamid
 - 1,1-Bisacrylamido-ethan
 - Methylen-bismethacrylamid
 - Epichlorhydrin
 - 2,4,6-Trichlor-pyrimidin
 - 20 2,4,5,6-Tetrachlor-pyrimidin
 - Cyanurchlorid
 - Triallylcyanurat.

- Als cellulosischer Ausgangsstoff bei dem erfindungsgemäßen
- 25 Verfahren werden einerseits Fasern aus natürlich vorkommender Cellulose eingesetzt, diese sind beispielsweise aus den Faserzellen höherer Pflanzen hergestellt, wie Baumwoll-, Bast-, Blatt-, Holz- und Grasfasern (z. B. Getreidestroh, Bambus, Zuckerrohrabfälle), dazu zählen dann u. a.
- 30 Rohbaumwolle, Baumwoll-Linters, Zellstoff, Ramie, Flachs

oder Hanf. Die Fasern aus natürlich vorkommender Cellulose können jedoch auch in Form eines fertigen textilen Flächengebildes, beispielsweise in Form eines Gewebes oder Vlieses vorliegen, in denen diese Fasern nicht nur allein
 5 sondern auch im Gemisch mit anderen Fasern, z. B. Fasern aus Cellulosehydrat oder Synthesefasern wie Polyesterfasern vorhanden sind.

Andererseits werden als cellulosischer Ausgangsstoff
 10 Fasern oder Flächengebilde wie Folien oder Schwammtücher aus Cellulosehydrat eingesetzt, d. h. Fasern, Folien oder Schwammtücher aus regenerierter Cellulose (z. B. Viskose, d. h. aus Cellulosenatriumxanthogenat in Fällbädern erhaltene Fasern, Folien oder Schwammtücher). Vorzugsweise wird
 15 eine sogenannte Reyon-Stapelfaser eingesetzt, d. h. durch mechanischen Beschnitt möglichst gleichmäßig geschnittene Fasern aus Cellulosehydrat, deren Länge im Bereich von etwa 30 bis 150 mm, insbesondere etwa 30 mm bis 60 mm, liegt. Die Fasern aus Cellulosehydrat können jedoch auch
 20 in Form eines fertigen textilen Flächengebildes, beispielsweise in Form eines Gewebes oder eines Vlieses vorliegen, in denen diese Fasern nicht nur allein, sondern auch im Gemisch mit anderen Fasern, z. B. Fasern aus natürlich vorkommender Cellulose wie Baumwolle, oder Synthesefasern
 25 wie Polyesterfasern, vorhanden sind.

Die Molverhältnisse der beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Komponenten bewegen sich zweckmäßig etwa im Bereich von (bezogen auf ein Mol Cellulose): 0,7 bis
 30 2,1 Mol Alkalihydroxid, 10 bis 30 Mol H_2O , 0,7 bis 2 Mol Veretherungsmittel und 0,005 bis 0,1 Mol Vernetzungsmittel.

Eine weitere Lösung der eingangs gestellten Aufgabe ist eine Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkyl-cellulose durch Umsetzung von Cellulose, einem carboxy-
 5 alkylierenden Veretherungsmittel und einem Vernetzungsmittel in wäßrigem, alkalischem Medium wie es vorher beschrieben ist. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist gekennzeichnet durch

- 10 a) eine Einrichtung zur Herstellung und Bevorratung des wäßrigen, alkalischen Umsetzungsgemisches,
- b) eine Einrichtung zum In-Kontakt-Bringen von Fasern, diese enthaltenden textilen Flächengebilden oder
 15 andersartigen Flächengebilden auf der Basis von Cellulosehydrat oder natürlich vorkommender Cellulose mit einem Überschuß des wäßrigen, alkalischen Umsetzungsgemisches,
- 20 c) eine Einrichtung zum Entfernen des Umsetzungsgemisches von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden, bis zu höchstens der Menge, die zur Umsetzung erforderlich ist,
- 25 d) eine Einrichtung zur Behandlung der den Rest an wäßrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern oder Flächengebilden mit Wärmeenergie

und Verbindungen zwischen den Einrichtungen a) bis d).

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann das erfindungsgemäße Verfahren entweder diskontinuierlich oder insbesondere kontinuierlich betrieben werden, wenn die benötigten Reaktionskomponenten kontinuierlich in die
 5 Einrichtung b) eingetragen und aus dieser ausgetragen werden.

Ausführungsbeispiel:

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird in bevorzugten Ausführungsformen anhand der Zeichnung erläutert, diese
 10 werden in den Figuren 1 und 2 in schematischer Darstellung gezeigt. Nach Fig. 1 werden die beispielsweise als Flocke (10) vorliegenden Fasern in eine Einrichtung zu ihrer Vorbehandlung gegeben, z. B. einem Kastenspeiser (1), in dem die Flocke mehrmals geöffnet wird, wonach die Fasern
 15 über ein Transportband (9) in die Einrichtung b), insbesondere eine Siebtrommelwaschmaschine (2), eingetragen werden, die über die Leitung (13) mit dem Umsetzungsgemisch aus der Einrichtung a), beispielsweise einem Kessel (6) mit Rührer (8), gefüllt und nachgefüllt
 20 wird. Die nun mit einem Überschuß an Umsetzungsgemisch versehenen Fasern werden in der Einrichtung c), beispielsweise einem Foulard (3), wieder von Teilen des Umsetzungsgemisches bis zu höchstens der Menge befreit, die zur Umsetzung erforderlich ist. Durch diesen Abpressvorgang in
 25 der Einrichtung c) bedingt, werden die abgepreßten Fasern in einer Einrichtung zu ihrer Nachbehandlung, z. B. einer Zupfmaschine (4), wieder aufgelockert, um die nachfolgende Umsetzung zu erleichtern. Über ein Transportband (14) werden die den Rest an wäßrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern in die Einrichtung d),
 30

insbesondere einen Siebtrommeltrockner (5) eingegeben, in dem sie mit Heißluft behandelt werden. Aus Fig. 2 kann eine andere bevorzugte Variante für die Einrichtung d) entnommen werden, diese kann auch ein Siebbanddämpfer (7) sein, in der die Fasern über ein Siebband (15) transportiert und mit heißem oder überhitztem Wasserdampf, der aus Wasser in der Einrichtung (12) mittels Heizschlangen erzeugt wird, behandelt werden; dieser Siebbandtrockner kann an der Oberseite ebenfalls noch Heizschlangen (11) aufweisen. Die aus der Einrichtung d) ausgetragenen Fasern sind im weiter oben angegebenen Umfang vernetzt und verethert und damit quellfähig geworden.

Wenn das cellulosische Ausgangsmaterial nicht in Faserform, sondern beispielsweise als Gewebe, Vlies, Mischgewebe, Mischvlies, Schwammtuch oder Folie vorliegt, entfallen in der erfindungsgemäßen Vorrichtung die Vorrichtungsteile 1 und 4, da diese Ausgangsmaterialien nicht geöffnet oder aufgelockert werden müssen oder nicht geöffnet oder aufgelockert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung führen zu Produkten, die in technologisch einfachen Vorrichtungen erzeugt werden können, da z. B. keine explosionsgeschützten Vorrichtungsteile verwendet werden müssen. Außerdem wird durch die nach diesem Verfahren mögliche Zusammenlegung von Alkalisierung, Veretherung und Vernetzung in einer Reaktionsstufe eine Verkürzung der Reaktionszeit ermöglicht. Durch das Inkontakt-Bringen der Fasern oder der Flächengebilde mit

größeren Mengen des Umsetzungsgemisches ist ein gutes Reaktionsverhalten gewährleistet, wobei die eigentliche chemische Reaktion dann nur noch mit der erforderlichen Menge an Umsetzungsgemisch durchgeführt wird, wodurch
 5 u. a. eine Energieeinsparung und der Einsatz nicht zu voluminöser Anlagen ermöglicht werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fasern oder Flächengebilde werden insbesondere bei der
 10 Herstellung von Vliesen verwendet. Es sind jedoch auch die anderen der eingangs aufgeführten Anwendungsgebiete möglich. Für weitere Einzelheiten der Einarbeitung von insbesondere quellfähigen Fasern in Vliese oder Flächen- gebilde auf der Basis von Polymermassen wird auf die
 15 folgenden Schriften verwiesen:

DE-OS 27 56 671 (Einarbeitung in Polyurethan), DE-OS
 27 56 484 (Einarbeitung in Polyvinylchlorid), DE-OS
 27 10 874 (Einarbeitung in Faservliese), DE-OS 27 36 205
 20 (Einarbeitung in Kautschuk) und DE-OS 27 36 147 (Einar-
 beitung in Klebstoffe).

Unter den in der Beschreibung und den Beispielen zur Charakterisierung der erfindungsgemäß hergestellten Carb-
 25 oxyalkylcellulose verwendeten Parametern ist folgendes zu verstehen:

WRV Wasserrückhaltevermögen des quellfähigen, vernetzten Polymeren in Gew.-%, gemessen gegen 1600-fache Erd-
 30 beschleunigung, bezogen auf seinen wasserunlöslichen

Anteil; das WRV wird nach Eintauchen der Probe in Wasser bestimmt,

5 WUA wasserunlöslicher Anteil im quellfähigen, vernetzten Polymeren,

DS Substitutionsgrad, mittlere Anzahl der substituierten Hydroxylgruppen an den Anhydro- α -glucose-Einheiten, von 0,0 bis 3,0.

10

Beispiel 1

Das zur Reaktion erforderliche Umsetzungsgemisch wird wie folgt hergestellt: zu 325 kg H_2O werden 42,5 kg NaOH unter Rühren gegeben, und nach dem Abkühlen der wäßrigen NaOH-Lösung werden zu dieser zuerst 10,5 kg Bisacrylamidoessigsäure und anschließend 123 kg Na-mono-chloracetat zugemischt. In der Siebtrommelwaschmaschine werden zu diesem Umsetzungsgemisch im Kastenspeiser dreimal geöffnete Reyon-Stapelfasern (1,7 dtex, 40 mm lang) 15 zugeführt und nach dem Tränken mit dem Umsetzungsgemisch so im Foulard abgepreßt, daß 100 g der unbehandelten Fasern vor der Durchführung der eigentlichen chemischen Reaktion 300 g wiegen; d. h. auf 100 g Fasermaterial kommen 200 g Umsetzungsgemisch. Nach dem erneuten Öffnen 20 des Fasermaterials in einer Zupfmaschine durchläuft es zur Durchführung der eigentlichen chemischen Reaktion einen Siebtrommeltrockner; die Temperatur im Trockner beträgt 105° C, die Verweilzeit der Fasern 2,75 min. Nach dem Neutralisieren mit Eisessig und Auswaschen des 25 Reaktionsproduktes mit Wasser und 100 %igem 30

Isopropanol, kann das Fasermaterial gegebenenfalls aviviert werden, beispielsweise mit dem 0,3 %igen Avivagemittel ^(R) Leomin HSG der Hoechst AG. Die getrockneten Fasern zeigen folgende Charakteristika auf:

5 WRV = 500, WUA = 93 und DS = 0,2.

Beispiel 2

Es wird nach Beispiel 1 verfahren aber die chemische Reaktion in einem Siebbanddämpfer durchgeführt; die Temperatur im Dämpfer beträgt 100° C, die Verweilzeit der Fasern 3 min. Die getrockneten Fasern zeigen folgende Charakteristika auf:

WRV = 600, WUA = 92,5 und DS = 0,21.

15 Beispiel 3

Es wird nach Beispiel 1 verfahren, aber das Umsetzungsgemisch enthält nur 4,2 kg Bisacrylamidoessigsäure und die Fasern werden so abgepreßt, daß auf 100 g unbehandeltes Fasermaterial 170 g Umsetzungsgemisch kommen. Die Reaktion wird im Siebtrommeltrockner bei 95° C und einer Verweilzeit der Fasern von 1,5 min durchgeführt. Nach dem Neutralisieren mit Eisessig, einem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit 70 %igem wäßrigem Isopropanol und dem Trocknen weisen die Fasern folgende Charakteristika auf:

25 WRV = 3.277, WUA = 51,7 und DS = 0,43.

Beispiel 4

Ein Schwammtuch aus Cellulosehydrat (Flächengewicht 250 g/m²) wird von einer Rolle direkt in die Siebtrommelwaschmaschine abgerollt und gemäß Beispiel 3 behandelt,

wobei sie abgepreßt wird, daß auf 100 g unbehandeltes Schwammtuch 220 g Umsetzungsgemisch kommen. Das getränkte, abgepreßte Schwammtuch wird ohne Öffnung direkt in den Siebtrommeltrockner gegeben und bei 95° C und einer Ver-
 5 weilzeit von 1,5 min zur Reaktion gebracht. Nach dem Neutralisieren mit Eisessig, Auswaschen mit 70 %igem wäßrigem Isopropanol und dem Trocknen weist das Schwammtuch folgende Charakteristika auf:
 WRV = 580 (unbehandeltes Schwammtuch: 102), WUA = 84,5
 10 und DS = 0,28.

Beispiel 5

Es wird nach Beispiel 3 verfahren, aber mit defibrilliertem Fichtensulfitzellstoff als Ausgangsmaterial und einer
 15 derartigen Abpressung, daß auf 100 g Zellstoff 200 g Umsetzungsgemisch kommen. Mit Hilfe der Zupfmaschine wird eine gleichmäßige Schicht von ca. 1 cm Dicke in den Siebtrommeltrockner gegeben und dort bei 95° C während 2 min zur Reaktion gebracht. Der getrocknete Zellstoff weist
 20 folgenden Charakteristika auf:
 WRV = 408, WUA = 80,8 und DS = 0,26.

Beispiel 6

Es wird nach Beispiel 3 verfahren, aber mit einem Baumwoll-
 25 gewebe als Ausgangsmaterial und ohne Öffnen des Gewebes. Die Reaktion wird im Siebtrommeltrockner bei 95° C während 2 min durchgeführt. Das getrocknete Gewebe weist die folgenden Charakteristika auf:
 WRV = 350 (unbehandeltes Gewebe: 90), WUA = 95 und
 30 DS = 0,18.

ds

Erfindungsanspruch:

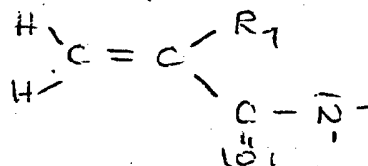
1. Verfahren zur Herstellung von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkylcellulose durch Umsetzung von
 5 Cellulose, einem carboxyalkylierenden Veretherungsmittel und einem Vernetzungsmittel in wäßrigem, alkalischem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisierung, Veretherung und Vernetzung gleichzeitig in einem Reaktionsschritt mit Fasern, mit diese enthaltenden textilen
 10 Flächengebilden oder andersartigen Flächengebilden auf der Basis von Cellulosehydrat oder natürlich vorkommender Cellulose durchführt, wobei man die Fasern oder die Flächengebilde zunächst mit einem Überschuß an wäßrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch in Kontakt bringt, das
 15 Umsetzungsgemisch bis zu höchstens der Menge wieder von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden entfernt, die zur Umsetzung erforderlich ist, und die den Rest an wäßrigem, alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern oder Flächengebilde mit Wärmeenergie
 20 behandelt.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Veretherung eine Carboxymethylierung mit Monochloressigsäure oder ihren Salzen durchführt.

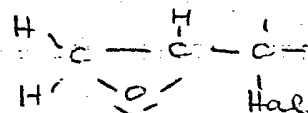
25

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzung eine Reaktion mit Phosphoroxychlorid, Acrylamido-methylen-chloracetamid oder mit einer Verbindung durchführt, die mindestens eine der
 30 folgenden gegenüber Hydroxylgruppen reaktionsfähigen funktionellen Gruppen trägt:

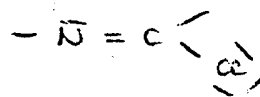
die Acrylamidogruppe, wobei
 $R_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist



5 eine α -Halogen-epoxygruppe,
 wobei Hal = Cl oder Br ist,

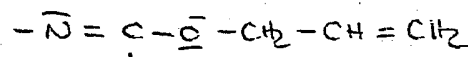


die Chlorazomethingruppe



10

die Allyloxy-azomethingruppe



4. Verfahren nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet,
 15 daß man die Vernetzung mit 0,0005 bis 0,2 Gew.-Teilen des
 Vernetzungsmittels, bezogen auf einen Gew.-Teil der natür-
 lich vorkommenden Cellulose oder des Cellulosehydrats
 durchführt.

20 5. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß man die Vernetzung mit mindestens 0,01 Gew.-
 Teilen, bezogen auf einen Gew.-Teil der natürlich vorkom-
 menden Cellulose oder des Cellulosehydrats, Dichloressig-
 säure durchführt.

25

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch
 gekennzeichnet, daß man die Fasern oder Flächengebilde durch
 Besprühen oder Eintauchen mit dem wäßrigen, alkalischen
 Umsetzungsgemisch in Kontakt bringt.

30

7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die überschüssige Menge an Umsetzungsgemisch durch Abquetschen oder Abschleudern von den Fasern oder Flächengebilden entfernt.

5

8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmeenergie bei der abschließenden Umsetzung der Fasern oder Flächengebilde mit dem Umsetzungsgemisch in Form von heißer Luft, heißem Dampf oder durch Behandlung mit Mikrowellen anwendet.

10

9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fasern solche aus Cellulosehydrat in einer Länge von etwa 30 bis 150 mm, insbesondere etwa 30 mm bis 60 mm verwendet.

15

10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flächengebilde Folien oder Schwammtücher aus Cellulosehydrat verwendet.

20

11. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Herstellung von quellfähiger, vernetzter Carboxyalkylcellulose durch Umsetzung von Cellulose, einem carboxyalkylierenden Veretherungsmittel und einem Vernetzungsmittel in wäßrigem, alkalischem Medium, gekennzeichnet durch

25

a) eine Einrichtung zur Herstellung und Bevorratung des wäßrigen, alkalischen Umsetzungsgemisches (6),

30

- 5 b) eine Einrichtung zum In-Kontakt-Bringen von Fasern, diese enthaltenden textilen Flächengebilden oder andersartigen Flächengebilden auf der Basis von Cellulosehydrat oder natürlich vorkommender Cellulose mit einem Überschuß des wäßrigen, alkalischen Umsetzungsgemisches (2),
- 10 c) eine Einrichtung zum Entfernen des Umsetzungsgemisches von den damit kontaktierten Fasern oder Flächengebilden bis zu höchstens der Menge, die zur Umsetzung erforderlich ist (3),
- 15 d) eine Einrichtung zur Behandlung der den Rest an wäßrigem alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern oder Flächengebilde mit Wärmeenergie (5, 7)

und Verbindungen zwischen den Einrichtungen a) bis d).

- 20 12. Vorrichtung nach ~~Punkt~~ 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich vor der Einrichtung b) noch zusätzlich eine Einrichtung zur Vorbehandlung von unumgesetzter in Faserform vorliegender natürlich vorkommender Cellulose oder von unumgesetztem in Faserform vorliegendem Cellulosehydrat befindet (1).

25

13. Vorrichtung nach ~~Punkt~~ 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen den Einrichtungen c) und d) noch zusätzlich eine Einrichtung zur Nachbehandlung von den Rest an wäßrigem alkalischem Umsetzungsgemisch aufweisenden Fasern aus natürlich vorkommender Cellulose oder aus Cellulosehydrat befindet (4).
- 30

14. Vorrichtung nach einem der Punkte 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung b) eine
Siebtrommelwaschmaschine und die Einrichtung d) ein
Siebtrommeltrockner oder ein Siebbanddämpfer ist.

5

15. Verwendung von nach den Verfahren gemäß einem der
Punkte 1 bis 10 oder mit den Vorrichtungen gemäß
einem der Ansprüche 11 bis 14 hergestellten Fasern oder
Flächengebilden bei der Herstellung von Vliesen.

10

15 Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

20

25

30

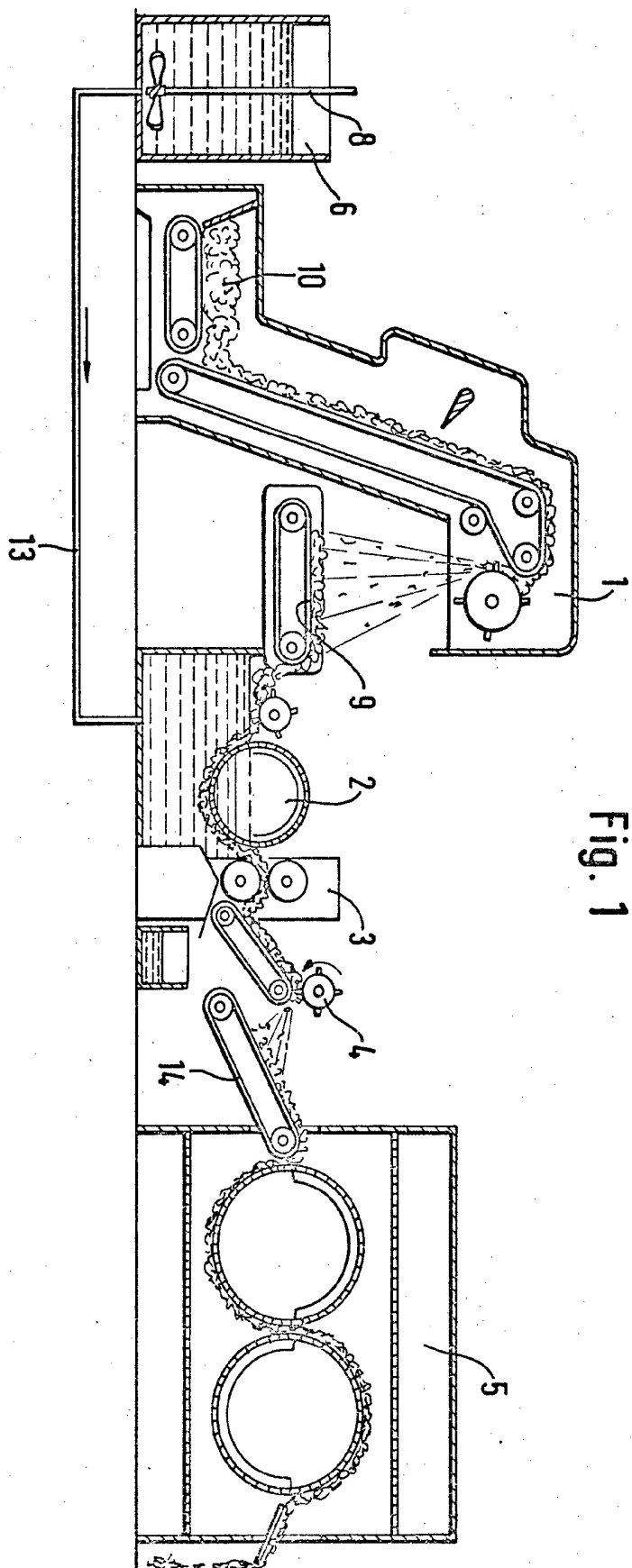


Fig. 1

Fig. 2

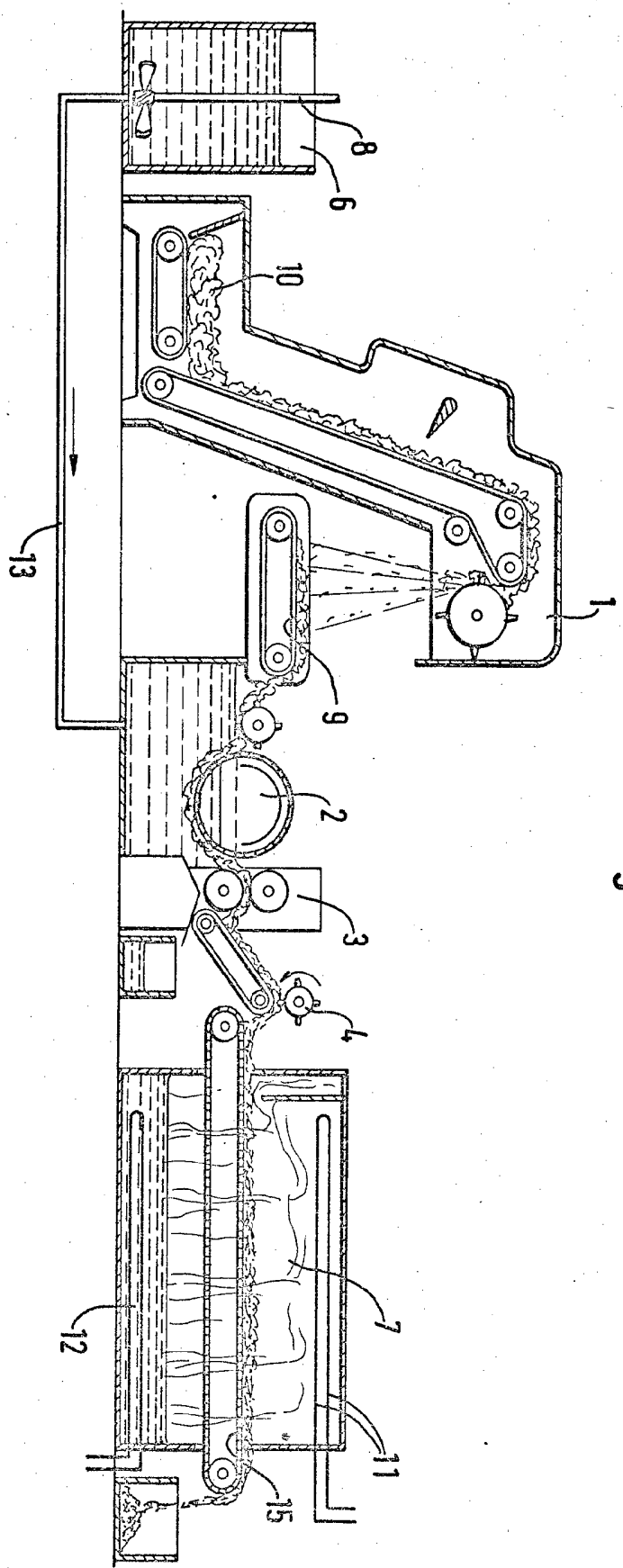


Fig. 1

