



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98802823.9

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100791C

[22] 申请日 1998.2.10 [21] 申请号 98802823.9

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 25 [33] DE [31] 19707387.5

[86] 国际申请 PCT/EP98/00729 1998.2.10

[87] 国际公布 WO98/38221 德 1998.9.3

[85] 进入国家阶段日期 1999.8.25

[71] 专利权人 阿科蒂斯凯尔海姆有限公司

地址 联邦德国凯尔海姆

[72] 发明人 T·泊吉 G·海达斯

[56] 参考文献

CN1059378A 1992.03.11

DE1151494B 1963.07.18

DE2941624A 1980.05.08

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 粘胶生产方法

[57] 摘要

本发明涉及生产粘胶的方法。其中事先在碱化电子未处理纤维素中用过的苛性钠溶液可用于碱化电子处理的含纤维素的原料,但苛性钠溶液中的分散固体量不超过 0.16g/l。

1. 一种生产粘胶的方法，该方法包括如下步骤：

a)按常规方法将电子处理的含纤维素的原料分散在苛性钠的水溶液中，

b)按常规方法从得到的碱纤维素中除去多余的苛性钠溶液，

c)按常规方法使步骤 b)得到的碱纤维素与二硫化碳反应进行黄原酸化，

d)按常规方法将步骤 c)形成的黄原酸纤维素溶于碱水溶液，

其特征在于步骤 a)所用的苛性钠溶液事先在碱化电子未处理纤维素中已被使用过并经处理使苛性钠溶液中所分散的固体含量不超过 0.16g/l。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a)中的苛性钠浓度相应于 14 - 20wt % NaOH。

3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a)中所用的苛性钠溶液中分散固体的量是用通过 G3 玻璃料的过滤法测定的。

4. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a)中所用的苛性钠溶液含有不超过 0.03g/l 的分散固体。

5. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于步骤 a)中所用的苛性钠溶液是用过滤和/或离心处理的。

粘胶生产方法

本发明涉及生产粘胶的改进方法。

从含纤维素的原料生产粘胶的方法是众所周知的。此工艺的详细叙述可见于例如 K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren (粘胶法化学纤维), Spring-Verlag 出版, 第 3 版 (1967) 和 Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie (乌尔曼工业化学大全), 第 18 卷, 第 131-177 页和第 9 卷, 213-222 页的 “Viscosereyon, -spinnfasern, -schwämme” 一章。

粘胶法的各个步骤可简要总结于下:

用苛性钠水溶液 (常用浓度为 18-22%) 处理化学浆粕或其它适合的含纤维素原料。以获得所谓的碱纤维素。现今主要用浸渍法进行碱化, 其中将含纤维素的原料分散在容器或容器体系中的苛性钠水溶液中, 容器或容器体系配备有适合的分散设备, 使形成碱纤维素。所形成的分散体系经常也称为浸渍液, 一般含有 2-6% 的固体含量。多余的液体用辊压机或带压机除去以分离形成的碱纤维素。碱纤维素包括约 30-36% 的纤维素材料、约 15-20% 的 NaOH 以及水分。被除去的苛性钠溶液然后再循环到浸渍步骤。通过除去一部分液流和加入新鲜苛性钠使苛性钠溶液循环体系中的组成恒定地维持在要求值。

将分离的碱纤维素陈化, 即暴露在空气的作用下, 以完成某些氧化降解。氧化降解使纤维素分子解聚到适合的链长, 以供粘胶法的其余步骤使用。陈化步骤要求的驻留时间可达 1.5 天。

上述纤维素的碱化也可在碱中浸渍电子处理过的含纤维素的原料。含纤维素的原料的电子处理法详述于例如 DE-A-2, 941, 624 中。该专利文献提出在用来进行粘胶生产前, 将浆粕用 1-30 KGy 电子束进行处理。这样导致了较好的加工经济性, 因为电子处理后的含纤维素的原料可用比未处理情况下的纤维素所用的更稀的苛性钠溶液 (浓度低于 18

%) 进行碱化, 使苛性钠溶液的消耗明显减少, 同时也改进了纤维素的二硫化碳反应性。如正确控制电子处理, 纤维素的链长就能被调节到某一值, 在此值下进一步的陈化步骤变成多余。反应性的增加开拓了降低二硫化碳消耗的前景。

碱纤维素然后再与二硫化碳进行反应, 此黄原酸化作用将碱纤维素转变成黄原酸纤维素。反应一般在约 25 - 30℃ 下进行 3 小时, 二硫化碳的量通常达存在于碱纤维素中的含纤维素的原料重的 28 - 32%。得到的黄原酸纤维素是易碎的黄橙色物料。

随后黄原酸纤维素被溶于稀苛性钠溶液中。此苛性钠溶液中的黄原酸纤维素溶液被称之为粘胶。

将粘胶在环境温度下放置数小时以便熟成。在此时期中, 黄原酸根基团沿纤维素链进行分布。在熟成期中, 诸如过滤和脱气等其它步骤也在进行。

在生产成型结构 (例如纤维) 时是将熟成的粘胶强行通过小孔挤入纺丝浴。纺丝浴一般是酸性的, 通常含有硫酸 (约 10%)、硫酸钠 (约 20%), 也有小量硫酸锌 (约 1%)。在纺丝浴中将粘胶凝结, 形成纤维。凝结的同时, 纤维素从黄原酸纤维素得到再生。然后将再生的纤维状纤维素产品切断、洗涤以除去伴随物和杂质, 并进行干燥。

产品的性质可因粘胶生产和纺丝加工参数的改变而在一定范围内受到影响。

生产由粘胶组成的产品的一个非常有意义的成本因素是化学品的消耗, 诸如二硫化碳、苛性钠溶液和硫酸的消耗。然而化学品消耗的降低在工艺上是有限的。如所用的二硫化碳和/或苛性钠溶液的量低于某一限量, 则粘胶的过滤性变坏, 然而好的粘胶过滤性对于整个方法的经济可行是绝对需要的。

过去已经有过重复试验, 试图用减少化学品的消耗来改进粘胶法经济性。其中一个可能的方法是使用电子处理的浆粕。

虽然电子处理的浆粕可用于整个生产, 但生产厂家有时也有使用正常的未处理浆粕的需要。如上所述, 用电子处理的纤维素制备的碱纤维素不再需要进行陈化, 因此它不能与由未处理的纤维素制备的碱纤维素

相混合，直到其陈化以后。在某些情况下，直到终产品都保持两个类型的碱纤维素产品的分离是有用的或必要的。但在这两种情况中，用共同的碱液体系进行碱化在经济上是有利的。这不仅是因为设备较简单，而且对该溶液较简单的工艺过程是有利的另一方面。但是，如果电子处理的浆粕是用用于碱化未处理浆粕的相同苛性钠溶液进行碱化，其不相容性则变得非常明显，因为所生产出的粘胶的过滤性受到显著的破坏，由实施例 1 可提供证明。

因此，有必要提供一种生产粘胶的方法，其中电子处理的含纤维素的原料能用碱化未处理的纤维素用过的碱液进行碱化，并且不产生上述的不相容性。对两种原料使用共同碱液体系构成了粘胶生产经济性的进一步改进，因为可以免去分别处理用于碱化的碱液。

现已惊人地发现，如果在用于碱化电子处理的纤维素之前，将碱化未处理的纤维素得到的碱液进行处理，使碱液中存在的分散固体基本上被除去，就可避免上述碱液体系的不相容性。这样生产的粘胶便具有工业生产上可接受的过滤值。

因此，本发明提供了一种生产粘胶的方法，该方法包括如下各步骤：

- a) 按常规方法将电子处理的含纤维素的原料分散在苛性钠的水溶液中，
- b) 按常规方法从得到的碱纤维素中除去多余的苛性钠溶液，
- c) 按常规方法使步骤 b) 得到的碱纤维素与二硫化碳反应进行黄原酸化，
- d) 按常规方法将步骤 c) 形成的黄原酸纤维素溶于碱水溶液，

其中步骤 a) 所用的苛性钠溶液事先在碱化电子未处理纤维素中已被使用过并经处理使其中所分散的固体不超过 0.16g/l。

本发明意义上的分散固体是得自碱化电子未处理纤维素的苛性钠溶液中存在的不溶解杂质。事先在碱化电子未处理纤维素中用过的苛性钠溶液也称作车间碱液。需要时可将其在步骤 a) 之前用稀释或加入新鲜苛性钠溶液的方法调节到所要求的浓度。车间碱液中的分散固体的测定是通过 G3 玻璃料过滤一定量的车间碱液，然后对滤饼进行定量测定来进行。

步骤 a) 所用的电子处理的含纤维素的原料最好是用剂量为 1-30KGy 的电子束进行处理的含纤维素的原料。电子处理的纤维素最好包括至少 85wt%、特别是 90-98wt% 的 α -纤维素。

电子处理的含纤维素的原料是通过与碱化电子未处理的纤维素所用过的苛性钠水溶液反应来进行碱化的。重要的是所说的苛性钠水溶液是经处理的，以使苛性钠溶液中分散的固体的量不超过 0.16g/l，这可用本领域技术人员熟得已知的技术来完成。适合的方法包括：例如过滤、离心、沉降或等效固/液分离技术。苛性钠溶液的浓度通常是 14-20wt%NaOH，特别是 15-17wt%NaOH。所用的苛性钠水溶液的浓度是用加水和/或苛性钠来调节的。

随后去除多余的苛性钠可用例如加压、离心或其它适合的手段来完成。步骤 b) 的碱纤维素一般包括 28-38wt%、优选 30-35wt% 的纤维素和 12-18wt%、优选 14-17wt% 的苛性钠 (NaOH)。碱纤维素的聚合度 (DP) 为 200-500、优选 250-400。聚合度是根据 TAPPI Skandard T 206 以碱纤维素在含水金属/胺配合物中的溶液用粘度测定法测定的。

碱纤维素的黄原酸化 (步骤 C) 是将其与 15-35wt%、优选 15-25wt% 的二硫化碳反应进行的，黄原酸化一般是在室温或稍微高的温度下发生的。

此后，将形成的黄原酸纤维素用碱水溶液溶解。优选的碱水溶液是苛性钠溶液，得到的黄原酸纤维素的碱性溶液被称为粘胶，常含 7-11wt%、优选 8-10wt% 的纤维素和 3-8wt%、优选 3.8-5wt% 的 NaOH。除了这些组分外，粘胶还可以包括添加剂以改进其可纺性。在此可以述及的尤其是含类乙二醇和含胺改性剂。

然后，可用粘胶以常规方法生产成型结构，例如纤维或薄膜，它们同样也是本发明主题的一部分。在此纤维素从黄原酸纤维素得到再生。

在成型工艺之前将粘胶过滤，在使用分散的固体量大于 0.16g/l 的情况下，过滤将显示上述的不相容性，即粘胶的过滤值大于 700。

下面的实施例将对本发明进行说明：

实施例 1

用来自工业规模生产车间 (使用未处理的纤维素/车间碱液) 的碱

化用碱液（200g/l NaOH）浸渍 300 克电子处理的粘胶浆粕，然后用离心法将其组成调节到 32.5%的纤维素和 15.2%的 NaOH。将得到的碱纤维素用 28%的二硫化碳（基于纤维素含量计算）进行黄原酸化。用稀苛性钠溶液溶解，得到了示于下表中“车间碱液”一栏中的粘胶性质。

用新配制的浓度相同的碱化用碱液按相同方法生产了对比粘胶，其性质示于“新制碱液”一栏。

	车间碱液	新制碱液
粘胶中的纤维素(%)	9.0	9.0
粘胶中的 NaOH(%)	4.0	4.0
过滤值	2040	152

此处表示过滤性特征所用的过滤值显示下列的车间过滤性：

过滤值	车间过滤性
<400	很好
400-500	好
500-600	中等
600-700	不好
>700	不能过滤

结果显示，使用车间碱化用碱液，即碱化未处理纤维素用过的并且随后不过滤的碱液，导致产生不能过滤的粘胶。本发明的方法提供了未处理和电子处理浆粕共同使用一个碱化体系的解决方案。

惊异地发现，上述用实施例 1 证明的不相容性归咎于车间碱化用碱液中的分散固体，这种分散固体是可用例如机械过滤除去的。如果在碱化电子处理的浆粕前将车间碱化用碱液愈加苛刻地过滤，所生产的粘胶就能得到愈加更好的过滤性。

实施例 2

各次试验均用来自工业规模生产车间的（使用未处理的纤维素/车间碱液），并在使用前不同程度过滤（这样在碱液里存留着不同浓度的分散固体）的碱化用碱液（190g/l NaOH）浸渍 300 克电子处理的粘胶浆粕。然后将得到的碱纤维素离心至其组成为 31.8-32.2%纤维素和

16.2-16.4% NaOH。再用 22% 二硫化碳（基于纤维素含量计算）进行黄原酸化。用稀苛性钠溶液溶解得到纤维素含量为 8.9-9.0%、NaOH 含量为 4.0-4.1% 的粘胶。过滤程度是以使用 G3 玻璃料仍然可从碱化用碱液中除去的混合物的浓度来衡量的。

实验序号	碱化用碱液中的混合物 (g/l)	过滤值
1	1.25	5680
2	0.46	945
3	0.28	739
4	0.16	498
5	0.03	247
6	0.008	193
7	0.002	196
8	0.000	170

可根据实施例 1 中所给的标准判断粘胶的过滤性。

结果显示，当用于碱化的碱液含分散固体量为 0.28g/l 时，所生产的粘胶在工业规模上不再是可滤的。好的过滤性质只能在可过滤除去的固体含量不超过 0.16g/l 时才可获得。