



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **232 737 A5**4(51) D 01 D 5/06
D 06 M 10/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP D 01 D / 268 861 6
(31) 834029(22) 30.10.84
(32) 02.11.83(44) 05.02.86
(33) FI

(71) siehe (73)

(72) Selin, Johan-Fredrik, Dr. phil.; Huttunen, Jouko; Turunen, Olli; Fors, Jän, Dipl.-Ing.; Eklund, Vidar, Dipl.-Ing.;
Ekman, Kurt, Dr. phil., FI

(73) NESTE OY, 02150 Espoo, FI

(54) **Verfahren zur Herstellung von Zellulosecarbamatfasern oder -filmen**

(57) Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, das ein Zellulosecarbammat liefert, aus dem Fasern und Filme jeder gewünschten Qualität hergestellt werden können. Im Verfahren werden Zellulose und Harnstoff zwecks Herstellung von Zellulosecarbammat bei gesteigerter Temperatur miteinander zur Reaktion gebracht. Das Zellulosecarbammat wird zwecks Gewinnung einer Spinnlösung in einer alkalischen Lösung aufgelöst, worauf die Spinnlösung mit Hilfe von Spinndüsen in einer Säure-Fälllösung zwecks Gewinnung von Fasern oder Filmen versponnen wird. Erfindungsgemäß wird das Zellulosecarbammat vor dem Auflösen in Alkali einer 0,05...10-Mrad-Strahlung ausgesetzt. Daran anschließend wird das Carbamat im Alkali aufgelöst und erforderlichenfalls mit einer milden Bestrahlung nachbehandelt. Während der Bestrahlung liegt das Zellulosecarbammat als lose Fasern oder in Gestalt eines Gewebes vor.

Erfindungsanspruch:

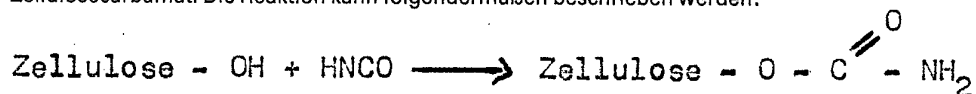
1. Verfahren zur Herstellung von Zellulosecarbamatfasern oder -filmen, bei dem Zellulose und Harnstoff bei gesteigerter Temperatur zwecks Herstellung von Zellulosecarbamat miteinander zur Reaktion gebracht werden, wobei das Zellulosecarbamat in einer alkalischen Lösung zwecks Herstellung einer Spinnlösung aufgelöst und die Spinnlösung mit Hilfe von Spinn Düsen in einer Säure-Fälllösung zwecks Bildung von Fasern oder Filmen versponnen wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Zellulosecarbamat vor dem Auflösen einer 0,05 ... 10-Mrad-Bestrahlungsdosis ausgesetzt wird, worauf das Carbamat in Alkali aufgelöst und erforderlichenfalls unter Zuhilfenahme einer milden Bestrahlung nachbehandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Zellulosecarbamat während der Bestrahlung in Gestalt einer losen Faser oder eines Gewebes vorliegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zellulosecarbamatfasern oder -filmen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im FI-PS Nr. 61 033 und in der FI-Patentanmeldung Nr. 810226 ist ein Verfahren zur Herstellung eines alkalilöslichen Zellosederivates aus Zellulose und Harnstoff offengelegt worden. Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß sich Harnstoff in Isocyan säure und Ammoniak zu zersetzen beginnt, wenn er bis zu seinem Schmelzpunkt oder einer darüberliegenden Temperatur erhitzt wird. Isocyan säure reagiert mit Zellulose und produziert dabei ein alkalilösliches Zellosederivat namens Zellulosecarbamat. Die Reaktion kann folgendermaßen beschrieben werden:



Die so erzeugte Zelluloseverbindung, das Zellulosecarbamat, kann nach dem Waschen getrocknet und über längere Zeitspannen gelagert werden, oder es kann — beispielsweise zur Faserherstellung — in der wäßrigen Lösung eines Laugensalzes aufgelöst werden. Aus der Lösung können in ähnlicher Weise wie beim Viskoseherstellungsprozeß Zellulosecarbamatfasern oder -filme durch Verspinnen oder durch Extrudierung hergestellt werden. Die gute Haltbarkeit und Transportfähigkeit von Zellulosecarbamat bieten gegenüber dem Zelluloseexanthat beim Viskoseverfahren einen herausragenden Vorteil, da Zelluloseexanthat — auch in gelöster Form — weder gelagert noch transportiert werden kann.

Wird eine aus Zellulosecarbamat hergestellte Endlosfaser bzw. ein Filament zur Verwendung in Textilien gewünscht, dann wird das Carbamat zunächst in einem Laugensalz — beispielsweise in einer wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung — aufgelöst. Aus der Lösung kann das Zellulosecarbamat durch Spinn Düsen in ein Säure-Fällbad versponnen werden, welches die Ausfällung des Zellulosecarbamats bewirkt. Die Ausfällung kann auch in niederen Alkoholen wie etwa beispielsweise Methanol, Ethanol oder Butanol oder auch in heißen wäßrigen Salzlösungen vorgenommen werden.

Die Verspinnbarkeit der Zellulosecarbamat-Alkalilösung wird unter anderem durch den Carbamatgehalt sowie die Viskosität und die Verstopfungszahl der Lösung beeinflußt. Das letztgenannte Merkmal steht mit der Menge an gelähnlichen, unvollständig aufgelösten Faserteilchen im Zusammenhang. Es hat sich gezeigt, daß die Verstopfungszahl im wesentlichen vom Polymerisationsgrad der als Ausgangsmaterial im Carbamat-Herstellungsprozeß verwendeten Zellulose abhängt. Der Polymerisationsgrad (PG) der Zellulose hat einen Einfluß auf die Viskosität der Alkalilösung des Endproduktes sowie darauf, wieviel Carbamat vom Laugensalz in Lösung aufgenommen wird. Hinsichtlich der Verstopfungszahl ist von ausschlaggebender Bedeutung, wie einheitlich der PG des Ausgangsmaterials ist.

Als zweckmäßiger Polymerisationsgrad (PG) der Zellulose hat sich ein Wert von 800 ... 400 erwiesen. Zur Reduzierung des PG ist traditionsgemäß eine Alkali-Behandlung angewendet worden. Im Verfahren gemäß Finnischer Patentanmeldung Nr. 814208 wird die Alkali-Behandlung durch Bestrahlung ersetzt. Dies impliziert, daß das Ausgangsmaterial Zellulose einer Bestrahlungsdosis von 0,5 ... 10 Mrad ausgesetzt wird, durch deren Einfluß der PG der Zellulose auf ein zweckmäßiges Niveau gesenkt wird. Wird eine wirkungsvolle Bestrahlungsquelle verwendet, so findet die Depolymerisierung rasch statt und kann ohne weiteres gesteuert werden, indem die Bestrahlungsintensität oder die Bestrahlungszeit verändert wird.

Werden aus Zellulosecarbamat Fasern zu unterschiedlichen Zwecken hergestellt, so ist es erforderlich, in jedem Falle eine entsprechende Carbamatqualität zu wählen. Es wäre also wünschenswert, für jeden jeweiligen Zweck ein Carbamat mit einem hinsichtlich des Verspinnens wie auch hinsichtlich der Qualität der das Endprodukt ausmachenden Faser geeigneten Polymerisationsgrad auszuwählen zu können. Dies hätte indes die Konsequenz, daß eine große Anzahl unterschiedlicher Carbamat-Marken herzustellen und zu lagern wäre, eine Praxis, die als unökonomisch und unter dem Aspekt des Carbamat-Herstellungsprozesses als unbequem gelten dürfte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Zellulosecarbamatfasern oder -filmen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zellulosecarbamat einer Bestrahlungsdosis in der Weise auszusetzen, daß aus dem Material Fasern oder Filme jeder gewünschten Qualität erhalten werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist nunmehr die Beobachtung gemacht worden, daß bei der Herstellung einer für jeden speziellen Einsatzzweck passenden Carbamatqualität in einer umgekehrten Weise vorgegangen werden kann, als dies nach den bekannten Verfahren der Fall ist, wodurch bemerkenswerte Vorteile erzielt werden. Es hat sich gezeigt, daß bei ausreichender Bestrahlung des mit Hilfe der Reaktion zwischen Harnstoff und Zellulose hergestellten Zellulosecarbamats der Polymerisationsgrad des zur Carbamatherstellung verwendeten Zellulose-Ausgangsmaterials entweder überhaupt nicht verringert oder reguliert werden muß, oder daß jedenfalls eine Notwendigkeit zur Verringerung in beträchtlich weniger Situationen besteht.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Zellulosecarbamatfasern oder -filmen, bei dem zur Herstellung des Zellulosecarbamats Zellulose und Harnstoff miteinander bei einer gesteigerten Temperatur zur Reaktion

gebracht werden, bei dem das Carbamat in einer Alkalilösung aufgelöst wird und bei dem die Spinnlösung durch Spinnndüsen hindurch zwecks Ausfällung von Fasern oder Filmen in eine Säure-Fälllösung versponnen wird. Das Verfahren ist **dadurch gekennzeichnet**, daß das Zellulosecarbamat — bevor es in Alkali aufgelöst wird — einer Bestrahlungsdosis von 0,05... 10 Mrad ausgesetzt und erforderlichenfalls mit einer milden Bestrahlung nachbehandelt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst der Vorteil erzielt, daß zur Regulierung des PG der Ausgangs-Zellulose die teure Alkalibehandlung weggelassen werden kann. Der bei der Einstellung des PG der Ausgangs-Zellulose ebenfalls angewendete Bestrahlungsschritt kann entfallen, wenn es darum geht, vermittels des Carbamat-Prozesses lediglich einige wenige Grundmarken herzustellen und wenn das für jedes Endprodukt benötigte Zellulosecarbamat durch Bestrahlung in jener Intensität behandelt wird, welche im jeweiligen Falle erforderlich ist. Der Regulierungsschritt des Prozesses kann daher erforderlichenfalls vom Hersteller des Rohmaterials zum Hersteller des Produktes verlagert werden.

Die Bestrahlung erfolgt am besten durch Vorbeiführen der Zellulosecarbamat-Fasern an einer Bestrahlungsquelle. Das Carbamat kann in Gestalt loser Fasern, einer Fasermatte, eines Gewebes oder auch in Gestalt von Folien vorliegen. Die erforderliche Bestrahlung kann entweder vollständig vor dem Auflösen des Zellulosecarbamats im Laugensalz oder aber so vorgenommen werden, daß ein Teil der erforderlichen Bestrahlung vor der Herstellung des Zellulosecarbamats durchgeführt wird, wie dies in der Finnischen Patentanmeldung Nr. 814208 vorgeschlagen wird. Als ebenfalls mögliche Vorgehensweise kann das Carbamat einer milden Bestrahlung unterzogen werden, nachdem es im Laugensalz aufgelöst worden ist. Selbst minimale Bestrahlungsdosen (0,05... 0,5 Mrad) reichen noch in diesem Stadium aus, um eine Chance zu bieten, die Eigenschaften der Lösung zu modifizieren. Die Bestrahlung vor dem Auflösen ist allerdings unerlässlich, da hierdurch signifikant mehr konzentrierte Carbamat-Lösungen erzielbar sind. Die erforderliche Gesamt-Bestrahlungsdosis liegt im Bereich von 0,05... 10 Mrad und wird je nach den gewünschten Eigenschaften des als Endprodukt erzeugten Carbamatfadens oder -films ausgewählt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ionisierende Bestrahlung angewendet werden, welche Elektronenbestrahlung und Gammabestrahlung einschließt. Hierbei können Hilfsmittel nach dem bisherigen Stand der Technik angewendet werden. Typische Gamma-Emitter beinhalten in der Regel eine Strahlenabschirmung, Transportvorrichtungen für das zu bestrahlende Material sowie eine Strahlungsquelle, im üblichsten Falle aus Cobalt-60 bestehend. Bei der Erzeugung einer Elektronenstrahlung wird gewöhnlich eine Wolfram-Filamentkatode zur Erzeugung von Elektronen benutzt, welche im Vakuum mittels eines elektrischen Feldes auf das gewünschte Energieniveau — gewöhnlich im Bereich von 0,1... 4 NeV — beschleunigt werden.

Die Herstellung von Zellulosecarbamat aus Harnstoff und Zellulose bei gesteigerter Temperatur kann beispielsweise durch ein Verfahren nach FI-PS Nr. 61 033 oder 62 318 stattfinden. Im letztgenannten Verfahren wird Harnstoff in flüssigem Ammoniak aufgelöst, worauf die Zellulosefasern bei einer Temperatur behandelt werden, die unter oder über dem Siedepunkt von Ammoniak liegt. Im letztgenannten Fall erfolgt die Behandlung in einem Druckbehälter.

Die Harnstoffmenge in der Ammoniaklösung kann — je nach den anderen Prozeßvariablen — in einem ziemlich weiten Bereich ausgewählt werden. Normalerweise liegt die zweckmäßige Harnstoffmenge im Bereich von 15... 120 Ma.-%, berechnet nach der Masse an Zellulose. Die einzusetzende Harnstoffmenge richtet sich in jedem Falle unter anderem nach der angewendeten Reaktionstemperatur und Reaktionszeit. Die erforderliche Einweichzeit variiert von etwa 5 Sekunden bis zu mehreren Stunden. Nach der Ammoniak-Harnstoff-Behandlung wird das Ammoniak in irgendeiner geeigneten Weise von der Zellulose entfernt. Der Harnstoff wird dann in homogener Verteilung in der Zellulose verbleiben. Das Ammoniak wird vorzugsweise zurückgewonnen und wiederverwendet. Für das Eindampfen kann beispielsweise eine Vakuumbehandlung und/oder Erhitzen angewendet werden.

Die eigentliche Reaktion zwischen Zellulose und Harnstoff erfolgt bei gesteigerter Temperatur nach dem Entfernen des Ammoniaks. Die hierzu erforderliche Reaktionszeit richtet sich u. a. nach der Harnstoffmenge und den Einweichbedingungen wie auch nach den Erhitzungsbedingungen. Im allgemeinen ist eine Temperatur zwischen 110°C und 200°C erforderlich. Die erforderliche Reaktionszeit variiert in aller Regel zwischen einigen wenigen Minuten und wenigen Stunden. Das Erhitzen, wie auch die Reaktion von Zellulose und Harnstoff werden vorteilhafterweise im Vakuum durchgeführt, wobei das in der Reaktion erzeugte Ammoniak rasch aus dem Reaktionsvolumen austreten wird.

Das Endprodukt der Reaktion wird ein- oder mehrmals gewaschen, worauf die Bestrahlung des Carbamats in der durch die Erfindung vorgegebenen Weise vorgenommen wird.

Das Auflösen von Zellulosecarbamat in Alkali nach dem Bestrahlungsschritt findet vorzugsweise so statt, daß das Carbamat in Wasser suspendiert wird, worauf die zum Auflösen erforderliche Alkalilösung zugesetzt wird. Das Auflösen erfolgt vorzugsweise bei einer niedrigen Temperatur — etwa -5°C — wobei während der ganzen Zeit vermischt und erforderlichenfalls gekühlt wird. Das Auflösen kann durch Zusetzen von Harnstoff entweder zum Wasser oder zum Alkali verbessert werden. Im allgemeinen vollzieht sich die Auflösung innerhalb von 1... 3 Stunden. Wird eine höhere Auflösungstemperatur genutzt, dann geht die Lösungsgeschwindigkeit beträchtlich zurück.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird ausführlicher in den folgenden Ausführungsbeispielen beschrieben.

Geht es um eine Zellulosederivat-Lösung zur Herstellung von Fasern, so ist eines ihrer wichtigsten Merkmale ihre Filtrierbarkeit. Die Filtrierbarkeit wird in den Ausführungsbeispielen durch die sogenannte Verstopfungszahl beschrieben, wie sie in der Publikation von H. Sihtola, Paperi ja puu 44 (1962) Nr. 5, Seiten 295—300 definiert wird. Bei dem Verfahren wird ein Minifilter mit einer effektiven Fläche von 3,8 cm² verwendet, wobei es sich bei dem filternden Material um Macherey-Nagel MN 616 — Papier handelt. Die Filtrierbarkeit wird mittels der Formel

$$KW_{20,60} = 1/2 \times 10^4 (60/P_{60} - 20/P_{20})$$

berechnet, wobei gilt

- P₂₀ = Zellulosemenge (in g), die in 20 min durch das Filter hindurchtritt
- P₆₀ = Zellulosemenge (in g), die in 60 min durch das Filter hindurchtritt, und
- KW_{20,60} = Verstopfungszahl

Ausführungsbeispiel 1

Chemisch gereinigte Watte (DP 1300) wurde in Flächenform mit flüssigem Ammoniak imprägniert, in welchem Harnstoff aufgelöst worden war. Dem Ammoniak wurde Zeit zum Verdampfen gelassen, worauf das Watteblatt Harnstoff in einem Anteil von 60% der Zellulosemasse enthielt. Daran anschließend wurde das Blatt 3 min lang zwischen Heizplatten bei 220°C behandelt.

Das nach der Reaktion produzierte Zellulosecarbamat wurde dreimal mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen. Das Carbamat hatte DP 950 und einen Stickstoffgehalt von 2,48%. Aus dem Produkt wurde eine 2,1%ige Lösung in 10%igem Natriumhydroxid bei -5°C hergestellt. Die Verstopfungszahl der Lösung lag anhand der Messung bei ungefähr 100 000. Ein Teil des Carbamats wurde dergestalt an einem Gamma-Emitter vorbeigeführt, daß die Probe einer Gesamt-Strahlungsdosis von 0,75% Mrad ausgesetzt wurde. Das Carbamat hatte DP 480 und einen Stickstoffgehalt von 2,3%. Das Carbamat wurde bei -5°C in 10%iger NaOH-Lösung aufgelöst. Der Carbamatgehalt der Lösung betrug 4,5%, und die Verstopfungszahl $KW_{20,60}$ betrug 860.

Ausführungsbeispiel 2

Wie in Ausführungsbeispiel 1 wurde gebleichte Sulfitzellulose (DP 800) mit Harnstoff imprägniert. Der Harnstoffgehalt im Blatt machte 50% der Zellulosemasse aus. Das Blatt wurde 2 min lang zwischen Heizplatten bei 220°C behandelt. Nach dem Waschen hatte das Carbamat einen DP von 650 und einen Stickstoffgehalt von 2,15%. Es wurde eine 3%ige Carbamat-Lösung in 10%iger NaOH-Lösung bei -5°C hergestellt. Die Verstopfungszahl der Lösung lag laut Messung bei etwa 5000.

Ein Teil des Zellulosecarbamats wurde einer Bestrahlung durch einen Elektronenemitter derart ausgesetzt, daß die Probe eine Dosis von 0,5 Mrad erhielt. Nach der Bestrahlung betrug die DP 390 und der Stickstoffgehalt 2,20%. Bei -5°C wurde eine 5,3%ige Carbamat-Lösung in 20%igem Natriumhydroxid hergestellt. Bei dieser Lösung wurde eine Verstopfungszahl von 570 gemessen.

Ausführungsbeispiel 3

Wie in Ausführungsbeispiel 2 wurde Carbamat aus Sulfitzellulose hergestellt, wobei der Harnstoffanteil 25% der Zellulosemasse vor der Wärmebehandlung ausmachte. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt:

	Keine Bestrahlung	Bestrahlung: 0,5 Mrad
DP	670	490
Stickstoffgehalt	1,7	1,7
Verstopfungszahl (K_q)	—	480

Ausführungsbeispiel 4

Aus gebleichter Sulfitzellulose (DP 800) wurde Zellulosecarbamat unter Einsatz von Harnstoff in einem Anteil von 38% der Zellulosemasse hergestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 220°C , und die Reaktionszeit betrug 2 min 35 s. Das Zellulosecarbamats wies einen DP von 690 und einen Stickstoffgehalt von 2,1% auf, und die Verstopfungszahl einer in 10%iger NaOH-Lösung hergestellten 3,2%igen Lösung betrug 18000 bei einer Kugelviskosität von 17 s.

Nach Bestrahlung des Zellulosecarbamats mit einer 0,5-Mrad-Dosis durch einen Elektronenemitter betrug sein DP 410. In 10%iger NaOH-Lösung wurde eine 5,4%ige Lösung des Carbamats hergestellt. Die Verstopfungszahl der Lösung betrug nunmehr 305 bei einer Viskosität von 17 s.