

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4027978号
(P4027978)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I
CO8B	9/00	(2006.01)
DO1F	2/06	(2006.01)

CO8B 9/00

DO1F 2/06

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-532355
(86) (22) 出願日	平成9年3月10日(1997.3.10)
(65) 公表番号	特表2000-506215 (P2000-506215A)
(43) 公表日	平成12年5月23日(2000.5.23)
(86) 国際出願番号	PCT/GB1997/000646
(87) 国際公開番号	W01997/033918
(87) 国際公開日	平成9年9月18日(1997.9.18)
審査請求日	平成16年2月24日(2004.2.24)
(31) 優先権主張番号	9605073.7
(32) 優先日	平成8年3月11日(1996.3.11)
(33) 優先権主張国	英国 (GB)

(73) 特許権者	アコルディス ケルハイム ゲゼルシャフ ト ミット ベシュレンクテル ハフツン グ ドイツ連邦共和国, デー—9 3 3 0 9 ケ ルハイム/ドナウ
(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(74) 代理人	弁理士 吉田 維夫
(74) 代理人	弁理士 戸田 利雄
(74) 代理人	弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスコースおよびその製品の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 溶解グレードのウッドパルプを、1 ~ 3 0 k G y の照射量で高エネルギービームによって照射すること、(b) この照射されたウッドパルプを、1 4 ~ 2 0 重量%の水酸化ナトリウム及び 0 . 1 ~ 5 重量%のヘミセルロースを含む水性液体中に浸漬させること、

(c) この照射され、浸漬されたウッドパルプをプレスして、アルカリセルロースを形成させること、

(d) このアルカリセルロースをキサントゲン酸化させて、キサントゲン酸セルロースを生成させること、

(e) このキサントゲン酸セルロースを水性液体中において溶解させ、ビスコースを形成させること、

の工程を含み、

ビスコース中のソーダ/セルロース比は0 . 3 5 ~ 0 . 5 0であることを特徴とする、ビスコースの製造法。

【請求項 2】

ビスコース中のソーダ/セルロース比は0 . 3 7 ~ 0 . 4 5であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

キサトゲン酸化工程 (d) において導入される二硫化炭素の量は、アルカリセルロース中

のセルロースの重量を基準として、15 ~ 25 重量%であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

工程 (e) において用いられる水性液体は水であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

ビスコースは、7 ~ 11 重量%のセルロース含有分を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

(a) 溶解グレードのウッドパルプを、1 ~ 30 kg/yの照射量の高エネルギービームにより照射すること、 10

(b) この照射されたウッドパルプを、14 ~ 20 重量%の水酸化ナトリウム及び 0.1 ~ 5 重量%のヘミセルロースを含む水性液体中に浸漬させること、

(c) この照射され、浸漬されたウッドパルプをプレスし、アルカリセルロースを形成させること、

(d) このアルカリセルロースをキサントゲン酸化して、キサントゲン酸セルロースを生成させること、

(e) このキサントゲン酸セルロースを水性液体中に溶解させ、ビスコースを形成させること、

(f) このビスコースをダイを通して酸性浴に押出し、そこで、ビスコースを凝集させ、そして再生させて、伸長セルロース部材を形成させること、および、 20

(g) この伸長セルロース部材を洗浄し、そして乾燥させること、

の工程を含み、

ビスコース中のソーダ/セルロース比が0.35 ~ 0.50であることを特徴とする、伸長セルロース部材の製造法。

【請求項 7】

ビスコース中のソーダ/セルロース比は0.37 ~ 0.45であることを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

キサントゲン酸化工程 (d) において導入される二硫化炭素の量は、アルカリセルロース中のセルロースの重量を基準として15 ~ 25 重量%であることを特徴とする、請求項 6 または 7 記載の方法。 30

【請求項 9】

工程 (e) において用いられる水性液体が水であることを特徴とする、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

押出工程 (f) の前に、二硫化炭素がビスコース中に注入されることを特徴とする、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記伸長部材が標準ビスコースレーヨン繊維であることを特徴とする、請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はビスコースおよびその製品の製造に関し、詳細には、繊維またはフィルムのような伸長部材の製造に関する。

背景技術

ビスコースプロセスは長年にわたって知られており、そして、例えば、K. Goetze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer-Verlag, 3rd edition (1967) (かなり詳細にわたる) および「セルロース」(“Cellulose”)という題の文献、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishing, 5th edition, Volume A5 (1986 50

)(より一般的な記載)に記載されている。

ビスコースプロセスの従来の工程は簡単に次のように要約できる。溶解グレードのウッドパルプ(または他の適切なセルロース源)を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬する。プレスにより過剰の液体を除去し、アルカリセルロースを生じさせる。このアルカリセルロースは、通常、空気中で数時間、予備熟成されて、酸化分解が起こり、それにより、セルロース鎖の重合度が低下する。アルカリセルロースは二硫化炭素と反応(キサントゲン酸化)してキサントゲン酸セルロースを生成し、それは、その後、水性液体(希水酸化ナトリウム水溶液または水)中に溶解されて、ビスコースと呼ばれる溶液を形成する。ビスコースは、周囲温度付近で数時間、貯蔵することにより、熟成される。その間、キサントゲン酸基の再配置を含む化学変化が起こる。ろ過および脱気を含む他の操作もこの間にビスコースに対して行われる。繊維またはフィルムのような伸長部材の製造において、熟成されたビスコースは、その後、ダイを通して水性酸浴(通常には、硫酸をベースとする)中に押出されて、そこで、それは凝集し、そしてキサントゲン酸セルロースからセルロースは再生される。押出プロセスは、一般に、繊維製造においては紡糸およびフィルム製造においてはキャストイングと呼ばれる。再生した伸長セルロース部材は、その後、洗浄されて不純物が除去され、そして乾燥される。

ビスコースの技術において、キサントゲン酸化工程において導入された二硫化炭素の重量に関して、ビスコース中の含有分を、アルカリセルロース中のセルロースの重量百分率として表現することが一般的である(C i Aに対する% C S₂)。これは、しばしば、ビスコース中のセルロースを基準としたC S₂含有分(C i Vに対する% C S₂)と呼ばれる(より低い精度)。アルカリセルロース中のセルロース百分率(% C i A)は、酸性化、水による洗浄および乾燥により重量分析的に評価されうる。ビスコース中のセルロースの百分率(% C i V)は、硫酸の再生、水による洗浄および乾燥により、重量分析的に評価されうる。アルカリセルロースおよびビスコースのアルカリ度(それぞれ% S i Aおよび% S i V)は逆滴定により滴定分析的に評価されうる。ここで、分析される材料は、最初に既知の量の硫酸により酸性化され、そしてその後、残留硫酸は水酸化ナトリウムに対する滴定により評価される。このように測定されるアルカリ度は、通常、対応する水酸化ナトリウムの重量%として報告される。ビスコース中のセルロースに対するアルカリの重量比は、一般に、ソーダ/セルロース比またはアルカリ比と呼ばれる。

ビスコースは、標準(通常、従来)のビスコース繊維と、工業用ヤーンおよびモダル繊維(ポリノジックタイプおよびHWMタイプを含む)のような種々の特殊なタイプとの両方の製造のために用いることができ、全てのこのような繊維はビスコースレイヨンとして一般に分類されている。ビスコースは、セルロースフィルムおよびフードケースおよびティーバッグのようなセルロース製品の製造に用いることもできる。このような特殊繊維は、特殊なビスコースの使用を要求するが、他の製品は、一般に、標準(通常、従来)のビスコースを用いて製造される。一般に、標準ビスコースの製造に用いる方法は、十分な製品特性を維持しながら、コストを最小限にするという希望を反映するが、特殊タイプの製造に用いる方法は特殊な製品特性を得るという主たる希望を反映し、コストは重要性は二次的なものである。製品特性は、とりわけ、セルロース含有分、アルカリ含有分、粘度および熟成の度合い(キサントゲン酸置換度、値)を含む押出におけるビスコースのパラメータ、および、硫酸含有分、硫酸ナトリウム含有分、硫酸亜鉛含有分および温度のような浴のパラメータにより制御されることはよく知られている。これらおよび他のパラメータは相互に依存するものであり、そして、もし、製品特性を維持し、または、最適化しようとするならば、1つのパラメータの変更によって、1つ以上の他のパラメータの変更が必要になることがある。

ビスコースプロセスにおいて用いられる、二硫化炭素、水酸化ナトリウムおよび硫酸を含む、消費されうる薬品の量を低減することにより、ビスコースプロセスのコストを低減しようとする努力が長年にわたってなされてきた。これまでに挙げられた製品特性に対する努力とともに、ビスコースのろ過性は、(とりわけ)、アルカリセルロースおよび溶解用溶液のアルカリ度並びに用いる二硫化炭素の量によって影響が及ぼされることはよく知ら

10

20

30

40

50

れている。ろ過性はキサントゲン酸化工程中に導入される二硫化炭素の量とともに変化することはよく知られている。工業規模の運転のための許容される最小量は、ウッドパルプの品質および装置設計の進歩的な改良、薬品添加剤の使用、等によって、長年にわたって、C i A に対する CS_2 として、約 30 ~ 35 % またはそれ以上から約 25 ~ 30 % に低減された。同様に、もし、ソーダ/セルロース比を特定の値よりも下げると、ビスコースのろ過性は悪影響を受けるであろうということがよく知られている。最適なソーダ/セルロース比は約 0.83 であり、そして、このオーダーの実比率は幾つかの特殊タイプの繊維の製造において用いられている。標準ビスコースの製造において、工業規模の運転において用いられてよい最小のソーダ/セルロース比は約 0.55 であることが判っており、その値は長年にわたって殆ど変化していない。

10

ビスコースの品質（即ち、ろ過性）は、その製造の重要工程、特に、浸漬、キサントゲン酸化および溶解の工程の間に含まれるヘミセルロースの量とともに変化することもよく知られている。もし、純粋なカセイソーダが浸漬および溶解工程の間に用いられるならば、または、キサントゲン酸化の前にアルカリセルロースからヘミセルロースを除去する努力がなされるならば、改良した結果は得られる。純粋な薬品の使用は実験室においては現実的であるかもしれないが、工場においては現実的でないであろう。予備熟成されたアルカリセルロースからヘミセルロースを除去するように機能する、GB-A-1,256,790 に記載されている「2 段階浸漬（double steeping）または S I N I 技術」のような方法は商業的に許容されなかった。浸漬の間に溶解しているかなりの割合のヘミセルロースは、例えば、溶解用溶液中に包含されることにより、満足される製品中に取り込まれてよく、そして、この材料を廃棄することは商業上も、また、環境上も健全でないであろう。

20

DE-A-2,941,624 は、ウッドパルプからビスコースを製造するための方法を記載しており、このウッドパルプは、浸漬工程の前に 1 ~ 30 k G y の量の高エネルギー電子により照射され、その後、19 % 未満、好ましくは約 16 % の水酸化ナトリウムを含む溶液に浸漬される。このことは、従来法に対して多くの利点を有すると言われている。浸漬工程において用いられる水酸化ナトリウムの濃度は下げることができ、結果として、水酸化ナトリウム、二硫化炭素および硫酸の消費における節約がなされうる。低下した二硫化炭素の使用の結果として、再生および洗浄の間に放出される二硫化炭素および硫化水素から生じる環境汚染が低減される。適切に選ばれた照射度では、予備熟成工程は省略できる。C i V に対して 24 ~ 28 % の CS_2 を用いた良好なる過性のビスコースの調製が例として挙げられ、製品は 8 重量 % のセルロースおよび 5.3 または 5.8 重量 % のアルカリ（ソーダ/セルロース比、0.66 または 0.73）を含む。SU-A-1,669,916 は、このようなプロセスにおいて、より少量の CS_2 の使用を記載している。C i A に対して 9.3 % ~ 23.1 % の CS_2 を用い、8.4 重量 % のセルロースおよび 6.4 重量 % のアルカリ（ソーダ/セルロース比、0.76）を含む、満足されるろ過性のビスコースの調製が例として挙げられる。

30

発明の開示

本発明の目的は、ビスコースプロセスのコストを、特に、工業規模での標準ビスコースレーヨン繊維およびフィルムの製造において低減する手段を提供することである。

本発明によると、ビスコースの製造法は提供され、その方法は、

40

（a）溶解グレードのウッドパルプを、1 ~ 30 k G y、好ましくは 7 ~ 23 k G y の照射量で高エネルギービームによって照射すること、

（b）この照射されたウッドパルプを水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬させること、

（c）この浸漬され、照射されたウッドパルプをプレスし、アルカリセルロースを形成させること、

（d）このアルカリセルロースをキサントゲン酸化して、キサントゲン酸セルロースを生成させること、および、

（e）このキサントゲン酸セルロースを水性溶液中に溶解させて、ビスコースを形成させること、

の工程を含み、

50

ビスコース中のソーダ／セルロース比は0.35～0.50の範囲であり、好ましくは0.37～0.45の範囲であることを特徴とする。本発明により製造されたビスコースは良好なる過性であることが驚くべきことに発見された。

本発明によると、伸長セルロース部材の製造法が更に提供され、その方法は、

(a) 溶解グレードのウッドパルプを、1～30 kGy、好ましくは7～23 kGyの照射量で、高エネルギービームによって照射すること、

(b) この照射されたウッドパルプを水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬させること、

(c) この浸漬され、照射されたウッドパルプをプレスして、アルカリセルロースを形成させること、

(d) このアルカリセルロースをキサントゲン酸化して、キサントゲン酸セルロースを生成させること、 10

(e) このキサントゲン酸セルロースを水性溶液中に溶解させ、ビスコースを形成させること、

(f) このビスコースをダイを通して酸性浴に押出し、そこで、ビスコースを凝集させ、そして再生して、伸長セルロース部材を形成させること、および、

(g) この伸長セルロース部材を洗浄し、そして乾燥させること、

の工程を含み、

ビスコース中のソーダ／セルロース比は0.35～0.50の範囲であり、好ましくは0.37～0.45の範囲であることを特徴とする。この伸長部材は繊維またはフィルム 20
の形態をとってよい。伸長部材は、他のビスコースパラメータおよび酸性浴パラメータを大きく変更することなく、本発明により容易に製造できること、および、このような伸長部材は、工程(a)を用いず、そしてビスコース中のソーダ／セルロース比が約0.55～0.6である、完全に従来の技術によって製造した伸長部材の性質と同等の性質を有することができることを意外にも発見した。

ウッドパルプは、ハードウッドであっても、または、ソフトウッドであってもよく、硫酸塩もしくは亜硫酸塩法のような従来の方法によって製造されたものであってよい。それは、通常、少なくとも85重量%、しばしば90～98重量%のセルロースを含む。溶解グレードのセルロースの他の源も用いられてよい。照射はイオン照射、好ましくは電子ビームを用いて行われるが、線のような他のエネルギー源も用いてよい。照射は、便利 30
には、アイソドーズ技術を用いて行われてよく、即ち、照射源付近の表面および照射源からより離れた表面が受ける照射量が同等の大きさであるような厚さ、例えば、約5 cmの厚さのウッドパルプの積層シート上で行われてよい。ウッドパルプ積層の内部に発生する二次電子は積層のより離れた部分が受ける照射量を増加するように作用する。

浸漬は従来のいずれの方法で行われてもよく、選ばれた方法に適した温度において、例えば、シート浸漬またはスラリー浸漬で行われてよい。浸漬溶液は、通常、14～20、しばしば、15～17重量%の水酸化ナトリウム、および、0.1～5、しばしば、0.5～3.0重量%のヘミセルロース(即ち、セルロースを含む、溶解した被酸化性材料であって、ジクロメート酸化により評価できる)を含む。本発明の方法において、浸漬溶液中の水酸化ナトリウムの濃度は、未照射のウッドパルプにおけるよりも、有利には幾分低く、例えば、1～2%低い。アルカリセルロースは、好ましくは、28～3 40
8、さらに好ましくは32～35重量%のセルロース、および、13～16重量%のアルカリ(NaOHとして表記して)を含む。アルカリセルロースは、所望ならば、キサントゲン酸化の前に予備熟成されてもよいが、もし、適切な照射量を用いるならば、予備熟成は必要ない。従って、一般に、浸漬溶液中に予備熟成のための触媒を含む必要はない。キサントゲン酸化の工程に導入されるセルロースの重合度(D.P.)は、好ましくは200～500であり、より好ましくは250～450である。セルロースの重合度(D.P.)は水性の金属／アミン錯体溶剤、例えば、銅アンモニア(cuprammonium hydroxide)溶液中のセルロースの希釈溶液の粘度測定法により便利に評価される。TAPPIスタンダードT206をベースとする適切な方法を、以下において、試験法1として記載する。

1. セルロースのD.P.は1分子当たりの無水グルコース単位の数 50

のように測定されたD・P・は粘度平均D・P・であることが理解されるであろう。キサントゲン酸化工程は、従来の方法のいずれかにおいて、バッチ様式で行われるか、または、連続的に行われてよい。キサントゲン酸化工程に導入される二硫化炭素の量はC i Aに対して15～30重量%、好ましくは15～25重量%であってよい。本発明の方法において、低下した量のCS₂を使用することは、コスト面において有利であるだけでなく、加えたCS₂のより低い割合のものがH₂S生成性の副生成物に転化することも判った。水性の溶解用溶液は、通常、0～3.0、しばしば、0.5～2.5重量%の水酸化ナトリウムを含む。溶解用溶液は水であってもよい。それは、また、浸漬溶液（一般に、浸漬溶液が希釈されて、溶解用溶液が得られる）中に溶解したヘミセルロースおよび/またはリサイクルされたビスコース（例えば、フィルターから回収されたもの）に由来する、溶解したセルロース材料を0～1.0、しばしば、0.1～1.0重量%含んでよい。ビスコースは、通常、7～11重量%、好ましくは8～10重量%のセルロースを含む。良好な品質のビスコースは、C i Aに対して15～25%のCS₂且つ0.35～0.50のソーダ/セルロース比を用いて製造されることが驚くべきことに判った。

上記に記載したように、浸漬回路からある割合の溶液を取り出し、そしてそれを希釈して溶解用溶液を提供することが一般に行われる。本発明の方法において用いられる溶解用溶液は、一般に、従来の方法において用いられる溶液よりも低い濃度の水酸化ナトリウムを含み、そしてその為、より少量の浸漬溶液しか取り出す必要がないことは評価されるであろう。浸漬溶液中のヘミセルロースの平衡濃度は、それ故、本発明の方法が用いられるときに、従来の方法が用いられる場合よりも高い傾向がある。それ故、その濃度が所望されないほど高い平衡値に上がらないように、浸漬溶液回路からヘミセルロースを除去することが望ましいであろう。浸漬溶液からの過剰のヘミセルロースの除去の技術は知られており、そして、透析および逆浸透を含む。

本発明の方法により調製されるビスコースは、従来の添加剤、例えば、浸漬、キサントゲン酸化および溶解の工程を補助する界面活性剤、および紡糸変性剤として機能するポリ（アルキレングリコール）およびアミンのようなビスコース添加剤をさらに含んでよい。

ビスコースが所望の熟成度（塩値（salt figure）、ホッテンロス値（Hottenroth number）および-値測定のような技術により評価されうる）を達成するまで、再生の前にビスコースを貯蔵することが一般に必要である。比較的少量のCS₂を使用することにより、比較的低い初期-値となり、その為、過剰熟成を避けるために、熟成時間および温度を注意深く制御する必要があるであろうということが理解されるであろう。このような場合には、-値を上げるために押出の直前に、液体のCS₂をビスコース中に注入することが有利であろう。この手順は、このように導入されたCS₂は高い効率および低い副生成物生成をもってセルロースと反応し、その為、CS₂の全消費量は従来のものより少量であるという利点を有する。液体のCS₂は、好ましくはビスコース中にバレルまたは同様のミキサーによって混合される。それにより注入されるCS₂の量はC i Vに対して0.1～2.0%の範囲であろう。

本発明により調製されるビスコースは、従来法のように取り扱われ、そしてろ過および脱気のような従来のプロセス操作に付され、そして従来の装置において紡糸され、またはキャストされる。従来のビスコースと比較して、本発明の方法により製造されたビスコースの低下したアルカリ度を補うために再生浴の酸性度を下げることが望ましいことが判ったが、一般に、満足される製品を製造するための標準的な紡糸条件に対する変更が殆ど必要ないことが驚くべきことに判った。標準繊維の製造のための典型的な標準紡糸浴は7～12重量%の硫酸、0.5～3重量%の硫酸亜鉛、および、12～30、しばしば、20～30重量%の硫酸ナトリウムを含み、フィルムの製造のための通常のキャスト浴は、同様であるが、硫酸亜鉛を含まない。押出された伸長部材は、従来法のように、洗浄され、仕上げられ、乾燥され、そして回収されてよい。

試験法1 - 銅アンモニウム溶液の粘度およびD・P・の測定

この試験は、T A P P I 標準T 2 0 6 o s - 6 3をベースとする。15±0.1g/lの銅および200±5g/lのアンモニアを含み、そして0.5g/l未満の亜硝酸を含む、銅アンモニウム溶液

10

20

30

40

50

(cuprammonium hydroxide solution) (Shirley Institute standard) 中にセルロースを溶解させ、正確に判っているセルロースの濃度 (約 1 %) の溶液を提供する。20 において Shirley ビスコメータを通る溶液の流れ時間を測定し、その時間から、粘度は標準的な方法で計算できる。粘度平均 $D.P.$ は下記の実験式を用いて決定される。

$$D.P. = 412.42851n \{ 100(t - k/t) / n.C \} - 348$$

(式中、 t は秒による流れ時間であり、 k は重力定数であり、 C はチューブ定数であり、そして n は g/ml による試験の温度における水の密度 (20 で 0.9982) である)。

本発明を次の例により例示し、ここで、部および割合は特に指示がないかぎり重量基準である。

10

例 1

溶解グレードのウッドパルプを高エネルギー電子ビームにより照射し、 $D.P. 370$ とする。照射されたウッドパルプの試料 $300 g$ をスラリー浸漬し、そしてスラリーを遠心分離して、アルカリセルロース (32 ~ 33 % セルロース、14.5 ~ 15.5 % $NaOH$) を生じさせる。浸漬溶液中の $NaOH$ の濃度は $200 g/l$ であり、そして温度は 40 であった。この試料をキサントゲン酸化し、そして溶解させて、ビスコースを生じさせた。溶解のために用いた溶液は、水を用いた試料 4 を除いては、希水酸化ナトリウムであった。

照射していないウッドパルプの対照試料を、 $240g/l$ の $NaOH$ を含む溶液中に 40 において浸漬し、そして予備熟成して $D.P. 370$ とした。この試料をキサントゲン酸化し、そして希水酸化ナトリウム中に溶解させ、ビスコースを生じさせた。さらなる実験の詳細および平均結果を表 1 に示す。

20

表 1

試験 番号	ヘミ g/l	CiA に対 する $CS_2\%$	CiV %	SiV %	A.R.	B.F. 秒	° Hott	Kw	C.C.
対照	0	32	9.02	5.01	0.55	62	6.6	216	3720
1	17.7	24	9.28	3.96	0.42	61	4.5	450	5760
2	30	24	9.49	3.62	0.38	64	3.8	287	6090
3	0	18	9.02	3.72	0.41	54	3.3	360	6840
4	4.4	18	9.16	3.45	0.37	64	3.4	360	6165

ヘミ g/l は浸漬溶液中のヘミセルロースの濃度を示す。A.R. はアルカリ比 ($SiV \% / CiV \%$) を示す。B.F. は 30 における落下ボール法により測定したビスコースの粘度を示す。° Hott は 15 % 塩化アンモニウムを用いたホッテンロス法 (Hottenroth method) により測定された、新たに作ったビスコースの熟成度を示す。Kw はろ過性を示し、より低い値であるほど、より良好な品質のビスコースであることを示す。C.C. は $1 ml$ のビスコース当たり 8 マイクロメートルより大きいサイズの溶解していない粒子を示し、1 部のビスコースおよび 4 部の非常によくろ過された $NaOH$ 溶液からなる試料に対して、コルターカウンター (Coulter Electronics Limited の商標名) を用いて測定されたものである。

40

試料 1 ~ 4 は、対照よりも若干低いろ過性を示したが、全ての試料は非常に良好なる過性であると考えることができる。

試料 1 および対照試料を、 $50 m/min$ でビスコース繊維製造において用いられる標準紡糸金口を通して標準紡糸浴中に向けて紡糸し、延伸し、そして切断して、1.3 d tex である最終のデニールのステーブル繊維を形成し、洗浄し、そして乾燥した。紡糸安定性は良好であった。両方の試料は、生産規模で製造した繊維と同様の繊維特性 (靱性および伸

50

長性)を有した。

例 2

溶解グレードのウッドパルプ (SAICCOR、SAPPI-SAICCOR (Pty.) Ltd.の商標名) (130 トン (tonne)) を高エネルギー電子ビーム (15.5 kGy の表面照射量) により照射し、D.P. 370 (パルプ A) を提供した。第二の試料 (20 トン) を照射 (19 kGy の表面照射量) し、D.P. 350 (パルプ B) を提供した。照射したウッドパルプをスラリー浸漬し、そしてスラリーをロータリープレスでプレスし、アルカリセルロース (名目で 32 ~ 35 % セルロース、14 ~ 16 % NaOH) を生じさせた。照射していない対照の試料およびパルプ A を、16 % の NaOH および 20 g/l のヘミセルロースを含む溶液中に 40 で浸漬し、パルプ B を 16 % NaOH および 30 g/l のヘミセルロースを含む溶液中に 50 で浸漬した。対照試料の場合には従来の予備熟成の後であるが、パルプ A および B の場合には予備熟成を行わずに、アルカリセルロースをバッチ様式でキサントゲン酸化し、そして希水酸化ナトリウム中に溶解させ、ビスコースを生じさせた。照射したパルプは、より少ない CS₂ レベルにも係わらず、より長いキサントゲン酸化時間を必要とするようであった。実験の更なる詳細および平均の結果を表 2 に示す。

パルプ バッチ CiA に対 CiV SiV A.R.

	回数	CS ₂ %	%	%	A.R.
対照	-	31.0 ~	8.8	5.2	0.59
		32.0			

対照	11	29.7	9.05	5.58	0.61
----	----	------	------	------	------

対照	20	25.9	8.96	5.29	0.59
----	----	------	------	------	------

A	18	23.5	8.86	4.06	0.46
---	----	------	------	------	------

A	9	21.7	8.83	4.18	0.47
---	---	------	------	------	------

B	40	21.9	9.33	4.51	0.48
---	----	------	------	------	------

B.F.	S.F.	Kw	C.C.
------	------	----	------

秒

40 ~ 45	-	-	8000 ~ 12000
---------	---	---	--------------

40	5.8	810	14600
----	-----	-----	-------

44	5.1	1310	17800
----	-----	------	-------

51	5.8	830	8800
----	-----	-----	------

51	5.4	820	9600
----	-----	-----	------

45	5.7	830	12200
----	-----	-----	-------

A.R. はアルカリ比 (SiV %/CiV %) を表す。B.F. は 30 における落下ボール法により測定されるビスコースの粘度を表す。S.F. は新たに製造されたビスコースの塩値 (salt figur

e) (塩化ナトリウム法により測定された熟成度)を示す。Kwはろ過性を表し、より低い値はより良好な品質のビスコースを示す。C.Cは1 m lのビスコース当たり8マイクロメートルを越えるサイズの溶解していない粒子を示し、1部のビスコースおよび4部の非常によくろ過された6% NaOH溶液からなる試料に対してコルターカウンター (Coulter Electronics Limitedの商標名)を用いて測定される。

照射されたパルプおよび照射されていないパルプから製造したビスコースの試料を、CS₂のH₂S-生成性副生成物への転化に関する0、6および12時間の老化で評価した。表3に示す結果が得られた。

表 3

パルプ	CiA % に対するCS ₂ %	CS ₂ のH ₂ S への転化率 %		
		0 時間	6時間	12 時間
対照	31	11.9	16.7	-
照射	22	7.8	12.1	15.2

10

このように、どの示した時間においても、本発明により製造されたビスコースから得られたH₂Sの絶対量がより少量であるだけでなく、より低い割合のCS₂がH₂S-生成性物質に転化された。このことは、経済的および環境的見地からみて顕著な利点である。

ビスコースを、従来法のように、10~12時間熟成し、ろ過し、脱気し、そして1.3dtexの繊維に紡糸した。パルプAビスコースおよびパルプBビスコースでの工場フィルターブロック性能は、CiAに対して31~32%のCS₂を用いて製造した対照ビスコースのものと同等であった。

20

ビスコースを、50~70 m /分で、標準紡糸口金を通して、8.0~9.5% H₂SO₄、0.6~0.9% ZnSO₄および23.5~28.0% Na₂SO₄を含む浴中に向けて紡糸し、延伸し、切断してステープル繊維を形成させ、洗浄し、そして乾燥した。対照試料およびパルプA試料の名目の繊維D.P.は310であり、パルプB試料では280であった。

紡糸安定性および品質は全く良好であった。試し条件下(従来の操作の間の6時間と比較して10~12時間の熟成時間)において、低い生産速度で運転された結果として、パルプAおよびパルプBの実験において、紡糸におけるビスコースの塩値(salt figure)は低く、そして変えることができた。本発明の方法により製造された繊維は、それにも係わらず、満足できる引張特性、凝集性および染料親和性を示した。この繊維の純度(発泡性、pH並びに水性抽出および有機抽出により測定して)、その水膨潤性およびそのシンク時間は従来のように製造した繊維と同等であった。

30

例 3

下記表4に示した条件下で、例2に記載した試みの間にシングルバッチ実験を行い、その結果を表4に示す。キサントゲン酸化物を水中に溶解し、最小の可能なソーダ/セルロース比を得た。

表 4

パルプ	CiA に対	CiV	SiV	A.R.
	CS ₂ %	%	%	
A	23.4	8.96	3.33	0.37
B	19.3	9.28	4.16	0.45
B	18.5	9.24	4.06	0.44
B	21.7	9.77	4.27	0.44

10

B.F.	S.F.	Kw	C.C.
秒			
52	6.3	-	9300
52	4.0	1020	11400
52	4.0	970	6000
69	5.2	490	5800

20

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ハイダーシ, ゲーツァ

ドイツ連邦共和国, デー 9 3 3 0 9 ケルハイム, ペフラーベルクシュトラッセ 2 7

(72)発明者 ボーギー, タトヤーナ

ドイツ連邦共和国, デー 9 3 3 4 2 サール, ドルフシュトラッセ 1 6

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 西独国特許出願公開第2 9 4 1 6 2 4 (D E , A)

米国特許第3 7 2 8 3 3 0 (U S , A)

英国特許出願公開第1 2 5 6 7 9 0 (G B , A)

特開昭5 9 - 0 0 4 6 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

D01F 2/06

C08B 9/00