



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 260 187 A3

4(51) C 08 B 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 B / 292 496 7	(22)	15.07.86	(45)	21.09.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72)	Schleicher, Harry, Prof. Dr.; Lang, Hermann, Dr.; Laskowski, Ilse, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen in Alkalilaugen. Ziel und Aufgabe ist es, einen verbesserten Lösezustand zu erreichen, indem der Anteil der ungelösten Cellulosepartikel so gering wie möglich gehalten wird und bereits entstandene Gele wieder in den Lösungszustand überführt werden. Die Aufgabe wurde gelöst, indem die Celluloselösung nach ihrer Abkühlung unter 278 K auf eine Temperatur bis 373 K erwärmt, nachfolgend erneut abgekühlt und anschließend bei Raumtemperatur weiterverarbeitet wird. Die Abkühlung und Erwärmung kann mehrfach wiederholt werden. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Filmen, Folien, Fäden oder anderen Formkörpern aus Cellulose und für chemische Umsetzungen der gelösten Cellulose.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen in wäßrigen 5 bis 20%igen Natronlauge ohne oder mit allgemein üblichen Löslichkeitsverbesserten Zusätzen bei Cellulosegehalten zwischen 2 bis 12% und einem Cuoxam-DP der Cellulose größer 100 durch Abkühlen der Celluloselösung im Temperaturbereich oberhalb der Gefrieretemperatur der Lösung und unterhalb 278 K und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Celluloselösung nach dem Abkühlen unter Scherbeanspruchung auf eine Temperatur bis zu 373°K erwärmt, nachfolgend wieder abgekühlt und anschließend in bekannter Weise bei Raumtemperatur weiterverarbeitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Abkühlung und Erwärmung im Wechsel mehrfach wiederholt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäß hergestellte Celluloselösungen sind geeignet zur Herstellung von Filmen, Folien, Fäden und anderen Formkörpern aus Cellulose sowie zum Verspinnen, Überziehen und Verkleben von Gegenständen, aber auch für chemische Umsetzungen der gelösten Cellulose.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Celluloselösungen in Alkalilauge ist seit langem bekannt (Götze, K.: Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg/New York 1967, S. 350–351). Da das Lösevermögen reiner Alkalilauge für Cellulose begrenzt ist, gelangten vor allem Regeneratcellulose bzw. hydrolytisch abgebaute Cellulose als Ausgangsmaterial zum Einsatz (DE-PS 155745, 418056, 523271).

Das Lösevermögen von Natronlauge kann durch Zusätze von Lithiumhydroxid (DE-OS 3247776), Zinkat (Treiber, E. N. und Abrahamson, A.: Das Papier 13 [1959] 253–262), Harnstoff, Cyanamid und andere Kohlensäurederivate (US-PS 1771461, GB-PS 216475, AT-PS 101001, SU-US 950734, Kisperslak, E. Z., Paksver, A. B., Maljugin, Ju. Ja. und Nikitina, A. O.: Chim. volokna [1979] 6, 26–27), organische Basen wie quaternäre Ammoniumhydroxide (DE-PS 443095) allein, aber auch in Mischungen untereinander (DE-OS 3247776, Sarkov, V. I. und Amosov, V. A.: Sbornik tr. VNII cellulozno-bum. prom-sti 65 [1975] 119–25, Moskau, Lesnaja prom-st') verbessert werden. Außerdem kann die Lösekraft der Natronlauge oder der o. g. Mischungen durch Absenkung der Temperatur erhöht werden. Das gestattet, die entsprechende Ausgangscellulose vollständiger zu lösen oder konzentriertere Cellulose-Lösungen herzustellen oder Cellulosen mit einem höheren DP zu verwenden (DE-OS 3247776, DE-PS 523271, Kisperslak, E. Z. u. a. Chim. volokna [1979] 6, 26–27). Neben dem erwähnten Abbau des Cellulosepolymerisationsgrades bzw. dem Umfällen der Cellulose können auch andere Aktivierungsarten ohne bzw. mit geringem Abfall des DP das Auflösen der Cellulose in den alkalischen Medien verbessern (GB-PS 216475, EP-PS 0147634). Alle angeführten alkalischen Systeme haben aber den Nachteil, daß diese Celluloselösungen insbesondere bei höheren für die Festigkeit der Formkörper notwendigen Polymerisationsgraden und/oder höheren Cellulosekonzentrationen zur Gelierung neigen (DE-PS 523271, DE-OS 3247776). Diese Gelbildung findet spontan bei Raumtemperatur, aber besonders rasch bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur statt und ist irreversibel (DE-PS 523271). Die so gebildeten Gele sind nicht durch weiteres Abkühlen analog dem Lösevorgang auflösbar. Es wird deshalb nach der Auflösung der Cellulose in der Kälte ein sofortiges Erwärmen der Celluloselösung vorgeschlagen (DE-PS 523271, DE-OS 3247776). Dabei bleiben aber stets ungelöste Cellulosepartikel (DE-OS 3247776) und nach eigenen Untersuchungen Cellulosefasern im Stadium der Kugelbauchquellung zurück, die die Filtration und Verarbeitung der Lösung erschweren. Andererseits muß aber auch die Erwärmung der Lösung kontrolliert durchgeführt werden, da zu hohe Temperaturen auch zur Koagulation der Lösung führen (DE-OS 3247776, DE-PS 523271).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der Herstellung von Celluloselösungen in Alkalilauge den Anteil an ungelösten Cellulosepartikeln so gering zu halten, daß die Filtration bzw. weitere Verarbeitung der Lösung wesentlich erleichtert wird, und daß bereits angelierte und vergelte Lösungen erneut verwendet werden können.

Aufgabe der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, den von der Cellulosekonzentration, dem Polymerisationsgrad und der Temperatur abhängigen Löseprozeß so zu beeinflussen, daß die entstandenen Cellulosegele wieder in Lösung gebracht werden können oder die Lösezeit bis zur Gelbildung bei tiefen Lösetemperaturen beliebig verlängert werden kann.

Merkmale der Erfindung

Überraschend wurde gefunden, daß die bei der Abkühlung von Celluloselösungen im Temperaturbereich oberhalb der Gefrieretemperatur der Lösung und unterhalb 278 K sich spontan bildenden und als irreversibel gehaltenen Gele durch Erwärmung bis zu 373 K unter Scherbeanspruchung und erneuter Abkühlung auf Lösetemperatur wieder gelöst werden. Dabei kann es in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad, der Cellulosekonzentration und der Lösemittelzusammensetzung beim Erwärmen zur Ausfällung der Cellulose kommen. Kühlt man jedoch diese Mischung unter Scherbeanspruchung, vorzugsweise Rühren, erneut ab, wird die Cellulose dadurch wieder gelöst. Es stellte sich heraus, daß der Zustand der Gelbildung auch von vornherein stark vermindert werden kann, wenn die Lösezeit bis zur Gelbildung bei tiefen Lösungstemperaturen durch zwischenzeitliche Erwärmung der Lösung beliebig verlängert wird. Das erreicht man, indem die Celluloselösung kurz vor der Gelbildung beim Abkühlen wieder auf vorzugsweise 293 bis 333 K erwärmt und erneut auf unter 278 K wieder abkühlt. Dieser Vorgang des Abkühlens und Erwärmens kann mehrfach wiederholt werden.

Durch die intervallmäßige Abkühlung und Erwärmung kann somit der Gehalt an ungelösten Partikeln sehr stark verringert und die Lösequalität verbessert werden.

Als Celluloselösungen eignen sich Lösungen in wäßrigen reinen oder gemischten oder mit anderen Löslichkeitsverbesserten Zusätzen versehene Alkalilaugen. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß der Anteil an ungelösten Cellulosepartikeln in der Celluloselösung so gering ist, daß eine gute Filtrierbarkeit erreicht wird.

Weiterhin ist es möglich, bereits vergelte Cellulose wieder aufzulösen und bei Raumtemperatur als Lösung weiterzuverarbeiten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Ein Fichte-Sulfit-Zellstoff vom DP 793 wird durch Elektronenbestrahlung auf einen DP von 538 abgebaut und bei 420 K eine Stunde thermisch aktiviert. 5,77 Teile dieses so behandelten Zellstoffs werden in 94,23 Teilen einer wäßrigen Lösung, die 10% NaOH und 2% ZnO als Zinkat enthält bei Zimmertemperatur zu einem Brei aufgeschlagen und anschließend in einem Gefäß mit Temperiermantel unter Rühren auf 263 K abgekühlt. Nach 35 Minuten wird eine klare Lösung erhalten, die unter dem Mikroskop aber noch viele ungelöste Faserbruchstücke und Fasern im Stadium der Kugelbauchquellung zeigt. Bei Fortsetzung des Lösevorganges unter Kühlung geliert die Lösung nach weiteren 10 Minuten. Eine Zugabe von weiteren 46 Teilen Löselauge und weiterem Rühren unter Kühlung löst das Gel im Verlaufe von 3 Stunden nicht wieder auf. Im Gel werden unter dem Mikroskop noch zahlreiche ungelöste Cellulosepartikel ermittelt.

Beispiel 2:

3 Teile Zellstoff nach Beispiel 1 werden mit 50 Teilen einer wäßrigen Lösung, die 10% NaOH, 2% ZnO als Zinkat und 6% Harnstoff enthält, versetzt und nach Beispiel 1 bei 263 K aufgelöst. Bei dieser Temperatur geliert die Lösung nach einer Stunde. Das Gel wird nach Wechsel des Temperiermittels unter Rühren 20 Minuten auf 313 K erwärmt. Anschließend wird die trübe Lösung wieder auf 263 K abgekühlt. Die so erhaltene klare Lösung wird auf Zimmertemperatur erwärmt und ist 4 Tage haltbar.

Beispiel 3:

Eine Lösung nach Beispiel 1 aus 3 Teilen Zellstoff und 50 Teilen Lösungsmittel wird 15 Minuten auf 373 K erwärmt. Während des Erwärmens fällt die Cellulose aus. Diese Mischung wird 10 Minuten bei 263 K gerührt und die ausgefallene Cellulose dabei gelöst. Die sofort auf Raumtemperatur erwärmte Lösung ist mehrere Stunden haltbar.

Beispiel 4:

5 Teile Zellstoff nach Beispiel 1 werden in 95 Teilen 10%iger Natronlauge bei 263 K gelöst. Im Moment des Erhaltens einer klaren Lösung geliert dieselbe. Das Gel wird unter Rühren 20 Minuten auf 323 K erwärmt und danach auf 263 K abgekühlt. Es wird eine klare Lösung erhalten, die sofort auf Raumtemperatur erwärmt wird und fließfähig ist.

Beispiel 5:

Eine Lösung nach Beispiel 1 wird vor dem Gelieren auf Raumtemperatur erwärmt und nach 5 Minuten wieder für 10 Minuten auf 263 K abgekühlt. Dieser Vorgang wird 5mal wiederholt, wobei die mikroskopisch in einem Tropfen Lösung sichtbaren Cellulosebruchstücke mit jedem Kälte Durchlauf weniger werden.

Beispiel 6:

Eine Lösung wird nach Beispiel 5 bereitet, in dem sie in einem Röhrenreaktor mit Kühl- und Erwärmungszonen zirkuliert, bis der gewünschte Grad an Auflösung erreicht wird.

Beispiel 7:

Ein durch Elektronenbestrahlung auf einen DP von 394 abgebauter Fichte-Sulfit-Zellstoff wird 16 Stunden bei 378 K getrocknet und anschließend bei 420 K thermisch aktiviert. 2 Teile dieses Zellstoffs werden mit 98 Teilen 17%iger Natronlauge, die 2% ZnO als Zinkat und 6% Harnstoff enthält, versetzt und nach Beispiel 5 in Intervallen gelöst.