

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 484/90

(51) Int.Cl.⁵ : **C08L 1/02**
D01F 2/02, 2/10, C08J 5/18

(22) Anmeldetag: 1. 3.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1991

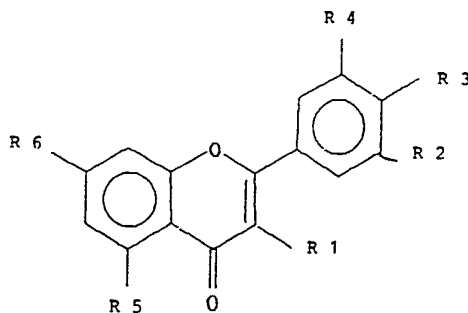
(45) Ausgabetag: 27.12.1991

(73) Patentinhaber:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT
A-4860 LENZING, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) STABILE FORM- BZW. SPINNMASSE

(57) Stabile Form- bzw. Spinnmasse aus 5 bis 35 Masse-% Cellulose, 95 bis 50 Masse-% eines tertiären Aminoxids und gegebenenfalls Wasser als Ergänzung auf 100 Masse-%. Die Masse enthält als Stabilisator eine Verbindung der Formel I, in der R₁ für H, OH oder einen einfachen oder mehrfachen Zuckerrest in pyranosidischer oder glucosidischer Verknüpfung steht und R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ H oder OH bedeuten, enthält. Durch Einsatz von Verbindungen der Formel I als Stabilisator wird ein Abbau der Cellulose und des Lösungsmittels wirkungsvoll hintangehalten und gleichzeitig Endprodukte mit dem erforderlichen Weißgrad erhalten.



AT 393 841 B

Zur Herstellung von Formkörpern, wie Fasern oder Filmen, wird Cellulose in einem tertiären Aminoxid, beispielsweise in N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), gelöst und nach der Formgebung in einem Fällbad koaguliert. Während des LöSENS oder Lagerns der Lösung bei erhöhter Temperatur, tritt ein Abbau der Cellulose und des Lösungsmittels ein. Diese Abbauprodukte können die Endprodukte in erheblichem Maße verfärben bzw. bei der Chemikalienrückgewinnung nur mit erheblichem Aufwand zurückgewonnen werden. Letzteres ist aber notwendig, um eine Belastung der Umwelt zu vermeiden.

Um einen Abbau der Cellulose und des Lösungsmittels zu verhindern und damit das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch Lösen von Cellulose in einem Aminoxid und Ausfällung der Cellulose nach Formgebung aus wirtschaftlicher und umweltentlastender Sicht interessant zu machen, werden Stabilisatoren in geringen Mengen eingesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Di-t-butyl-p-kresol und Mischungen davon mit Alkalihexametaphosphat (DD-PS 229 708), basische Verbindungen wie NaOH, Na₂CO₃ oder Phenyl-β-naphthylamin (DD-PS 218 104) sowie Phosphorsäure und Natriumhexametaphosphat (WÖ-PS 83/4415) verwendet. Auch Ascorbinsäure und Gallussäure, sowie ihre Derivate sind in der einschlägigen Literatur als Stabilisatoren genannt.

Als wirksamste Stabilisatoren haben sich Gallussäure und deren Ester bzw. Phosphorsäure erwiesen.

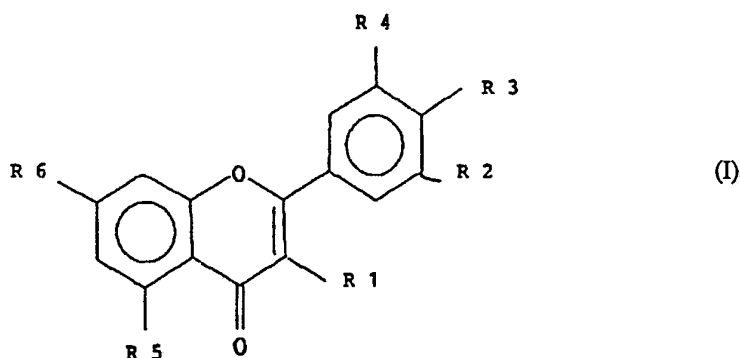
Diese Verbindungen zeigen aber bei den pH-Werten des LöSEvorganges (verdünnte NMMO-Lösungen haben einen pH-Wert von 7 bis 9, Spinnmassen einen pH-Wert von 11 bis 13) eine korrosionsfördernde Wirkung, greifen somit die Apparaturen an und lösen Spuren von Eisen heraus. Werden sie im Laufe der Chemikalienrückgewinnung im System angereichert, so führt der Fe-Gallus- bzw. Fe-Ellagsäurekomplex primär zu einer starken Verfärbung des Lösungsmittels, und in der Folge lagern sich die gebildeten schwarzen Komplexe an den Fasern und Folien an.

Bei dem erforderlichen Bleichprozeß des Endproduktes sind diese farbstoffartigen Verbindungen nicht zu zerstören, im Endprodukt ist der erforderliche Weißgrad nicht zu erhalten.

Es ist auch bekannt (vgl. A. Herp: Oxidative Reductive Depolymerisation of Polysaccharides, Academic Press, 1970), daß Gallussäure nicht nur als Antioxidant, sondern ähnlich wie Ascorbinsäure auch als Autoxidant wirken kann. Bei diesem Verhalten wird vor allem das NMMO angegriffen und zu dem entsprechenden Amin reduziert, wodurch die Wirtschaftlichkeit und Verfahrenssicherheit ungünstig beeinflusst werden.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, einen Stabilisator für Lösungen von Cellulose in einem tertiären Aminoxid, insbesondere NMMO, zur Verfügung zu stellen, mit dem die oben geschilderten Nachteile nicht auftreten.

Gemäß der Erfindung werden stabile Form- bzw. Spinnmassen aus 5 bis 35 Masse-% Cellulose, 95 bis 50 Masse-% eines tertiären Aminoxids, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid, und gegebenenfalls Wasser als Ergänzung auf 100 Masse-% sowie einem Stabilisator vorgeschlagen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Stabilisator eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthalten, in der R₁ für H, OH oder für einen einfachen oder mehrfachen Zuckerrest in pyranosidischer oder glucosidischer Verknüpfung steht und R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ H oder OH bedeuten.

Erfindungsgemäß kommen als Stabilisatoren vorzugsweise Verbindungen der Flavongruppe, insbesondere Rutin (3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon-3-rutinosid), Quercetin (3',3,4',5,7-Pentahydroxyflavon) oder Morin (2',3,4',5,7-Pentahydroxyflavon), in Mengen von 0,001 - 1,5 Masse-%, bezogen auf die Form- bzw. Spinnmasse, in Betracht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Rutin nicht nur eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades der Cellulose verhindert, wodurch sehr gute Produkteigenschaften erzielt werden können, sondern es stabilisiert auch das Aminoxid. Dadurch kommt es zu einer Herabsetzung der Desoxygenerierung des Aminoxids zu den entsprechenden Aminen. Teures Lösungsmittel geht dadurch nicht verloren. Der Prozentsatz der Amine, der aus dem

Chemikalienkreislauf entfernt und entsorgt werden muß, ist dadurch herabgesetzt.

Weiters treten im Endprodukt keine durch die Endbleiche nicht zerstörbare Verfärbungen auf; die erhaltenen Weißgrade entsprechen den Erwartungen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

- 5 Die Beurteilung der Stabilisierungswirkung erfolgt einerseits durch potentiometrische Titration der bei NMMO-Abbau gebildeten, im Vergleich zu NMMO leicht flüchtigen Amine in den Brüden und andererseits durch Bestimmung des Polymerisationsgrades (DP) der koagulierten Cellulose mittels der Cuen-Methode.

Beispiele 1-4:

- 10 Vergleich der Stabilisierungswirkung der verschiedenen Substanzen und der textilen Eigenschaften der aus den Lösungen erhaltenen Fasern

2276 g Zellstoff (Feststoff- oder Trockengehalt 94 %, DP 750) und eine bestimmte Menge an Stabilisator (vgl. Tabelle 1) werden in 26 139 g 60-%iger wässriger N-Methylmorpholinoxid-Lösung suspendiert und während 2 Stunden werden bei 100 °C und einem Vakuum von 50 bis 300 mbar 9415 g Wasser abdestilliert. Die dabei

15 entstehende hochviskose Lösung (900 bis 1200 Pas) besteht aus 11 Masse-% Cellulose (gravimetrisch), 77,5 Masse-% N-Methylmorpholinoxid (potentiometrische Titration) und 11,5 Masse-% Wasser. Diese Lösung wird durch Koagulation der Cellulose in Wasser zu Fasern versponnen. Die Stabilisierungswirkung ist aus der Konzentration der aminischen Abbauprodukte (N-Methylmorpholin und Morpholin) im Destillat (potentiometrische Titration) bzw. dem DP (Cuen-Methode) der ersponnenen Fasern ersichtlich.

20

Tabelle 1

25	Bei- spiel	Stabilisator (Menge)	% Amin in den Brüden	DP	Fasereigenschaften		
					Titer (dtex)	FFk (cN/tex)	FDk (%)
30	1	ohne Stabilisator	1,59	254	1,8	21,1	5,9
	2	22,3 g Phosphorsäure	0,79	480	1,85	45,4	11,2
35	3	1,9 g Gallussäure- propylester (GPE)	0,42	650	1,65	45,7	11,9
	4	1,8 g Rutin	0,42	630	1,63	46,4	10,6

- 40 Die Stabilisierungswirkung des erfindungsgemäß eingesetzten Rutins ist etwa gleich der des Gallussäurepropylesters, Rutin hat aber nicht die eingangs für Gallussäure angeführten Nachteile.

Beispiele 5-9:

- 45 Bestimmung der Wirkkonzentration von Rutin

1748 g Zellstoff (Feststoff- oder Trockengehalt 96 %, DP 750) und eine bestimmte Menge an Rutin (vgl. Tabelle 2) werden in 23 862 g 60-%iger wässriger N-Methylmorpholinoxid-Lösung suspendiert und während 22 Stunden werden bei 100 °C und einem Vakuum von 50 bis 300 mbar 7610 g Wasser abdestilliert. Die dabei entstehende hochviskose Lösung besteht aus 9 Masse-% Cellulose (gravimetrisch), 79 Masse-% N-Methylmorpholinoxid (potentiometrische Titration) und 12 Masse-% Wasser. Diese Lösung wird durch Koagulation der Cellulose in Wasser zu Fasern versponnen.

Die Stabilisierungswirkung ist aus der Konzentration der aminischen Abbauprodukte (N-Methylmorpholin und Morpholin) im Destillat (potentiometrische Titration) bzw. dem DP (Cuen-Methode) der koagulierten Cellulose ersichtlich.

55

Tabelle 2

5	Bei- spiel	Eingesetzte Menge Rutin			% Amin in den Brüden	DP der koagulierten Cellulose
		Gramm	Mol	% i. d. Lösung		
10	5	1,8 g	0,0029	0,010	0,52	600
	6	2,3 g	0,0038	0,012	0,49	620
	7	2,4 g	0,0039	0,013	0,47	640
	8	6,0 g	0,0098	0,033	0,45	640
15	9	9,0 g	0,0156	0,050	0,47	650

Wie ersichtlich, ist Rutin auch bei sehr geringen Konzentrationen wirksam.

20 Beispiele 10-14:

Stabilisierungswirkung von Rutin im Vergleich zu GPE, Gallussäure und Brenzkatechin

58,5 g Chemiezellstoff (Feststoff- oder Trockengehalt 92 %, DP 750) und eine bestimmte Menge an Stabilisator (0,01 Masse-%, bezogen auf das eingesetzte 60%-ige NMMO) werden in 795 g 60 %-iger wässriger N-Methylmorpholinoxid-Lösung suspendiert und während 2 Stunden werden bei 100 °C und einem Vakuum von 50 bis 300 mbar 248 g Wasser abdestilliert. Die dabei entstehende hochviskose Lösung besteht aus 9 Masse-% Cellulose (gravimetrisch) und 79 Masse-% N-Methylmorpholinoxid (potentiometrische Titration) und 12 Masse-% Wasser.

25 Die Stabilisierungswirkung ist aus der Konzentration der aminischen Abbauprodukte (N-Methylmorpholin und Morpholin) im Destillat (potentiometrische Titration) bzw. dem DP (Cuen-Methode) der koagulierten Cellulose ersichtlich.

30

Tabelle 3

35	Bei- spiel	Stabilisator	DP	Masse-% Amin in Brüden
	10	kein	320	1,77
	11	GPE	550	0,74
40	12	Gallussäure	480	0,98
	13	Brenzkatechin	480	1,02
	14	Rutin	450	1,05

45 Rutin hat etwa die gleiche Stabilisierungswirkung wie die angeführten bekannten Stabilisatoren, führt aber zum Unterschied von diesen zu keinen Verfärbungen der Endprodukte.

50 Beispiele 15-23:

Wirksamkeit von Flavon, Morin und Quercetin im Vergleich zu bekannten Stabilisatoren

Die Versuche 15 - 23 wurden analog zu den Versuchen 10 - 14 durchgeführt, allerdings stammen die Ausgangssubstanzen aus anderen Chargen. Es können daher die Beispiele 10 - 14 nicht mit den Beispielen 15 - 23 verglichen werden; es sind nur Vergleiche innerhalb der beiden Gruppen zulässig.

55 Die Stabilisatorkonzentration bezieht sich auf das eingesetzte 60%-ige NMMO.

Tabelle 4

	Bei- spiel	Stabilisator	DP	Masse-% Amin in Brüden
5	15	0,01 % GPE	490	0,46
10	16	0,01 % Flavon	260	0,21
	17	0,01 % Morin	340	0,45
	18	0,01 % Quercetin	470	0,49
	19	0,01 % Diethylentriamin	360	1,38
	20	0,01 % NaOH	290	0,85
15	21	0,01 % o-Phenylendiamin	350	0,68
	22	0,1 % Ascorbinsäure	390	0,57
	23	1,0 % Ascorbinsäure	680	2,47

20 Basische Substanzen zeigen eine gewisse Stabilisierungswirkung in Richtung NMMO-Abbau, schützen jedoch die Cellulose nicht. Interessant ist, daß die Ascorbinsäure bei höherer Konzentration zwar die Cellulose stabilisiert, jedoch nicht den NMMO-Abbau.

25 Beispiele 24-26:

Wirksamkeit von Rutin bei höheren Cellulosekonzentrationen

In einem Knetter (Typ: Werner & Pfleiderer, LUK 5 III-1) werden 1 kg einer Mischung aus N-Methylmorpholinoxid, Wasser, Cellulose und Stabilisator 60 bis 85 Minuten bei einer entsprechenden Temperatur (vgl. Tabelle 5) geknetet, bis eine durchsichtige Lösung entstanden ist.

30

Tabelle 5

35	Bei- spiel	Zusammensetzung der Lösung		Temp. °C	Stabilisator- konzentration	DP der koagulierten Cellulose
		Cellulose Masse-%	NMMO Masse-%			
40	24	14,0	73,0	87-103	0,02 %	580
	25	15,0	66,5	100-104	0,08 %	590
	26	21,2	66,8	89-105	0,02 %	330

45 Die Cellulosekonzentration der Lösung wurde gravimetrisch durch Ausfällen der Cellulose mit Wasser bestimmt. Im Filtrat wird die NMMO-Konzentration potentiometrisch ermittelt.

50 Beispiele 27-29:

Bleichen der Fasern - Endeigenschaften der Fasern

2265 g Zellstoff (Feststoff- oder Trockengehalt 96 %, DP 750) und eine bestimmte Menge an Stabilisator (vgl. Tabelle 6) werden in 25 130 g 60%-iger wässriger N-Methylmorpholinoxid-Lösung suspendiert und während 2 Stunden werden bei 100 °C und einem Vakuum von 50 bis 300 mbar 8395 g Wasser abdestilliert. Die dabei entstehende hochviskose Lösung besteht aus 11 Masse-% Cellulose (gravimetrisch), 77,5 Masse-% N-Methylmorpholinoxid (potentiometrische Titration) und 11,5 Masse-% Wasser (Viskosität: 1900 Pas bei 90 °C). Diese Lösung wird durch Koagulation der Cellulose in Wasser zu Fasern versponnen.

55

Die Stabilisierungswirkung ist aus der Konzentration der aminischen Abbauprodukte (N-Methylmorpholin und

Morpholin) im Destillat (potentiometrische Titration) bzw. dem DP (Cuen-Methode) der koagulierten Cellulose ersichtlich.

Bleichbedingungen:

NaOCl: Dauer 3 min
 Temperatur 50 °C
 Flottenverhältnis 1 : 20
 Konzentration 0,5 g aktives Chlor/l
 pH-Wert 11

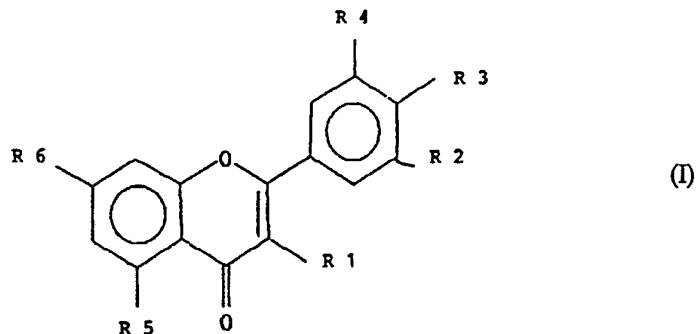
Tabelle 6

Gegenüberstellung von Rutin/NMMO und GPE/NMMO bzw. H₃PO₄/NMMO bezüglich der Wirkung auf die Endeigenschaften der Fasern.

	Beispiel 27 mit Rutin als Stabilisator	Beispiel 28 mit GPE als Stabilisator	Beispiel 29 mit H ₃ PO ₄ als Stabilisator
% Cellulose	11,3	11,0	11,2
% NMMO	77,5	77,5	77,6
% H ₂ O	11,2	11,5	11,2
% Stabilisator	0,02	0,01	0,10
% Amin im Destillat	0,21	0,2	0,8
Faser DP	650	690	480
Titer (dtex)	1,77	1,73	1,85
FFk (cN/tex)	48,3	45,3	45,4
FDk (%)	13,3	13,7	11,2

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabile Form- bzw. Spinnmasse aus 5 bis 35 Masse-% Cellulose, 95 bis 50 Masse-% eines tertiären Aminoxids, insbesondere N-Methyl-morpholin-N-oxid, und gegebenenfalls Wasser als Ergänzung auf 100 Masse-% sowie einem Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Stabilisator eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der R_1 für H, OH oder einen einfachen oder mehrfachen Zuckerrest in pyranosidischer oder glucosidischer Verknüpfung steht und R_2, R_3, R_4, R_5, R_6 H oder OH bedeuten, enthält.

5

2. Form- bzw. Spinnmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Stabilisator eine Verbindung der Flavongruppe, insbesondere Rutin (3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon-3-rutinosid), Quercetin (3',3,3',5,7-Pentahydroxyflavon), oder Morin (2',3,4',5,7-Pentahydroxyflavon), vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 1,5 Masse-%, bezogen auf die Form- bzw. Spinnmasse, enthält.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55