

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 464/2010
(22) Anmeldetag: 23.03.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.10.2011

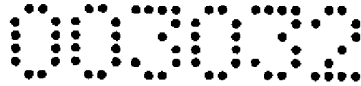
(51) Int. Cl. : **C08L 1/02** (2006.01)
D01F 2/02 (2006.01)
C08B 15/06 (2006.01)

(73) Patentanmelder:
UNIVERSITÄT INNSBRUCK
A-6020 INNSBRUCK (AT)

(72) Erfinder:
BECHTOLD THOMAS DR.
DORNBIRN (AT)
THI VO LOAN
DORNBIRN (AT)
TATAROVA IVANA DR.
DORNBIRN (AT)
MANIAN AVINASH PRADIP DR.
DORNBIRN (AT)
SIROKA BARBORA DR.
DORNBIRN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES STICKSTOFFENTHALTENDEN POLYSACCHARIDS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Stoffgemisch, enthaltend 10-80 Gew. % wenigstens eines Amids, 10-80 Gew. % wenigstens eines Salzes und 1-80 Gew. % wenigstens eines Polyols, sowie die Verwendung dieses Stoffgemischs zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids aus einem Polysaccharid und diverse Verwendungen der so hergestellten Produkte.



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Stoffgemisch, enthaltend 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Amids, 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Salzes und 1 – 80 Gew. % wenigstens eines Polyols, sowie die Verwendung dieses Stoffgemischs zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids aus einem Polysaccharid und diverse Verwendungen der so hergestellten Produkte.



Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids. Weiters betrifft die Erfindung ein Stoffgemisch zur Verwendung in einem solchen Verfahren. Schließlich betrifft die Erfindung Formkörper und Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper unter Verwendung von Stickstoffenthaltenden Polysacchariden sowie die Verwendung dieser Polysaccharide.

Unter den in der Natur vorkommenden Polymeren sind Polysaccharide die am häufigsten auftretenden. Cellulose ist das am weitesten verbreitete natürliche Polymere überhaupt. Es ist einer der Hauptbestandteile von Holz, von Fasern wie Flachs, Baumwolle und wird als Bakteriencellulose auch durch mikrobielle Prozesse gebildet. Aus Holz wird Cellulose durch unterschiedliche Prozesse als Zellstoff für verschiedenste Anwendungen z.B. Faser- und Folienherstellung, Papierproduktion zur Verfügung gestellt. Dementsprechend groß ist das Potential dieses aus natürlichen Quellen verfügbaren polymeren Werkstoffs, welcher jedoch nur durch aufwändige Verfahren verformt und verarbeitet werden kann. Für eine Verformung des Materials z.B. von der kurzfaserigen Zellstoff-Pulverform in eine Faser für textile Anwendungen oder eine Folie (z.B. Cellophan) sind die Cellulosepolymere durch geeignete chemische Konzepte voneinander zu trennen. Die sehr starken Wasserstoffbrücken zwischen den Celluloseketten sind durch geeignete Verfahren zu öffnen und nach dem Formungsprozess wieder zu regenerieren, wodurch sich der Begriff der Celluloseregeneration erklärt.

Die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten sind auch die Ursache, weshalb eine einfache thermische Verformung durch Erhitzen, wie sie z.B. von synthetischen Polymeren wie Polypropylen oder Polyamid bekannt ist, nicht für die Verformung von Cellulose geeignet ist. Vor dem theoretischen Schmelzen der Cellulose findet eine Abbaureaktion mit gleichzeitiger Zerstörung der Polymerketten statt.

Lösungsmittel und Mischungen von gelösten Stoffen, welche lediglich zur Quellung der polymeren Polysaccharidmatrix fähig sind, werden als Quellmittel bezeichnet. Da solche Mischungen keine vollständige Auflösung der Polymeren erreichen können, jedoch insbesondere in die nieder geordneten amorphen Bereiche einer Polysaccharidmatrix eindringen, kommt es zu einer reversiblen Volumszunahme der ungelösten Matrix, welche nach der Entfernung des Quellmittels wieder zurückgeht. Für den Fachmann sind Quellmittel daher grundsätzlich verschieden zu Lösungsmitteln bzw. Lösungssystemen für Polysaccharide.



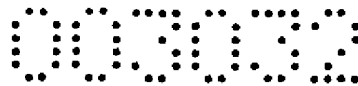
Das Quellmittel führt bei Fasern zu einer Volumszunahme und meist auch zu einer signifikanten Veränderung der physikalischen Eigenschaften, z.B. Faserfestigkeit, Biegsamkeit, Elastizität, usw. Vom physikochemischen Zustand her, sind die Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und dem Quellungsmittel günstiger, als die intermolekularen Kräfte zwischen den Makromolekülen einerseits und den Quellungsmittelmolekülen andererseits. Das zumindest partielle Eindringen des Quellungsmittels in die Polymerstruktur (und damit die Volumszunahme) ist daher energetisch begünstigt. (Quelle D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol I und II, Wiley-VCH, 1998, ISBN 3-527-29413-9, Vol. 1, Seite 43, Kapitel 2.2 Swelling and Dissolution of Cellulose)

Bei den Quellmitteln bleibt die Zweiphasenstruktur (Cellulose in gequollenem Zustand) und flüssige Phase, erhalten. Im Gegensatz dazu, entsteht bei Lösungsmitteln, die in der Lage sind das Polymer aufzulösen, eine homogene einphasige Lösung des makromolekularen Stoffs als stabiler Endzustand. Die Behandlung cellulosischer Substrate in Lösungen verschiedenster quellend wirkender Substanzen ist aufgrund der Möglichkeit zur Veränderung der Struktur und Reaktivität der Cellulosefasern umfangreich untersucht worden.

Bekannte alkalische Behandlungslösungen können Alkaliionen (Li-, Na-, K-ionen) enthalten, ebenso sind beispielsweise Erdalkalihydroxide und Quartäre Ammoniumhydroxide bekannt. Auch die Behandlung in Lösungsmittelsystemen (alkoholische Lösungen von Quellmitteln) ist nach dem Stand der Technik beschrieben worden. Stark sauer reagierende Quellmittel wie ortho-Phosphorsäure und Polyphosphorsäure sind ebenfalls als Quellmittel beschrieben worden.

Als quellende neutrale Lösungen können vor allem Flüssigkeiten aus den Klassen der ionischen Flüssigkeiten (z.B. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid, 1-Allyl-3-methylimidazolium-chlorid oder homologe Substanzen bzw. entsprechende Acetate), der organischen Quellmittel (z.B. N-Methyl-morpholin-N-oxid), der anorganischen Salze (z.B. CaCl_2 , ZnCl_2 , LiCl , NaSCN , MgCl_2) und komplexere Mischungen wie z.B. $\text{LiCl}/\text{N,N}$ -Dimethylacetamid, NH_4Cl – sym-Dimethylharnstoff, $\text{NaCl}/\text{Harnstoff}$ dienen.

Die Bildung von Komplexen zwischen LiCl und Harnstoff ist nach dem Stand der Technik bekannt. Ebenso können solche Lösungen als Quellmittel zur Behandlung von Cellulosischen Materialien verwendet werden.



Die Verwendung von Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglycol/Harnstoffmischungen zur Weichmachung von Folien aus Celluloseregenerat ist in der Literatur beschrieben worden (siehe z.B. PL 66855). Diese Systeme zielen jedoch lediglich auf den Erhalt einer hohen Feuchtigkeit in der Cellulosestruktur ab, wodurch weichmachende Wirkung erzielt wird.

Für eine gezielte Verformung der Cellulose z.B. zu Fasern oder Folien wird eine weitgehende Auflösung der Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten erforderlich. Entsprechend der Bedeutung der Cellulose sind für die Verformung von Cellulose zahlreiche Verfahren nach dem Stand der Technik vorgeschlagen worden. Grundsätzlich kann zwischen nicht derivatisierenden Verfahren und derivatisierenden Verfahren unterschieden werden.

Bei den nicht derivatisierenden Verfahren erfolgt die Formung der Cellulose durch Auflösung in einem geeigneten wässrigen oder nichtwässrigen Lösungsmittelsystem, wobei hier beispielsweise NMMO N-Methyl-morpholin-N-oxid oder ionische Flüssigkeiten wie 1-n-Butyl-3-methyl-imidazolium Acetat als wichtige Lösungsmittel für Cellulose genannt werden sollen. Die Regeneration der gelösten Cellulose in der gewünschten Form erfolgt hier durch Auspressen der viskosen Masse durch Spinnndüsen oder Schlitzdüsen, und Auswaschen des Lösungsmittels, wodurch Faser oder Folien aus regenerierter Cellulose erhalten werden. Während bei NMMO die Oxidationswirkung des Produkts Sicherheitsrisiken birgt, ist die Regeneration der ausgewaschen ionischen Flüssigkeiten heute technisch nicht gelöst. Analog sind auch quaternäre Ammoniumverbindungen wie N-Alkylpyridinium Halogenide zur Auflösung von Cellulose geeignet, wobei nachteilig hohe Temperaturen zur Erzeugung einer Schmelze dieser Salze benötigt werden.

Bei genauerer Betrachtung der Funktionsweise der genannten Lösungsmittel wird klar, dass starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polysaccharid benötigt werden, um stabile Lösungen zu erzeugen. Es bilden sich komplexe Strukturen / Assoziate zwischen niedermolekularen Lösungsmittelmolekülen und dem langkettigen Polymeren, sodass auch die Vorstellung einer Komplexbildung zwischen Lösungsmittel und Polymer diskutiert wird. Dementsprechend können auch die klassischen Metallkomplexe, welche zur Lösung der Cellulose vorgeschlagen wurden, zu dieser Gruppe von Systemen gezählt werden. Wichtige Vertreter sind Cuoxam (Alkalische Kupferoxidammoniak Lösung), EWNN (Eisen-Weinsäure-Natronlauge Komplex) oder Cadoxen (Cadmium-Ethylendiamin-Natronlauge Komplex). Neben der begrenzten Lösekraft ist insbesondere der hohe Chemikalienaufwand und der Schwermetallgehalt bzw. die Giftigkeit der Lösung für eine technische Umsetzung nachteilig.

Auch Alkalimetallsalze können bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel zur Auflösung von Cellulose verwendet werden. Allen voran ist hier das System Lithiumchlorid / Dimethylacetamid (LiCl/DMAC) zu nennen, welches insbesondere bei analytischen Untersuchungen umfangreich eingesetzt wird. Die Korrosivität des Systems und die hohen Kosten haben jedoch einen technischen Einsatz zur Formung von Cellulose verhindert. Diesen Systemen ähnlich sind die von Herlinger und Hirt (Chemiefasern/Textilindustrie 37/89, (1987) 788-792) vorgeschlagenen Lösungsmittel für Cellulose, welche die Verwendung von substituierten cyclischen Harnstoffderivaten DMEU (Dimethylethylenharnstoff), oder DMPU (Dimethylpropylenharnstoff) in Kombination mit LiCl oder LiBr enthalten, wobei diesen Lösungen gemeinsam ist, dass die flüssige Phase aus DMEU oder DMPU gebildet wird, in dem das Li-Salz gelöst wird. Es werden den Systemen keine nennenswerten Wassermengen zugeführt, so dass diese Lösungen im Wesentlichen aus Cellulose, LiCl und dem aprotischen Lösungsmittel bestehen. Bereits geringe Wassermengen wirken sich auf die Löseeigenschaften der Zubereitung nachteilig aus (Potthast A. e al., Cellulose 9 (2002) 41-53).

Nach demselben physikalischen Lösungsprinzip kann Cellulose in Lösungen von LiCl in Hexamethylphosphoramide oder 1-methyl-2-pyrrolidinone aufgelöst werden (DD 214622 A1). Analog sind die bekannten Systeme bestehend aus Ethylendiamin oder Hydrazin und Thiocyanaten als wasserfreie basisch reagierende Lösungsmittelsysteme anzusehen (Xiao M, Cellulose, 16 (2009) 381-391).

Andere nicht wässrige Lösungsmittelsysteme beruhen auf der Verwendung von Mischungen organischer Lösungsmittel z.B. DMSO (Dimethylsulfoxid) und SO₂, zu denen Amine zugesetzt werden (Heinze T., Koschella A., Polimeros: Ciencia e Tecnologia, 15 (2005) 84-90).

Ähnlich wie bei den Metallkomplexen oder bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten ist die Auflösung an die Bildung stabiler Assoziate bzw. Komplexe gebunden, sodass solche System ebenfalls zur Klasse der nicht derivatisierenden Systeme gezählt werden können. Analog arbeiten Lösungssysteme welche Alkalihydroxidlösungen zur Auflösung der Cellulose verwenden, jedoch sind die begrenzte Lösekraft, welche nur für niedermolekulare Polymere ausreichend ist und die Regeneration durch Ausfällung der Cellulose mit Säure als Nachteile zu nennen.



Die Verwendung alkalischer wässriger Lösungen welche Alkalihydroxide und weiter organische Komponenten wie Harnstoff oder Thioharnstoff enthalten ist ebenfalls in der Literatur beschrieben worden (D. Ruan, et al., Macromol. Biosci. 2004, 4, 1105-1112). Diesen Verfahren gemeinsam ist der Nachteil, dass eine Regeneration des in der alkalischen Lösung gelösten Polymers die Ausfällung in Säure erfordert, um die Natronlauge zu neutralisieren, ansonsten wären technisch nicht akzeptable Wassermengen zur Auswäsche der Natronlauge erforderlich.

In der Literatur wurden ebenfalls alkalische Mischungen von Salzen, organischen Lösungsmitteln mit Aminverbindungen, beispielsweise Ethylendiamin als Lösungsmittel für Cellulose beschrieben (SU 810735).

Auch die Verwendung saurer Lösungsmittel z.B. Phosphorsäure, oder Schwefelsäure/Polyethylenglycol wurde zur Auflösung von Cellulose vorgeschlagen (Jasiukaityte E, Cellulose 16, (2009) 393-405). Auch bei diesem Verfahren ist entweder eine Neutralisation der Säure oder ein nachteilig hoher Wasserverbrauch bei der Herstellung eines Produkts aus regenerierter Cellulose zu berücksichtigen.

Zu den nicht derivatisierenden Lösungsmitteln gehören auch die Hydratschmelzen anorganischer Salze $\text{LiI} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , LiAcetat , $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie deren Mischungen mit Mg-Salzen Zn-Salzen und Thiocyanaten und anderen Perchloraten. LiCl wird dabei lediglich als quellendes Agens beschrieben (Heinze T., Koschella A., Polimeros: Ciencia e Tecnologia, 15 (2005) 84-90; Leipner et al., Macromol. Chem. Phys., 201 (2000) 2041-2049; Fischer S., et al. Cellulose 10 (2003) 227-236). Durch den in der Schmelze vorhandenen Kristallwassergehalt werden diese Systeme zu den wässrigen Medien zugezählt.

Alle bisher vorgeschlagenen Verfahren haben daher spezifische Nachteile, welche die umfangreichere Verwendung der Cellulose als formbares Polymeres weitgehend verhindert haben. Als Ausnahmen sind spezielle Entwicklungen, wie Viskosefasern oder Lyocellfasern, Viskosefolien oder Schwämme oder Materialien aus acetylierten Cellulosen zu nennen, welche alle jedoch spezifische Nachteile aufweisen, wie hohe Kosten, relative hohe Chemikalienemissionen oder Verwendung sicherheitstechnisch kritischer Chemikalien.

Bei derivatisierenden Verfahren wird aus der Cellulose durch chemische Umwandlung eine andere Verbindung erzeugt, welche ein verändertes Löse- bzw. Schmelzverhalten zeigt, da



die, eine Auflösung bzw. Trennung der Ketten hindernden, Wasserstoffbrücken, durch chemische Modifikation unterbrochen wurden.

Als wichtige Beispiele sind für solche Techniken zu nennen: Viskosefaserherstellung nach dem Xanthogenatverfahren, Cellulosedi- und -triacetat, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose.

Eine besondere Verfahrensweise zur Derivatisierung ist die Herstellung von Cellulosecarbamaten, welche eine erhöhte Löslichkeit in alkalischen Lösungen aufweisen. Die Bildung von alkalilöslichen Cellulosecarbamaten durch Reaktion von Harnstoff mit alkalisch aktivierter Cellulose ist in der Literatur umfangreich beschrieben worden (US 4,999,425, WO 2004/046198, WO 2003/099871). Die vorausgehende Behandlung in alkalischen Quellmitteln führt zu einer verbesserten Umsetzung, jedoch ist die Verwendung alkalische Medien umständlich und erfordert eine anschließende Neutralisation. Als alkalische Quellmittel sind in der Literatur Alkalihydroxide oder flüssiger Ammoniak vorgeschlagen worden (CN 1687137, EP 282 881, DE 19635707; EP 57 105). Aufgabe dieser zusätzlichen quellenden Vorbehandlung ist die Verbesserung der Zugänglichkeit der ungelösten Cellulosestruktur.

Auch der Zusatz von anorganischen oder organischen Säuren zur Verbesserung der Umsetzung zwischen Harnstoff und Cellulose vorgeschlagen worden (PL 163049). Die Herstellung von Cellulosecarbamaten ist auch durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff in einem inerten organischen Medium z.B. Toluol, Xylol und Ethylpyridinium-bromid als Beispiel für ionischen Flüssigkeiten beschrieben worden. (DE 19635473; DE 4242437, Cheng et al., Jinxi Huagong 2000, 17(6), 356-357; Hu et al 2007, 24(3), 31-35).

Die direkte Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff z.B. bei 200°C oder durch Erhitzen mit Mikrowellen ist nach dem Stand der Technik als Methode zur Herstellung von Cellulosecarbamaten vorgeschlagen worden (Ekman et al. Kemia-Kimi 1984 11(5) 395-7; Vali et al. Koksnes Kimija 1980, 5, 22-4; Guo et al. Macromolecular Rapid Communications 2009 30(17) 1504-08; CN 101597336). Eine katalytische Wirkung für die Herstellung von Cellulosecarbamaten aus Cellulose und Harnstoff, wird nach PL 160866 Co-Salzen zugeschrieben.

Ebenfalls eine katalytische Beschleunigung der Umsetzung zwischen Harnstoff und Cellulose durch Magnesium und Calciumsalze wird in DE 44 07 906 beschrieben, wodurch die Reaktionstemperatur auf 120 – 150 °C abgesenkt werden kann.



Eine Kombination der alkalischen Aktivierung mit der gleichzeitigen Verwendung von inerten Lösungsmitteln z.B. 1-Methyl-2-pyrrolidon, Alkoholen oder Polyethylenglycol als Harnstofflösemittel wird beispielsweise in WO 2003/054023 bzw. DE 19940393 für die Cellulosecarbamatherstellung aus Zellstoff vorgeschlagen. Die Reaktionsmischung kann auch gleichzeitig durch Extrusion zu Fasern, Filmen und anderen Formkörper verarbeitet werden (WO 2003/099872). Die nachteilige Verwendung alkalischer Lösungen kann nach WO 2003/099872 jedoch nicht umgangen werden.

Auch die Verwendung von überkritischem CO₂ als Co-Solvens für die Umsetzung zwischen Cellulose und Harnstoff wurde beschrieben, wobei insbesondere höhere Substitutionsgrade bezüglich der eingeführten Carbamatfunktion, als Vorteile genannt werden (Yin et al. Carbohydrate Polymers 2007, 67(2) 147-154; CN 1775810).

Man kann daher zwei wichtige Grundprinzipien für die Herstellung von Cellulosecarbamaten erkennen, erstens die Umsetzung nach vorhergehender Aktivierung und zweitens die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel.

Trotz der umfangreichen Kenntnisse über die Quellung, Auflösung und Derivatisierung der Cellulose ist nach dem heutigen Stand der Technik kein geeignetes Verfahren verfügbar, welches eine einstufige thermische Verformung der Cellulose durch Verwendung eines geeigneten Mediums erlaubt.

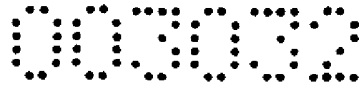
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, hier Abhilfe zu schaffen und ein Verfahren sowie Mittel zur Durchführung des Verfahrens bereit zu stellen, sodass es besser gelingt, Cellulose thermisch verformbar zu machen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart eines - vorzugsweise neutralen - Salzes und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird

Das Verfahren kann unter Verwendung eines Stoffgemischs enthaltend:

- 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Amids
- 10 – 80 Gew. % wenigstens eines, vorzugsweise neutralen, Salzes
- 1 – 80 Gew. % wenigstens eines Polyols

optimal realisiert werden.



Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nun eine Möglichkeit zur Verformung von Cellulose bereitgestellt werden, welche auf die Verwendung konzentrierter alkalischer oder saurer wässrigen Lösungen verzichtet und die Formung der cellulosischen Matrix in einem einstufigen Behandlungsprozess erlaubt.

Unerwarteterweise konnte bei gefunden werden, dass bei einer gleichzeitigen Verwendung einer ionischen Komponente als Quellungsagens, eines Polyols als Co-Solvens und einer Amid-Gruppen enthaltenden Komponente als Derivatisierungsagens, Bedingungen geschaffen werden können, welche eine Quellung, Derivatisierung in einem Verfahrensschritt erlauben, so dass eine thermische Verformbarkeit des Cellulosepolymers erreicht werden kann.

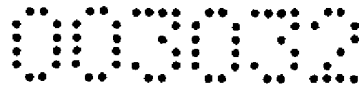
In dieser Mischung laufen mehrere Vorgänge gleichzeitig ab, welche sind Quellung, Derivatisierung des Cellulosepolymers, Plastifizierung des Polymers und teilweises Erweichen, insbesondere in den amorphen Bereichen der polymeren Struktur.

Häufig sind die erfindungsgemäßen Mischungen bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern es kristallisiert zumindest eine Komponente aufgrund der beschränkten Löslichkeit bei Raumtemperatur aus.

Es war daher nicht naheliegend solche Zubereitungen auf ihre Eignung zur thermischen Celluloseverformung zu untersuchen, da diese erst bei erhöhter Temperatur in der Lage sind homogene Lösung bilden und damit erfindungsgemäß genutzt werden können.

Nachfolgend werden vorteilhafte Ausgestaltungen für das Stoffgemisch und das Verfahren dargestellt:

Für das Stoffgemisch ist es von Vorteil, wenn der Wassergehalt unter 10 Gew. % beträgt. Weiters kann vorgesehen sein, dass der Gehalt an ionischer Komponente zwischen 10 und 30 Gew. %, an Amid zwischen 50 und 70 Gew. % und an Polyol zwischen 4 und 20 Gew. % beträgt. Weiters kann in einer vorteilhaften Ausgestaltung vorgesehen sein, dass das Amid ein Carbonsäureamid, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff ist. Besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt ist es, wenn das Polyol außerdem ein Polyether ist. Bei solchen Verbindungen sind zumindest zwei -OH Gruppen vorgesehen, die sich in Position 1 und ω , d.h. am ersten und letzten Kohlenstoffatom befinden. Bevorzug ist dabei das Polyol ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenglykole, der Polypropylenglykole,



Copolymeren von Ethylenglykol und Propylenglykol oder Mischungen daraus ausgewählt ist. Das Salz kann z.B. ausgewählt sein aus der Gruppe der Alkalisalze, Erdalkalisalze oder Mischungen daraus.

Für das Verfahren ist es von Vorteil, wenn das Polysaccharid mit einem Stoffgemisch nach der vorgenannten Art bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird. Das bevorzugte Polysaccharid ist Cellulose, bei dem das Verfahren besonders gut funktioniert, wobei eine Anpassung und Optimierung der Bedingungen für andere Polysaccharide (z.B. Chitosan, Alginat, Xanthan, Pektin) dem Durchschnittsfachmann ohne weiteres zumutbar ist. Hauptaufgabe des Verfahrens ist es, den Stickstoffgehalt des Polysaccharids zu erhöhen, d.h. falls noch kein Stickstoff vorhanden ist, diesen chemisch zu binden oder falls bereits Stickstoff im Polysaccharid vorhanden ist, den Gehalt an Stickstoff zu erhöhen.

Derartig modifizierte Polysaccharide sind gut in der Textilindustrie einsetzbar, sodass eine Ausführungsvariante vorsehen kann, dass das Polysaccharid ein Textil oder Teil eines Textils ist. Besonders bevorzugt ist dann weiters vorgesehen, dass das Textil Baumwolle enthält. Als Amide haben sich insbesondere Carbonsäureamide, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff als geeignet herausgestellt.

Die neuartigen Erkenntnisse erweisen sich als vorteilhaft für die Umformung eines Polysaccharids, vorzugsweise von Cellulose, wobei das Polysaccharid einem Verfahren der vorgenannten Art unterzogen und gleichzeitig in die gewünschte Form gebracht wird.

Die neuartigen Erkenntnisse erweisen sich außerdem als vorteilhaft für die Herstellung eines Formkörpers, wobei ein Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart eines Salzes und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird und in die gewünschte Form gebracht wird.

In beiden Fällen kann die Formgebung z.B. durch Pressen, Extrusion, Verpressen mit Rollen oder dergleichen erfolgen.

In einem Aspekt betrifft die Erfindung daher Formkörper, enthaltend ein Stickstoffenthaltendes Polysaccharid hergestellt nach einem Verfahren der vorgenannten Art.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids hergestellt nach einem Verfahren der vorgenannten Art als Adsorptionsmittel.



Es hat sich nämlich herausgestellt, dass derartig modifizierte Polysaccharide gute Adsorptionseigenschaften für Flüssigkeiten und andere Stoffe aufweisen.

Folglich bietet sich die Verwendung derartiger modifizierter Polysaccharide z.B. als Hygieneprodukt zur Aufnahme von Körperflüssigkeit an. Als Beispiele könnten Windeln, Verbände oder dergleichen genannt werden.

Weitere Vorteile und Details werden nachfolgend auch anhand von Beispielen erläutert.

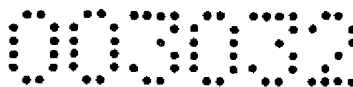
Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zubereitete Mischung enthält bevorzugt eine ionische Komponente als Quellmittel in einer Konzentration von 10 - 35 Gewichtsprozent sowie ein Amid oder Harnstoffderivat mit 10 - 80 Gewichtsprozent als Derivatisierungsmittel, sowie ein Polyol als Co-Solvens mit einem Anteil von 1 - 10 Gewichtsprozent. Der Wasseranteil in der Mischung bleibt dabei unter 10 Gewichtsprozent. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Mischung 20 - 30 Gewichtsprozent der ionischen Komponente, sowie ein Harnstoffderivat mit 50 - 70 Gewichtsprozent, und ein Polyol mit 4 - 20%.

Bei Kenntnis der vorliegenden Schrift ist es dem Durchschnittsfachmann ohne weiteres zuzumuten durch Versuche auch andere geeignete Substanzen als Co-Solvent zu ermitteln, z.B. aus der Klasse der Polyhydroxyverbindungen wobei hier beispielsweise Glycerin als Vertreter zu nennen ist.

Besonders vorteilhaft ist der, durch das Vorhandensein eines neutralen Quellmittels, mögliche Verzicht auf eine vorangehende alkalische Aktivierung der Cellulose, wodurch auch eine nachfolgende Wäsche bzw. Neutralisation nicht unbedingt erforderlich ist.

Nach der Herstellung der Mischung kann die Verformung der Cellulose im dem Temperaturbereich erfolgen, in dem die Zubereitung homogen bleibt. Dieser Temperaturbereich reicht von 90 - 260 °C, und in einer bevorzugten Ausführung werden Temperaturen von 140 - 230°C angewandt.

Die Erweichungsbedingungen für das Polymer richten sich nach der verwendeten Cellulose, der Zerkleinerung des Materials und der angewandten Zusammensetzung der Zubereitung. Die Zeit bis zur vollständigen Schmelze kann zwischen 1 min und 20 Stunden liegen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Zeit zwischen 1 und 60 min liegt.



Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei technischen Extrusionsprozessen durch den wesentlich raschern Wärmeübergang und die hohe Scherung auch wesentlich kürzere Zeiten für eine Erweichung der Cellulosemasse realisiert werden können.

Als Amid-komponente wird bevorzugt Harnstoff verwendet, jedoch können nach entsprechender Optimierung der Rezeptur auch substituierte Harnstoffderivate und andere Carbonsäureamide eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von Harnstoff erfolgt während der Verweilzeit bei erhöhter Temperatur eine partielle Derivatisierung des Cellulosepolymers zum Cellulosecarbamat. Durch die Anwesenheit des Quellungsagens LiCl erfolgt auf wesentlich einfachere Art eine homogene Derivatisierung, gegenüber den, nach dem Stand der Technik beschriebenen Carbamatsynthesen, welche entweder auf aktivierende Zusätze verzichten oder den nachteiligen Zusatz von Alkalihydroxidlösungen wie NaOH oder anderen alkalischen Substanzen wie NH_3 anwenden. Der Zusatz von alkalischen Aktivierungsmitteln erfordert üblicherweise deren Entfernung in einem nachgeschalteten Auswasch- und Neutralisationsprozeß, was diese Verfahren aufwendiger macht.

Als Polyole können Polyethylenglycole mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt werden, auch kurzkettige Polyalkohole, Polypropylenglycole und Blockcopolymere aus Propylenglycol und Polyethylenglycol sind einsetzbar.

Die zugesetzte Salzkomponente wird bevorzugt aus der Gruppe der als quellend wirkenden ionischen Komponenten ausgewählt, wobei in einer bevorzugten Form Alkali oder Erdalkalisalze verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Form wird entweder LiCl, CaCl_2 als ionische Komponente in der Zubereitung eingesetzt.

Die so erzeugte derivatisierende Schmelze kann nun nach den üblichen Verfahren zu Formkörpern verarbeitet werden, z.B. durch Extrudieren durch Düsen oder Auflösung des cellulosecarbamathältigen Polymers in Natronlauge und Ausfällung in einem wässrigen Fällbad. Wird die Cellulosecarbamatlösung direkt in eine wässrige Lösung eingebracht, so erhält man Cellulosecarbamat in amorpher Form.

Als Regenerationsbad können wässrige Lösungen oder organische Lösungsmittel z.B. Alkohole dienen.



Durch Extrusion der Schmelze in Formkörper, können beispielsweise auch Formungsverfahren nach der Spritzgußtechnik eingesetzt werden. Bei einem optimierten Verfahren verbleiben die Plastifizierungskomponenten im Formkörper und werden nicht mehr ausgewaschen.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt damit eine einstufige Methode zur Herstellung und Verformung von Cellulosematerialien dar, wobei bei Verwendung von Harnstoff als Amidkomponente gleichzeitig eine effiziente Methode zur Herstellung von Cellulosecarbammat zur Verfügung gestellt wird.

Das Verfahren kann auf Zellstoff verschiedensten Ursprungs angewandt werden, in einer bevorzugten Ausführungsform werden das Verfahren auf Textilien aus Cellulosefasern angewandt, wobei hier insbesondere Textilien zu nennen sind, welche zumindest eine Celluloseregeneratfaser als Mischungskomponente enthalten.

Anwendungsbeispiele:

Die folgenden Rezeptbeispiele zeigen exemplarisch Zusammensetzung von geeigneten Behandlungsmischungen und experimentelle Ergebnisse zu deren Verhalten. Als Zellulosematerial wurde ein Gewebe aus Viskosematerial verwendet. Auf das Gewebe wurde eine mit Wasser verdünnte Mischung aus PEG 2000 (einem Polyethylenglycol) Harnstoff und LiCl mit einem Foulard appliziert. Insgesamt wird eine Flottenaufnahme von 75 – 80 % des Materialgewichts realisiert.

Die zum Aufbringen der Mischung erforderliche Wassermenge wird anschließend durch Trocknen bei 105 °C für 40 sec im Labortrockner entfernt. Auf der Ware verbleiben dann Reaktionsmischungen der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle 1: Massenanteile der Mischungen

Rezeptur Nr	PEG2000	Harnstoff	LiCl
1	30	50	20
2	20	60	20
3	20	50	30

Bezogen auf das Warengewicht (Cellulose = 100 Gew. %) weisen die Mischungen folgende Anteile auf

Rezeptur Nr	PEG2000	Harnstoff	LiCl
-------------	---------	-----------	------



1	23	40	15
2	16	48	16
3	16	39	24

Die Verformung der Materialien erfolgt durch Einwirkung von Hitze und Druck. Die im Folgenden beschriebenen Materialmuster wurden bei einem Druck von rund 1.0 bar für einen Zeitraum von 30 sec bis 2 min bei Temperaturen von 150°C bis 220°C behandelt.

Die Bildung des Cellulosecarbamats kann anhand des N-Gehalts und des IR-Spektrums bestätigt werden, wobei der Stickstoffgehalt bei Verwendung der genannten Rezepturen mit steigender Behandlungstemperatur und Behandlungszeit bis auf rund 2 Gew. % N vom Materialgewicht ansteigt.

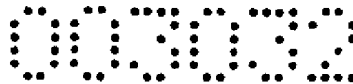
So werden bei den Rezepten 1 – 3 rund 1 Gew. % N nach einer Behandlung bei 190 °C für 2 min oder 220°C für 30 sec erhalten, bei einer Behandlung bei 220°C für 2 min werden bei Rezepturen 1 1,6 Gew. % N und bei Rezeptur 3 2,0 Gew. % N im Polymer gebunden (dies entspricht einem Substitutionsgrad DS von 0,2 – 0.25).

Die Verformbarkeit des Polymeren kann unter dem Mikroskop an der Veränderung der Faser- und Gewebestruktur sowie an Faserdeformationen erkannt und bestätigt werden.

Analysen des Durchschnittspolymerisationsgrads, der Materialfestigkeit und Dehnung bestätigen, dass durch die angewandten Bedingungen der Behandlung keine erkennbare Schädigung des Cellulosepolymeren eintritt.

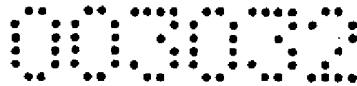
Vergleichsversuche mit Rezepturen in denen einer der genannten Bestandteile fehlt, zeigen keine vergleichbaren Resultate bei der Faserverformbarkeit.

Die Arbeiten, die zu dieser Erfindung geführt haben, wurden gemäß der Finanzhilfvereinbarung Nr. 214015 im Zuge des Siebten Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft RP7/2007-2013 gefördert.



Patentansprüche

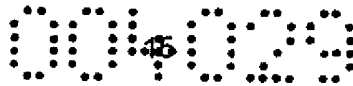
1. Stoffgemisch, enthaltend:
 - a. 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Amids
 - b. 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Salzes
 - c. 1 – 80 Gew. % wenigstens eines Polyols.
2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt unter 10 Gew. % beträgt.
3. Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Salz zwischen 10 und 30 Gew. %, an Amid zwischen 50 und 70 Gew. % und an Polyol zwischen 4 und 20 Gew. % beträgt.
4. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amid ein Carbonsäureamid, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff ist.
5. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol außerdem ein Polyether ist.
6. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyethylenglykole, der Polypropylenglykole, Copolymeren von Ethylenglykol und Propylenglykol oder Mischungen daraus ausgewählt ist.
7. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkalisalze, Erdalkalisalze oder Mischungen daraus.
8. Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart einer ionischen Komponente, vorzugsweise eines Salzes, und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid mit einem Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7 bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird.



10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid Cellulose ist.
11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid ein Textil oder Teil eines Textils ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Textil Baumwolle enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Amid ein Carbonsäureamid, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff ist
14. Verfahren zur Umformung eines Polysaccharids, vorzugsweise von Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid einem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13 unterzogen und gleichzeitig in die gewünschte Form gebracht wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wobei ein Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart einer ionischen Komponente, vorzugsweise eines Salzes, und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird und in die gewünschte Form gebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Pressen, Extrusion, Verpressen mit Rollen oder dergleichen erfolgt.
17. Formkörper, enthaltend ein Stickstoffenthaltendes Polysaccharid hergestellt nach einem der Ansprüche 8 bis 13.
18. Verwendung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13 als Adsorptionsmittel.
19. Hygieneprodukt zur Aufnahme von Körperflüssigkeit, umfassend ein Stickstoffenthaltendes Polysaccharid hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

Patentansprüche

1. Stoffgemisch, enthaltend:
 - a. 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Amids,
 - b. 10 – 80 Gew. % wenigstens eines Salzes, ausgewählt aus der Gruppe der Alkalisalze, Erdalkalisalze oder Mischungen daraus,
 - c. 1 – 80 Gew. % wenigstens eines Polyols.
2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt unter 10 Gew. % beträgt.
3. Stoffgemisch nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Salz zwischen 10 und 30 Gew. %, an Amid zwischen 50 und 70 Gew. % und an Polyol zwischen 4 und 20 Gew. % beträgt.
4. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amid ein Carbonsäureamid, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff ist.
5. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol außerdem ein Polyether ist.
6. Stoffgemisch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyethylenglykole, der Polypropylenglykole, Copolymeren von Ethylenglykol und Propylenglykol oder Mischungen daraus ausgewählt ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart einer ionischen Komponente, vorzugsweise eines Salzes, und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid mit einem Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird.



9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid Cellulose ist.
10. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid ein Textil oder Teil eines Textils ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Textil Baumwolle enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Amid ein Carbonsäureamid, vorzugsweise Harnstoff oder ein N-substituierter Harnstoff ist
13. Verfahren zur Urformung eines Polysaccharids, vorzugsweise von Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysaccharid einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12 unterzogen und gleichzeitig in die gewünschte Form gebracht wird.
14. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, wobei ein Polysaccharid mit einem Amid in Gegenwart einer ionischen Komponente, vorzugsweise eines Salzes, und eines Polyols bei einer Temperatur von zumindest 90 °C umgesetzt wird und in die gewünschte Form gebracht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung durch Pressen, Extrusion, Verpressen mit Rollen oder dergleichen erfolgt.
16. Formkörper, enthaltend ein Stickstoffenthaltendes Polysaccharid hergestellt nach einem der Ansprüche 7 bis 12.
17. Verwendung eines Stickstoffenthaltenden Polysaccharids hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12 als Adsorptionsmittel.
18. Hygieneprodukt zur Aufnahme von Körperflüssigkeit, umfassend ein Stickstoffenthaltendes Polysaccharid hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC ⁸ : C08L 1/02 (2006.01); D01F 2/02 (2006.01); C08B 15/06 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß ECLA: C 08 L 1/02, D 01 F 2/02, C 08 B 15/06		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C 08 B, C 08 L, D 01 F		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 23. März 2010 eingereichten Ansprüchen 1 bis 19 erstellt.		
Kategorie ⁹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DATENBANK WPI Woche 198124 Thomson Scientific, London, GB; AN 1981-42758D [24] & JP 56043416 A (NIPPON ZEON KK) 22. April 1981 (22.04.1981). --	1-19
X	DATENBANK WPI Woche 200907 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-B11757 [07] & CN 101265337 A (SHENZHEN FUYIDA ELECTNIC SCI & TECHNOL) 17. September 2011 (17.09.2011) 2008 (17.09.2008). --	1-19
X	DATENBANK WPI Woche 200940 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-K39248 [40] & JP 2002080401 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 19. März 2011 (19.03.2011) 2002 (19.03.2002). --	1-7
X	DATENBANK WPI Woche 200969 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-N92432 [69] & CN 101525487 A (WUHAN HUALI BIO-MATERIAL CO LTD) 9. September 2011 (09.09.2011) 2009 (09.09.2009). --	1-7
Datum der Beendigung der Recherche: 22. Februar 2011		☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. PUSTERER
⁹ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DATENBANK WPI Woche 200924 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-E89775 [24] & CN 101353181 A (UNIV SHANGHAI JIAOTONG) 28.Jänner 2009 (28.01.2009).	1-7
X	DE 10341952 A1 (LURGI AG) 12. Mai 2005 (12.05.2005) Ansprüche 1,3&4; Paragraph [0027].	1-7