



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 091 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 J 3/02
C 08 L 1/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 J / 321 688 5	(22)	11.11.88	(44)	21.11.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Keck, Matthias, Dr. rer. nat.; Berger, Werner, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Philipp, Burkhardt, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Morgenstern, Bernd, Dr. rer. nat.; Garn, Evelin, DE				
(73)	Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, Mommsenstraße 13, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zum Lösen von Cellulose				

(55) Lösen; Cellulose; Polyamid; Polyacrylnitril; Polyester; Polyurethan; Oxalon; Holz; Salzzusatz; Sauerstoffeliminierung; Scheren; Wasserstoffbrückenbindungen; O-Basen; Alkohole; Wasser; Chloroform; Aceton
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Cellulose, aliphatischen und aromatischen Polyamiden (PA), Polyacrylnitril (PAN), Polyurethan (PU), Polyester (PE) oder Oxalonfasern, allein oder in Kombination. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel, wie Wasser, O-Basen, Alkohole, Chloroform oder Aceton, allein oder in Kombination eingesetzt werden, während des Lösens bzw. beginnend vor dem Lösen der in den zu lösenden Substanzen chemisch oder physikalisch sorbierte Sauerstoff und weiterer im System Substanz/Lösungsmittel/Reaktionsgefäß vorhandener Sauerstoff durch an sich bekannte Methoden, wie Anlegen eines Vakuums und/oder durch vorheriges Evakuieren der Cellulose bei erhöhter Temperatur und/oder durch Gasaustausch mittels Durchleiten eines sauerstofffreien Gasstroms durch das System und/oder durch Lösen bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems weitestgehend entfernt und das System gerührt oder anderweitig geschert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Lösen von Cellulose, Polyamid, Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyester, Oxalon und Holz, allein oder in Mischung, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel, wie Wasser, O-Basen, Alkohole, Chloroform oder Aceton, allein oder in Kombination, eingesetzt werden, während des Lösens bzw. beginnend vor dem Lösen der in den zu lösenden Substanzen sorbierte Sauerstoff und weiterer im System Substanz/Lösungsmittel/Reaktionsgefäß vorhandener Sauerstoff durch an sich bekannte Methoden, wie Anlegen eines Vakuums in der Weise, daß die Lösetemperatur unter der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, und/oder durch vorheriges Evakuieren der Cellulose bei erhöhter Temperatur und/oder durch Gasaustausch mittels Durchleiten eines sauerstofffreien Gasstroms durch das System bzw. durch Gasaustausch unter Druck oder durch Temperung in einer inerten Flüssigkeit bei ca. 110–120°C und Lösungsmittelaustausch unter Sauerstoffausschluß und/oder durch Lösen bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems oder andere an sich bekannte Verfahren zum Eliminieren von Sauerstoff weitestgehend entfernt und das System, wie an sich bekannt, gerührt oder anderweitig geschert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Dimethylformamid verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Dimethylacetamid verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Diethylsulfoxid verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Diisopropylsulfoxid verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel N-Methylcaprolactam verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Tetramethylharnstoff verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Tetrahydrothiophen-1-oxid verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Ethanol verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Methanol verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Isopropanol verwendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Cyclohexanol verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Tertiärbutanol verwendet wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Heptanol verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungsmittel Hexamethylphosphorsäuretriamid verwendet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß vor der Lösungsmittelzugabe oder gleichzeitig mit dem Lösungsmittel ein anorganisches Salz zugesetzt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß $MgCl_2$ zugesetzt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß $CaCl_2$ zugesetzt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß $ZnCl_2$ zugesetzt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß $NaCl$ zugesetzt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß KCl zugesetzt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß $LiCl$ zugesetzt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Polymerauflösung die Menge an Lösungsmittel bei gegebener Salzkonzentration der Beziehung $\text{mol Lösungsmittel} = \text{mol Kation Solvatzahl Kation} + \text{mol Anion Solvatzahl Anion} - \text{mol Monomereinheit}$ und im Fall der CL der Beziehung $\text{mol Lösungsmittel} = \text{mol Kation Solvatzahl Kation} + \text{mol Anion Solvatzahl Anion} - \text{mol Anhydroglucoseeinheit}$ entspricht.
26. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymere im Lösungsmittel vorgequollen und im molaren Verhältnis Lösungsmittel:Monomereinheit = 1:1 und im Fall der Cellulose im molaren Verhältnis Lösungsmittel:Anhydroglucoseeinheit = 3:1 abgepreßt zwischengelagert werden.
27. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß außer beim Lösungsmittel Wasser eine zusätzliche Voraktivierung der Cellulose durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Lösen von Cellulose, aliphatischen und aromatischen Polyamiden (PA), Polyacrylnitril (PAN), Polyurethan (PU), Polyester (PE) oder Oxalonfasern, allein oder in Kombination, in Vorbereitung auf die Verformung der entsprechenden Polymere, allein oder in Kombination, zu Formgebilden wie Fäden, Folien oder Partikeln definierter Geometrie. Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenso zum Auflösen von Holz ohne chemische Modifizierung der Einzelbestandteile eingesetzt werden.

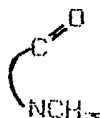
Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das bisher übliche und einzige großtechnisch angewandte Verfahren zur Herstellung von Cellulosefaserstoffen ist das Viskoseverfahren. Es hat bisher nicht an Versuchen gefehlt, den Viskoseprozeß günstiger zu gestalten, und zwar vorrangig in bezug auf eine Verringerung der Umweltbelastung durch Senkung des CS_2 -Gehaltes und einer entscheidenden Verbesserung der Qualität der Cellulosefaserstoffe hinsichtlich baumwollähnlicher Eigenschaften.

Vorrangiges Ziel ist es, Alternativvarianten zum Viskoseverfahren, die ohne den Einsatz von CS_2 eine Auflösung und Verformung der Cellulose ermöglichen, zu entwickeln.

In einer Vielzahl von Patenten werden Verfahren zum Lösen von Cellulose genannt, wobei in zunehmendem Maße organische Lösungsmittel enthaltende Systeme zur Celluloseverformung bekannt sind. Keines der bisher vorgeschlagenen Verfahren war allerdings in der Lage, das herkömmliche Viskoseverfahren als das universelle Verfahren für die Herstellung von Regeneratfasern zu ersetzen. Die beschriebenen VE sind entweder ökonomisch nicht tragbar (aufwendige Herstellungs- und Rückgewinnungstechnologie) oder ebenfalls sehr umweltunfreundlich.

Nach DE-OS 3027033 wurde gefunden, daß die organischen Lösungsmittel Dimethylacetamid und 1-Methyl-2-Pyrrolidon unter Zusatz von LiCl zum Lösen von Cellulose eingesetzt werden können. Dabei wird aktivierte Cellulose mit einem der genannten organischen Lösungsmittel bzw. einer Mischung beider und mit 3–13 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, an LiCl bei einer Temperatur, bei der kein merklicher Abbau eintritt, gemischt und ohne Zusatz eines anderen polaren Mediums gelöst. Es wurde weiterhin vorgeschlagen (DD-PS 218769), vorbehandelte Cellulose mit sechs- oder siebengliedrigen gesättigten heterocyclischen Ringverbindungen, die im Ring die Gruppierung



enthalten, unter Zusatz von Lithiumsalzen aufzulösen sowie nach DD-PS 246622 zur Auflösung vorbehandelter Cellulose Hexamethylphosphorsäuretriamid, ebenfalls unter Zusatz von Lithiumsalzen, zu verwenden.

Der wesentliche Nachteil der dargestellten Verfahren besteht darin, daß zum Lösen der Cellulose eine aufwendige Voraktivierung notwendig ist. Außerdem sind diese Verfahren an die Verwendung der relativ teuren und toxikologisch nicht unbedenklichen Lithiumsalze in verhältnismäßig hoher Konzentration gebunden.

In der Fachliteratur wird bisher die Auffassung vertreten, daß Cellulose mit Lösungsmittel-Salz-Systemen nur nach Voraktivierung und nur mit den genannten Lösungsmitteln unter Zusatz von Lithiumsalzen gelöst werden kann (El Kawrawy et al., Preprint Dornbirn 1982).

Abweichend davon wird in DE-OS 2848471 ein Verfahren dargestellt, bei dem Cellulose in einem Lösungsmittel gelöst wird, welches ein tertiäres Amin-N-Oxid sowie 1,4–29 Gew.-% Wasser enthält. Bei diesem Verfahren treten Rezyklisierungsprobleme durch unerwünschte Nebenreaktionen auf und die hergestellten Cellulosefasern entsprechen in ihren Eigenschaften nicht den technologischen Anforderungen.

Die für PA möglichen Lösungsmittel, wie Kresol oder Ameisensäure, sind in Verbindung mit dem Spinnprozeß ungeeignet.

Daneben sind, ähnlich wie bei Cellulose, Lösungsmittel-Salz-Systeme (Dimethylacetamid/LiCl, s. S. L. Kwolek et al., Macromolecules Bd. 10, Nr. 6/1390 (1977) bekannt. Technologische Bedeutung haben diese Systeme nicht, da PA ökonomisch günstiger nach dem Schmelzspinnverfahren verarbeitet wird. Lösungen von aliphatischen PAen gewinnen aber zum Zweck der Folien- und Membranbildung zunehmend an Bedeutung.

Für aromatische Polyamide sind als Lösungsmittel konzentrierte Schwefelsäure und Dimethylacetamid/LiCl bekannt. Bei letzterem fallen wieder die hohen Salzkonzentrationen und damit verbundenen Rezyklisierungsprobleme nachteilig ins Gewicht. Mit dem Einsatz der konzentrierten Schwefelsäure sind große Korrosionsprobleme verbunden.

Übliche Lösungsmittel für PAN sind Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, für Polyurethane ebenfalls Dimethylformamid und für die Oxalonfasern konzentrierte Schwefelsäure.

Polyesterfasern sind in konz. Schwefelsäure löslich. Hochsiedende aromatische Chlor- und Nitroverbindungen, Phenole, DMF und N-Methylpyrrolidon lösen Polyester in der Hitze. Die Herstellung der Polyesterfasern erfolgt jedoch üblicherweise nach dem Schmelzspinnverfahren.

Um gewisse Mängel in den Eigenschaften von Erzeugnissen aus Cellulose zu kompensieren und um polymere Werkstoffe mit neuen verbesserten Gebrauchseigenschaften herzustellen, wird u. a. der Weg beschritten, Cellulose mit synthetischen Polymeren über den Lösungszustand zu mischen. Die Palette der hierfür geeigneten gemeinsamen Lösungsmittel ist begrenzt, insbesondere durch die eingeschränkte Zahl möglicher Lösungsmittel für die Cellulose und die bereits genannten nachteiligen Wirkungen, die sich aus ihrem Einsatz ergeben. Der weitaus größte Teil bisheriger Untersuchungen an cellulosehaltigen Polymersmischungen wurde mit PAN als Zweitkomponente durchgeführt. Aber auch die Kombination Cellulose/PA und Cellulose/Polyester sind u. a. beschrieben worden. Als wesentliche Lösungsmittelsysteme hierfür werden genannt:

DMF/N₂O₄ (SU-PS 1002419; SU-PS 1162828; JP-PS 45/2114)

DMSO/N₂O₄ (J. Appl. Polym. Sci. 22 [9] 2533)

DMAc/LiCl (WO 83/2465; Polymer 28 [8] 1385)

cyclische Aminoxide (GB-PS 1144048)

Der Nachteil der DMF/N₂O₄- und DMSO/N₂O₄-Systeme besteht in der hohen Toxizität und großen Explosionsgefahr. Außerdem bestehen Korrosions- und Recyclingprobleme. Im System DMAc/LiCl wirken sich wieder die notwendigen hohen Salzkonzentrationen nachteilig aus.

Eine Cellulosegewinnung aus Holz wird üblicherweise nach dem Sulfit- oder Sulfataufschluß durchgeführt. Hierbei fallen schwefelmodifizierte Ligninderivate an, für die nur eine geringe weitere Nutzbarkeit vorhanden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Cellulose und andere zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Polymere zu lösen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Bedingungen zum Einsatz einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln zum Lösen von Cellulose ohne bleibende oder zwischenzeitliche Derivatisierung der Cellulose und zum Lösen anderer über Wasserstoffbrückenbindungen nebervalent verknüpfter Polymere zu nennen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Lösungsmittel zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Lösungsmittel, wie Wasser, O-Basen, Alkohole, Chloroform oder Aceton, mit oder ohne Salzzusatz, allein oder in Kombination eingesetzt werden, während des Lösens bzw. beginnend vor dem Lösen der in den zu lösenden Substanzen chemisch oder physikalisch sorbierte Sauerstoff und weiterer im System Substanz/Lösungsmittel/Reaktionsgefäß vorhandener Sauerstoff durch an sich bekannte Methoden, wie Anlegen eines Vakuums in der Weise, daß die Lösetemperatur unter der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegt, und/oder durch vorheriges Evakuieren der Cellulose bei erhöhter Temperatur und/oder durch Gasaustausch mittels Durchleiten eines sauerstofffreien Gasstroms durch das System bzw. durch Gasaustausch unter Druck oder durch Temperung in einer inerten Flüssigkeit bei ca. 110–120°C und Lösungsmittelaustausch unter Sauerstoffausschluß und/oder durch Lösen bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems oder andere an sich bekannte Verfahren zum Eliminieren von Sauerstoff weitestgehend entfernt wird und das System, wie an sich bekannt, gerührt oder anderweitig geschert wird.

Es wurde gefunden, daß bei Einhalten der o. g. Bedingungen (Entfernen des chemisch und physikalisch gebundenen Sauerstoffs aus dem System und Scheren) eine Vielzahl von Lösungsmitteln für die Auflösung von Cellulose ohne bleibende oder zwischenzeitliche Derivatisierung eingesetzt werden kann. Es werden in jedem Fall klare rückstandsfreie Lösungen erhalten.

Als mögliche Lösungsmittel haben sich O-Basen, wie DMF (Dimethylformamid), DMAc (Dimethylacetamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), DESO (Diethylsulfoxid), DPSO (Diisopropylsulfoxid), NMC (N-Methylcaprolactam), NMP (N-Methylpyrrolidon), TMH (Tetramethylharnstoff) und THTP-1-oxid (Tetrahydrothiophen-1-oxid), Alkohole, wie Ethanol, Methanol, Isopropanol, Tertiärbutanol, Heptanol und Cyclohexanol, Wasser, Chloroform und Aceton erwiesen.

Ein Zusatz anorganischer Salze, wie MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂, NaCl, KCl und LiCl vor der Lösungsmittelzugabe oder gleichzeitig mit dem Lösungsmittel begünstigt den Löseprozeß. Er wird wesentlich beschleunigt. Eine vollständige Celluloseauflösung ist an die quantitative Sauerstoffentfernung aus der Celluloseprobe gefunden. Die zu eliminierende Gasmenge setzt sich aus den physikalisch in der Cellulose und im Lösungsmittel gebundenen Gasanteilen und einer chemisorptiv gebundenen Restmenge zusammen. Die Geschwindigkeit der Gaseliminierung wird von der Salzkonzentration beeinflusst. Sie ist am höchsten, wenn das System quantitativ durchsolvatisiert ist. Die hierfür notwendige Lösungsmittelkonzentration ergibt sich bei gegebener Salz- und Cellulosekonzentration nach der Beziehung

$$\text{mol Lösungsmittel} = \text{mol Kation Solvatzahl Kation} + \text{mol Anion Solvatzahl Anion} - \text{mol Anhydroglucoseeinheit}$$

Die einzelnen Solvatzahlen ergeben sich aus entsprechenden Literaturwerten (Zakirov, I. Z.; Khimiya Khim. Teknol. Vysokomol. Soed., Taschkent, 36–46, 1981) und eigenen Bestimmungen mit Hilfe UV-spektroskopischer Methoden (gemäß GB-PS 1144048). Für die Sauerstoffeliminierung werden die im Anspruch genannten, an sich bekannten Methoden verwendet. Eine günstige Variante ist hierbei ein Vorevakuieren der Celluloseprobe, verbunden mit einem nachfolgenden Lösen in einem der erfindungsgemäßen Lösungsmittel unter Vakuum bei Temperaturen kleiner der Siedetemperatur des Lösungsmittel und gleichzeitigem Rühren. Anstelle des Lösens im evakuierten System kann während des Lösevorganges auch ein Inertgasstrom (CO₂, N₂, He oder Ar) durch das System geleitet werden (bei gleichzeitigem Rühren). Die Auflösung wird beschleunigt, wenn die

eingesetzten Lösungsmittel vorher entgast werden. Ein ähnlicher Effekt wird erreicht, wenn die Polymerprobe vorher in einer inerten Flüssigkeit bei Temperaturen von ca. 110–120°C getempert wird.

Eine weitere Möglichkeit, um eine vollständige Celluloseauflösung zu erzielen, besteht darin, den Löseprozeß in der Nähe des Gefrierpunktes des Systems bei gleichzeitiger homogener Durchmischung durchzuführen. Der erreichbare Effekt ist durch Anlegen eines Vakuums zu beschleunigen.

Ein ebenfalls vorzugsweiser Verfahrensschritt beim Löseprozeß besteht darin, vorgequollene Cellulose nach Lösungsmittelaustausch im molaren Verhältnis Lösungsmittel:Anhydroglucoseeinheit = 3:1 abzupressen und verschlossen zwischenzulagern. Dabei setzt in Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel nach 1–6 Tagen ein Defibrillierungsprozeß ein. Der Fibrillenverband der Cellulose wird in kleinere Mikrofibrillen aufgespalten. Eine solcherart vorbehandelte Celluloseprobe läßt sich bei Wiedereintragen in ein Lösungsmittel-Salz-System, gekoppelt mit einer Evakuierung bei erhöhter Temperatur, unmittelbar auflösen. Bei genau eingestelltem Abpreßgrad kann bei Raumtemperatur gearbeitet werden, bei geringeren Abpreßgraden muß die Temperatur gesenkt und das System gegebenenfalls eingefroren werden.

Wenn die Kohäsionsenergie des eingesetzten Lösungsmittels unter dem entsprechenden Wert der amorphen Bereiche der Cellulose liegt ($= 14 \text{ [cal/cm}^3\text{]}^{1/2}$), sollte das Vorquellen der Cellulose mit einem Lösungsmittel höherer Kohäsionsenergie erfolgen. Dabei wird durch anschließenden Austausch gegen ein erfindungsgemäßes Lösungsmittel eine hohe Initialeindringtiefe erreicht. Geeignete Lösungsmittel zum Vorquellen sind flüssiger Ammoniak, Wasser, Ethanolamin, NaOH u. a. Der Austausch gegen das einzusetzende Lösungsmittel sollte unter Ausschluß von Luftsauerstoff erfolgen bzw. sollte, nachdem die entsprechende Menge des einzusetzenden Lösungsmittel zudosiert wurde, unter Vakuum abgesaugt werden, sofern die zur Voraktivierung eingesetzte Flüssigkeit einen geringeren Siedepunkt als das Lösungsmittel hat. Andere an sich bekannte Voraktivierungsmethoden sind

- Voraktivieren im siedenden Lösungsmittel
- mechanische Desaggregation der Celluloseprobe
- Anwendung von Gefrier-Auftau-Zyklen.

Durch Anlegen eines Vakuums beim Auflösen kann auch der erreichbare Effekt der Voraktivierung beschleunigt werden. Als experimentelle nicht handhabbare Methode zur Voraktivierung kommt ein Wasser-Lösungsmittel-Austausch in Frage. Eine Dampfphasenvorbehandlung in dem eingesetzten Lösungsmittel selbst ist außer mit Wasser nur dann günstig, wenn das Lösungsmittel schlechte Quelleigenschaften gegenüber der Cellulose hat, da ansonsten ein zu starker DP-Abbau resultieren würde.

Unter den gegebenen Bedingungen können Lösungen mit 6–7% Cellulose (Masseanteil) reproduzierbar hergestellt werden. Höhere Cellulosekonzentrationen sind möglich, mit den angewandten Aktivierungsmethoden jedoch schwer zugänglich. Die Qualität der erhaltenen Lösungen wurde jeweils mikroskopisch beurteilt. Der Lösevorgang wurde als abgeschlossen betrachtet, wenn bei 200facher Vergrößerung mikroskopisch keine Faserrückstände nachgewiesen werden konnten und gleichzeitig eine homogene Filmbildung möglich war. Die Lösezeiten variieren in Abhängigkeit vom eingesetzten System zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen.

Die hier aufgeführten Verfahrensschritte sind auch auf die anderen im Anspruch genannten Polymere übertragbar. Aliphatische Polyamide können beispielsweise unter Verzicht auf Voraktivierungsschritte aufgelöst werden. Eine Voraktivierung würde den Lösevorgang kaum beschleunigen. Aromatische Polyamide können in den genannten Systemen ebenfalls gelöst werden. Hier ist es allerdings vorteilhaft, eine Voraktivierung wie im Falle der Cellulose vorzuschalten. Die Verweilzeiten im Stadium der Voraktivierung und die Lösezeiten sind im Vergleich zur Cellulose verlängert. Eine Auflösung von PAN, Polyester, PU und Oxalonfasern ist unter den beschriebenen Bedingungen gleichfalls möglich.

Hybridlösungen sind unter den genannten Bedingungen ebenfalls stabil. Bei der Herstellung der Hybridlösungen wird so vorgegangen, daß beide Polymere (z. B. Cellulose und PAN) separat im gewählten Lösungsmittel gelöst werden und entsprechende Mengen dieser Lösungen miteinander vermischt werden. Bei einer Polymergesamt-konzentration von kleiner 8% (Masseanteil) sind über den gesamten Mischungsbereich klare Lösungen zugänglich. Es treten keine Entmischungsprobleme auf, wenn die verwendeten Ausgangslösungen Newtonsches Fließverhalten aufweisen.

Auch Holz kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne chemische Modifizierung der Einzelbestandteile aufgelöst werden.

Ausführungsbeispiele

1. Zunächst erfolgt eine Voraktivierung der Cellulose durch Vorquellen in Wasser mit anschließendem Lösungsmittelaustausch des Wassers gegen das eingesetzte Lösungsmittel (DMSO). Der Lösungsmittelaustausch erfolgt bis zur Wasserfreiheit des Systems (kein Wassergehalt durch Titration nach Karl Fischer nachweisbar). Anschließend werden 3g der voraktivierten Cellulose in einen 2-Halsrundkolben mit Rührmagnet eingetragen. In einen Scheidetrichter mit Überströmkanal, der durch Schlißverbindung mit dem Rundkolben verbunden ist, werden 97g DMSO gegeben. Auf dem anderen Kolbenhals wird ein Evakuierungsaufsatz mit einem durch einen Absperrhahn regulierbaren Abgang zu einer Öl- bzw. Wasserstrahlpumpe mit zwischengeschalteten Kühlfallen und Manometer befestigt (Druck Wasserstrahlpumpe ca. 3–4kPa; Druck Ölpumpe 0,5–1,3kPa). Die voraktivierte Celluloseprobe wird bei Umgebungstemperatur (ca. 20°C) im Verlauf von 30 min evakuiert, wobei gleichzeitig durch den Überströmkanal des Scheidetrichters eine weitestgehende Entgasung des Lösungsmittelsystems erfolgt. Unter Rühren wird das Lösungsmittel langsam zugetropft (innerhalb von 30–60 min). Wenn keine weitere, visuell beobachtbare, Gasentwicklung mehr auftritt, wird die Temperatur vorsichtig um 5–10 K bzw. das Vakuum um ca. 1 kPa erhöht, bis eine erneute Gasentwicklung zu beobachten ist. Unter gleichzeitigem Rühren wird dieser Prozeß solange fortgesetzt, bis eine transparente Lösung vorliegt, die dann mikroskopisch auf Faserrückstandsfreiheit untersucht wird. Der Löseprozeß dauert etwa 6 Tage.
2. 3g Cellulose werden in Wasser 2h vorgequollen und anschließend abgepreßt. Dabei wird ein Abpreßgrad eingestellt, der dem molaren Verhältnis Cellulose:Wasser = 1:3 entspricht. Die Probe wird in einem geschlossenen Gefäß bei

Raumtemperatur 4 Tage zwischengelagert. Danach wird die Cellulose unter Schutzgas aufgeschlagen und langsam Wasser zugegeben. Unter Schutzgas und Scherung wird das System auf 4°C abgekühlt. Nach Erhalt einer klaren Lösung (nach etwa 10 Tagen) wird diese wiederum mikroskopisch geprüft.

3. 3g Cellulose werden 2h in Glycerin bei 110°C voraktiviert. Danach erfolgt der Austausch gegen Dimethylacetamid. Die weitere Vorgehensweise entspricht der aus Beispiel 1. Zusätzlich wird ein Inertgasstrom durch das gesamte System geleitet. Der Lösevorgang ist nach 4 Tagen beendet.
4. Die Voraktivierung erfolgt wiederum durch Vorquellen in Wasser und anschließendem Austausch gegen das einzusetzende LM, in diesem Fall DMF, analog Beispiel 1. Unter Scheren wird das System evakuiert. Zu 7,5g Cellulose werden 82,7g DMF und 9,8g LiCl langsam zugegeben. Eine schnellere Salzauflösung wird erreicht, wenn die Salzzugabe bei 60°C unter Schutzgas erfolgt. Das Salz kann auch bereits beim Austausch Wasser gegen DMF mit dem DMF zugesetzt werden. Die Lösezeit beträgt etwa 3 Tage.
- 5.–39. In den Beispielen 5–39 wird analog Beispiel 1 vorgegangen. In den Beispielen 24 und 32 wird zusätzlich der Abpreßgrad analog Beispiel 2 eingestellt. Die Beispiele 34–39 werden ohne Voraktivierung durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittelsysteme und Substanzmengen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Es werden in jedem Fall klare rückstandsfreie Lösungen erhalten.

Nr.	Lösungsmittel- system	Zusammensetzung Cell/LM/Salz Masseanteil in %			Lösezeit (mit Voraktivierung)
5	DMAc/LiCl	3,35	87,80	8,76	1d
6	DMAc/LiCl	3,35	91,65	5,00	2d
7	DMAc/LiCl	3,35	93,65	3,00	2d
8	DMAc/LiCl	3,35	94,65	2,00	3d
9	DMAc/LiCl	3,35	95,65	1,00	3d
10	HMPT/LiCl	4,00	90,8	5,21	2h
11	HMPT/LiCl	4,00	92,00	4,00	3h
12	HMPT/LiCl	4,00	94,00	2,00	5h
13	NMC/LiCl	4,65	89,35	6,00	1d
14	NMC/LiCl	4,65	92,35	3,00	2d
15	DMSO/LiCl	7,00	83,70	9,30	3d
16	DMSO/CaCl ₂	8,30	77,70	14,00	2d
17	DMSO/MgCl ₂	8,45	79,15	12,40	2d
18	DMSO/ZnCl ₂	8,00	75,20	16,80	2d
19	DMSO/NaCl	3,00	gesättigt		2d
20	HMPT	3,00			3d
21	NMC	3,00			4d
22	Ethanol	3,00			6d