

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ D01F 2/00 C08L 1/02		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년02월 18일 특0173008 1998년 10월 27일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	특 1995-701971 1995년 05월 13일 1995년 05월 13일 PCT/AT 94/00101 1994년 07월 28일 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아르메니아 오스트레일리아 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 체코 독일 핀란드 영국 헝가리 일본 북한 대한민국 카자흐스탄 스리랑카 리투아니아 몰도바 노르웨이 폴란드 루마니아 러시아 슬로 베니아 슬로바키아 타지키스탄 우크라이나 베트남 중국 그루지야 키르 지즈 라트비아 우즈베키스탄	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	특 1995-704546 1995년 11월 20일 WO 95/08010 1995년 03월 23일
(30) 우선권주장	A 1857/93 1993년 09월 14일 오스트리아(AT)		
(73) 특허권자	렌징 악티엔게젤샤프트 요제프 짜우너;우베 프란츠 페터 스코우피		
(72) 발명자	오스트리아연방공화국 아-4860 렌징 베르크슈트라세 1 볼프람 칼트 오스트리아연방공화국 아-4860 렌징 발트슈트라세 27/7 요한 맨네르 오스트리아연방공화국 아-4852 베이레그 145 하인리히 피르고 오스트리아연방공화국 아-4840 뵘클라브루크 오버슈타트그리스 7/4		
(74) 대리인	남상선		

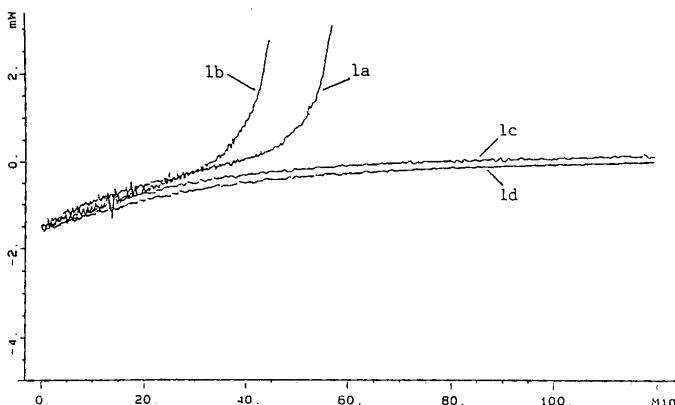
심사관 : 박영준

(54) 셀룰로오스를 함유하는 성형재료 및 방사재료

요약

본 발명은 셀룰로오스, 3차 아민-옥사이드 수용액, 비용매 및 안정화제를 각각 함유하는 성형재료 및 방사재료를 개시한다. 이 각각의 재료는 염기성 안정화제가 염기성이 아니라는 것을 조건으로 염기성 및 산화방지작용을 모두 지니는 한 종류 이상의 안정화제를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 각각의 성형재료는 분해반응의 제어곤란함(runaway)에 대하여 열적으로 안정화되어 있다. 셀룰로오스 및 아민-옥사이드의 분해가 크게 억제된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

셀룰로오스를 함유하는 성형재료 및 방사재료

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 셀룰로오스, 수성 3차 아민-옥사이드, 셀룰로오스에 대한 용매, 특히 물, 및 안정화제를 각각 함유하는 성형 재료 및 방사 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 셀룰로오스 방사 재료의 제조 방법 및 셀룰로오스 성형물, 특히 섬유 및 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

3차 아민-옥사이드는 셀룰로오스에 대하여 선택된 용매인 것으로 알려져 있다. 예를 들어 미합중국 특허 제 2,179,181호에는, 3차 아민-옥사이드가 셀룰로오스를 유도체로 전환시키지 않으면서 용해시키는 성질을 갖고, 셀룰로오스 성형물이 침전에 의해 얻어질 수 있다는 것이 공지되어 있다. 미합중국 특허 제 3,447,939호, 제 3,447,950호 및 제 3,508,941호에는 고리형 아민-옥사이드가 추가의 용매로서 추천되어 있다. 그 예로는, 디메틸에탄올아민-옥사이드, 트리에틸아민-옥사이드, N-메틸피페리딘-N-옥사이드 및 N-메틸피롤리딘-N-옥사이드가 있다. 다른 3차 아민-옥사이드 본 출원인의 EP-A 0 553 070호로부터 공지되어 있다. 본 명세서의 다른 부분에서 반대의 내용이 기재되지 않은 한은, 설명의 간소화를 위해, 단순히 NMMO(즉, N-메틸모르폴린-N-옥사이드)만이 명명되는 경우에, 하기에서는 셀룰로오스를 용해시키는 성질을 갖는 모든 3차 아민-옥사이드가 포함된다. 또한, 셀룰로오스를 함유하는 성형 재료 또는 방사 재료는 NMMO-셀룰로오스-용액으로 명명된다.

선택된 용매로서 3차 아민-옥사이드는 비스코스 프로세스(viscose process)와는 반대로, 셀룰로오스가 유도체로의 사전 전환 없이 NMMO 중에 용해되고, 이러한 이유로, 셀룰로오스가 화학적으로 재생되지 않으며; NMMO가 화학적으로 변화되지 않는 상태를 유지하고, 침전 동안에 NMMO가 침전물에 흡수된 후 이로부터 새로운 용액의 제조를 위해 회수될 수 있다는 점에서 잇점을 제공한다. 따라서, NMMO 프로세스는 밀폐 용매 사이클의 가능성을 제공한다. 또한, NMMO는 독성이 매우 낮다.

3차 아민-옥사이드 중의 셀룰로오스의 용액을 제조하는 방법은 예를 들어 FR-A 2450 293호에 공지되어 있다. 이 공보의 실시예 2에 따르면, 셀룰로오스는 9.5%의 물을 함유하는 수화물로서 고형으로 존재하는 N-메틸모르폴린-N-옥사이드(NMMO)와 혼합되고, 이 고형 혼합물은 압출기내에서 용융된다. 이 때에, 셀룰로오스는 수분 함량이 17% 미만인 경우에 용해된다.

실제로 고형 아민-옥사이드(수화물)를 출발물질로서 사용하는 방법은 압출기 내에서 수행될 수 있으며, 이때에 셀룰로오스의 용해는 아민-옥사이드 수화물의 간단한 용융에 의해 출발한다. 그러나, 이 방법은 시판용 아민-옥사이드 수용액 또는 정제 후에 사용되는 방사용으로 부터 출발하기 때문에, 비용이 많이 든다. 따라서, 용액의 제조에 앞서, 증발을 위한 높은 용량이 달성될 수 없기 때문에 압출기 내에서 사용이 가능하지 않은 NMMO 용액을 농축시키기 위해 비교적 다량의 물이 제거되어야 한다. 이 방법은 교반 용기 또는 혼합기 내에서 각각 초기에 수행된다.

교반 용기가 사용되는 경우에는 액체의 표면적과 액체의 부피 사이의 비율이 바람직하지 못하여, 교반 용기 내에서 체류 시간이 장시간이 되기 때문에, 수분의 제거가 불량하다. 또한, 이 기간 동안에 3차 아민-옥사이드와 중합체 셀룰로오스 사슬의 부분적 분해가 일어나며, 이 과정은 승온에서 더욱 유리하게 진행된다. 이러한 부분적 분해는 방사 신뢰도, 및 예를 들어 인장강도, 신율 및 루우프 강도와 같은 최종 제품의 특성 성질에 영향을 미친다. 또한, 사용된 아민-옥사이드의 분해 때문에 심한 다크닝(darkening)이 발생할 수 있는 것을 공지되어 있다.

[NMMO 중에서의 셀룰로오스의 분해]

셀룰로오스 중합도는, 셀룰로오스가 NMMO 중에 용해되고 이것의 분자량 분포가 더욱 좁아지는 경우에 감소한다[참고문헌 : Golova et al, Khim Volokna, No. 3, page 30,(1987)]. NMMO 중의 셀룰로오스의 용융 용액에 있어서, 셀룰로오스의 순수한 열분해 도는 열-가수분해에 의해 설명될 수 있는 것보다 매우 빠르게 초기 사슬 분해가 일어난다. 또한, 분해의 증가는 NMMO의 순도에 의존하는 것으로 관찰되었다 [참고문헌 : B. Lukanoff et al, Acta Polym, 35, No 5, page 339(1984)].

또한 120°C에서 NMMO 중에서의 셀룰로오스의 분해는 가수분해적으로 일어나는 것이 아니라, 중합체 셀룰로오스 사슬의 말단기에서 직접 산화 과정에 의해 일어난다는 것이 문헌에 보고되어 있다. 또한, 금속 이온(예를 들어 Fe^{3+})의 존재는 라디칼적으로 개시대는 사슬 분해를 유도하여, 셀룰로오스 및 용매의 명백한 분해를 유도한다 [참고문헌 : Buijtenhuijs et al, The degradation and stabilisation of cellulose dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide [NMMO], Daas Papier, 40th Year, Vol 12, pp 615-619, 1986].

NMMO 중에서 열처리되는 린터 시편(linters specimens)의 카르복실기 함량이 약 2배로 증가됨이 입증될 수 있었다(상기 문헌[ukanoff et al.]참조).

다양한 안정화제를 사용함으로써, 당업자의 용액 중에서 관찰되고, 단지 NMMO 중에서는 관찰되지 않는 것이 매우 일반적으로 셀룰로오스의 분해를 방지하는 것을 수년 동안 시도하였다. 이것은 하기의 공보에 기재되어 있다 :

알칼리-셀룰로오스의 경우에, DE-A 2 000 082호로부터, 사용되는 셀룰로오스의 산화성 분해를 방지하기 위해 셀룰로오스를 알칼리로 처리하는 경우에 산화방지제가 부가되어야 한다는 것이 공지되어 있다. 예를 들어, 피로카테콜, 피로칼롤 및 갈산이 산화방지제로서 언급되어 있다. 산화방지제는 가열될 때에 NMMO-셀룰로오스 용액의 상대 점도의 감소를 저하시켜야 하며, 여기에서 히드로퀴논이 가장 효과적인 것으로 입증되어 있다[참고문헌 : Golova et al, Khim Volokna, No. 3, page 30 (1987)]. 다른 경우에, 시트르산 및/또는 글루코오스가 첨가되어 중합체 분해를 감소시키는 것으로 제시되어 있다[DE-A 3 021 943

호 참조]. EP-A 0 047 929호에 따르면, 이들 첨가제 중 어느 것도 만족스러운 효과를 갖지 못하며, 글리세르알데히드 및 두 개의 콘쥬게이트 이중 결합을 갖는 4개 이상의 탄소원자 및 하나 이상의 수소 원자를 갖는 2개 이상의 히드록실기 및/또는 아미노기를 갖는 화합물과 같은 유기 화합물이 보다 더 우수한 효과를 나타낸다. 이들 물질은 산화방지제로서 작용한다. EP-A 0 047 929호에는 갈산 프로필 에스테르(GPE)가 가장 활성이 있는 첨가제로서 언급되어 있다.

또한, GPE는 하기의 일련의 참고문헌 또는 특허 문헌에서 안정화제로서도 언급되어 있다 [참고문헌 : 상기 뷔텐휘스(Buijtenhuijs)의 등의 문헌 (1986) 참조; Loubinoux D et al, Lenzinger Berichte, No. 59, page 105 (1985) : Text Res J, 57, No 2 page 61 (1987) ; CA-A 1251 880호 및 US-A 4 880 469호]. 그러나, GPE는 중대한 단점을 갖는다. GPE는 대체적으로 셀룰로오스 분해를 지연시키기는 하지만, 산화가 가능한 말단기에서의 어떠한 반응도 억제하지 못한다[상기 Buijtenhuijs 등의 문헌(1986) 참조]. 또한 DD-A 0 218 104호에 따르면, GPE는 NMMO-셀룰로오스-용액의 다크닝을 유도하며, 순환될 때에 GPE의 반응 생성물이 축적된다. 유사한 성질이 본 출원인의 AT-B 393 841호로부터 공지되어 있다.

또한, 인용된 에스테르가 기재로 하는 산인 갈산은, 산화방지제 뿐만 아니라 자체산화제로서 아스코르브산과 거의 유사하게 작용할 수 있는데, 이것이 또한 하나의 단점이다. GPE의 더욱 중대한 단점은 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정성을 해소시킬 수 없다는 점이다 (하기 참조). 이는 Buijtenhuijs등에 의해 최초로 확립되었다 (상기 참조). 또한, 본 발명의 발명자에 의한 연구는 금속의 존재 하에 특정 조건에서, GPE가 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정성을 더욱 증가시킬 수 있다는 것을 보여준다.

또한, 아민-옥사이드에 대한 환원 작용을 하는 물질이 셀룰로오스의 분해를 방해한다는 것이 DD 158 656호에 공지되어 있다. 이와 같은 물질의 예로는 아민, 우레아, 히드록실아민 및 히드라진과 같은 질소 함유 물질, 설파이트, 티오설파이트, 디티오나이트, 티오우레아 또는 황과 같은 환원 작용을 하는 황 함유 물질, 및 알데히드 및 환원당과 같은 환원작용을 하는 C, H 및 O를 함유하는 화합물이 있다.

페놀, 특히 2,6-디-3차 부틸-p-크레졸 및 이들 화합물과 알칼리 헥사메타포스페이트의 혼합물이 셀룰로오스의 열 산화성 분해를 방지한다는 것이 DD-A 0 229 708호로부터 공지되어 있다.

산화방지제로서 순수하게 작용하는 화합물을 사용함으로써, NMMO-셀룰로오스계 중의 착색된 성분의 형성이 감소될 수 있다 [참고문헌 : Guthrie et al, Cellulose source and exploitation, Ed. J F Kennedy, G o Phillips, P A Williams (Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK), chapter 6, page 49 (1990)].

또한, 아민의 존재하에, 셀룰로오스의 분해는 감소하는 것으로 알려져 있다[참고문헌 : Golova et al, Vysokomol Soedin, Ser A 28, No. 11, page 2308(1986)].

[NMMO의 분해]

일반적으로, 아민-옥사이드는 구조에 따라 변하는 단지 제한된 열 안정성만을 나타낸다. 정상 조건에서, NMMO의 일수화물은 72°C에서 용융하는 백색 결정 고형물로서 생성된다. 다른 한편으로는, 무수 화합물은 단지 172°C에서 용융된다. 일수화물이 가열되는 경우, 120/130°C에서 강한 다크닝이 일어난다. 175°C에서 발열 반응이 폭발 방식으로 일어나며, 이때에 용융물의 완전한 탈수 및 250°C 이상의 온도에 도달하는 활발한 기체 방출이 일어난다 [참고문헌 : 상기 태거(Taeger)등의 문헌 (1985) : Lang et al, Cell Chem Technol, 20, NO. 3, page 289 (1986)].

NMMO의 열적 분해는 주로, N-메틸모르폴린, 모르폴린, 포름알데히드, N-포르밀모르폴린 및 CO₂를 제공한다. 이러한 분해는 아마 부분적으로는 라디칼 상태의 분해일 것이며, 금속 이온에 의해 더욱 촉진된다 [참고문헌 : 상기 태거 등의 문헌 (1985), Formeln, Faserstoffe, Fertigware, 4, page 14-22 (1985), and Taeger et al, Das Papier, No. 12, page 784 (1991)].

금속 철 및 구리, 및 특히 이들의 염의 NMMO의 분해 온도를 상당히 감소시키고, 각각의 분해 속도가 동시에 증가된다 [참고문헌 : Ferris et al, J org chem, 33, page 3493 (1986) : 상기 태거 등의 문헌 (1985) : 상기 랭(Lang) 등의 문헌 (1986) : 상기 뷔텐휘스 등의 문헌 (1986)].

셀룰로오스 그 자체만으로도 NMMO-일수화물의 분해를 강하게 촉진시키는 데, 여기에서 셀룰로오스는 단지 NMMO 분해 과정의 속도를 증가시키지만, 그 특성에서는 영향을 미치지 않는다 [참고문헌 : 상기 태거 등의 문헌 (1985) : 랭 등의 문헌 (1986) : 뷔텐휘스 등의 문헌 (1986) : 및 골로바(Golova) 등의 문헌 (1987)].

EP-A 0 111 518호에 따르면, 인산 및 포스포산 및 이들과 금속 이온과의 염 및 착물이 분해 과정의 속도를 감소시키므로써 용매, 즉 NMMO, 및 셀룰로오스를 안정화시킬 것이다. 또한, 또 다른 문헌에는, 인을 기재로 하는 화합물, 특히 헥사메타인산나트륨 및 히드록시메틸-디포스포산의 안정화 효과가 기술되어 있다. [참고문헌 : 상기 구트리(Guthrie) 등의 문헌 (1990)]. 그러나, DD-A 0 229 708호에 따르면, NMMO-셀룰로오스-용액 중에서의 NMMO의 분해는 공정 온도에서 억제되지 않거나 충분히 억제되지 않는다.

NMMO 및 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위하여, 셀룰로오스 용액을 기준으로 하여 0.1 내지 10 몰%의 1종 이상의 염기성 물질이 아민-옥사이드에 첨가되어야 한다는 것이 DD-A 0 218 104호에 공지되어 있다. 알칼리 수산화물, 예를 들어 NaOH, 염기로서 반응하는 염, 예를 들어 Na₂CO₃, 및 유기 질소 염기가 염기성 물질로서 추천되어 있다. 그러나, 염기성 물질의 첨가가 NMMO의 열적 분해 속도를 저하시키지만, 이들 물질이 열적 분해의 완전한 억제를 달성하지 못한다는 것이 입증 되었다. [참고문헌 : Lang et al, Cell Chem Technol, 20, No. 3, page 289 (1986)]. 그 외에, 본 발명의 발명자에 의한 연구는 염기성 물질의 첨가가 장시간의 열적 노출 동안에 셀룰로오스의 분해를 방지할 수 없다는 것을 입증하였다. 따라서, 이와 같은 염기에 의한 안정화는 NMMO 과정의 두가지 요건, 즉 NMMO 분해 뿐만 아니라 셀룰로오스 분해의 신뢰성 있는 방지를 동시에 만족시키는 데에는 적합하지 않다.

다수의 분해 과정은 NMMO-셀룰로오스-용액의 안정화를 어렵게 만든다. 다수의 최적화 실험에도 불구하고, 상기 언급된 안정화제를 사용하는 경우에는 NMMO 및 셀룰로오스의 분해를 동시에 만족스러운 방식으로 방지 하는 것은 아직 성공하지 못하였다. 관련 문헌에 제공된 이러한 문제점을 그 문제를 해결하기 위한 많

은 시도가 이러한 사실을 반영하고 있다.

일반적으로, 상기 언급한 문제점 이외에 또 다른 문제점, 즉 NMMO-셀룰로오스-용액 그 자체의 열적 불안정성의 문제점이 있다. 이는 기체의 방출로 인해 활발한 폭연, 화염 및 심지어는 폭발을 유도할 수 있는 상승된 공정온도 (약 110-120℃)에서 상기의 용액중의 조절 불가능한 분해 과정이 발생함을 의미한다.

용액, 즉 압출 혼합물의 열적 불안정성 대한 증거는 관련 문헌에서 거의 발견되지 않는다. 이러한 현상에 대한 첫 번째 명백한 관련 문헌은 뷔텐취스 등의 문헌(1986)이다. 일부 경우에, 특히 금속 이온의 존재하에, 방사 재료에서의 분해 반응은 제어하기 어려울 수 있다. 그러나, 플랜트 부품의 금속 구조 때문에, 용액 중의 금속 이온은 결코 제외될 수 없다. 이와 같이 제어하기 어려운 반응은 GPE의 첨가에 의해서도 방지될 수 없다 [상기 뷔텐취스 등의 문헌(1986) 참조]. 대조적으로, 본 발명의 발명자에 의한 연구는 GPE 및 우수한 착화 성질을 갖는 다른 방향족 히드록시 화합물이 금속의 존재하에 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정성을 여전히 더욱더 증가시킴을 입증하였으며, 이는 GPE가 위험한 제어불가능 또는 폭발을 일으킨다는 것을 의미한다. (하기 참조).

NMMO 및 셀룰로오스를 충분히 안정화시키고, 동시에 또한 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정성을 감소시켜서 공정 조건하에서 폭발성 분해를 방지하는 안정화 방법은 아직까지 발견지 않았다. 가열된 방사 재료의 열적 불안정성은 이들 방사재료가 교반용기 및 혼합기 등과 같은 용적이 큰 플랜트의 부품에서 하나의 안정성 위험 물질이기 때문에 특정 문제점이라는 것은 명백하다.

용액 제조 단계에서 폭발의 위험을 피하고, 용액에 대한 열적 응력을 저수준으로 유지시키기 위해, 교반용기 대신에 필름트루더(filmluder)에서의 용액의 제조가 EP-A 0 356 419호에 공지되어 있다. 상기 공정 과정에서, 수분 함량이 40%이하인 NMMO 중의 셀룰로오스의 현탁액이 하나의 층에 분무되고, 필름트루더의 가열된 표면 위로 운반되어, 승온 및 감압에 노출되어 셀룰로오스가 용액이 될 때까지 수분을 제거한다. 자본 집약 방식으로, 상기 과정에 의해, 현탁액은 용액을 제조하는 데에 필요한 온도까지 신속하게 가열되고, 동시에 용액이 신속하게 제조되어, 3차 아민-옥사이드의 분해 및 셀룰로오스의 분해가 크게 방지될 수 있게 된다. 또한, 교반 용기에서 용액을 제조하는 것과 비교할 때의 안정성 위험은 낮은데, 그 이유는 다량의 다량의 용매대신에 비교적 소량의 용매만이 한번에 가열되어야 하기 때문이다.

따라서, 기술적 방법을 사용함으로써, EP-A 0 356 419호에 기술된 방법은 셀룰로오스 용액을 제조할 때에 안정성 위험을 감소시킨다. 그러나, 교반 용기와 같이 필름트루더와 방사기 사이에 온라인으로 위치한 플랜트의 부품들에서, 마무리된 용액을 처리하는 동안에 발생하는 발열, 폭연 등의 가능성이 여전히 존재한다.

가열된 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정 및 이와 관련된 위험이 오늘날 여전히 문제시되고 있다. 이는 셀룰로오스 처리의 전체 공정, 즉 셀룰로오스 용액의 제조로부터 성형체의 실제 제조까지의 공정 단계를 개발하여, 위험한 발열이 발생할 수 없고, 동시에 셀룰로오스 및 NMMO의 분해가 가능한 한 낮게 유지되게 하는 것을 목적으로 하는 본 발명의 출발점이다. 따라서, 본 발명의 목적은 위험성 없이 실시될 수 있도록 NMMO-공정을 추가로 개발하는 데에 있다.

상기 목적은 본 발명에 따라, 셀룰로오스, 수성 3차 아민-옥사이드, 비용매, 및 인산염이 염기성 안정화제로서 제공되지 않는다는 것을 조건하에 전체적으로 산화방지제 및 염기로서 작용하는 1종 이상의 안정화제를 각각 함유하는 성형재료 및 방사재료의 사용으로 달성될 수 있다. 산화 방지제 및 OH^- 이온을 안정화제로서 제공하는 것이 바람직하다.

용어 산화방지제는 셀룰로오스의 산화성 분해 및 라디칼 분해를 방해하는 모든 물질 및 이들의 혼합물을 포함하는 것으로 이해하여야 한다. 심지어는 스캐빈저 및 환원제가 자연적으로 상기 용어의 범위에 속한다. 이러한 스캐빈저로는, 예를 들어 DE-A 200 082호에 공지되어 있는 폴리페놀, 히드록시폴리카르복실산, 트리옥시벤젠 등이 있다. 바람직한 산화방지제로는, 탄닌 및 EP-B 0 047 929호에 기재되어 있는 물질, 즉 글리세르알데히드 및/또는 4개 이상의 탄소 원자 및 2개 이상의 콘쥬게이트 이중 결합, 및 1개 이상의 수소원자를 갖는 2개 이상의 히드록실기 및/또는 아미노기를 갖는 1종 이상의 유기 화합물이 있다. 피로카테콜, 피로갈롤, 갈산, 및 갈산의 메틸, 에틸, 프로필 및 이소프로필 에스테르가 특히 바람직하다. 또한, 히드로퀴논, 안트라퀴논, 및 구조적으로 유사한 화합물 및 이들의 유도체가 산화방지제로서 사용될 수 있다.

본 발명은 가열된 NMMO-셀룰로오스-용액에서 일어나는 셀룰로오스 분해 및 폭발성을 제어하기 곤란한 분해 반응을, 용액이 산화방지제 뿐만 아니라 충분한 알칼리로 처리되는 경우에 간단한 방식으로 효과적으로 방지할 수 있다는 발견에 기초한다. 이는 몇가지의 방식으로 수행될 수 있다. 따라서, 예를 들어 두가지 물질(산화방지제 및 염기)의 혼합물이 용액중에 존재할 수 있다.

그러나, 분자내에서 두가지 모두의 기능을 겸비하는 한은 단일 물질이 첨가될 수 도 있으며; 따라서 이 물질은 산화방지제로서 작용하고 또한 충분히 염기성이다. 이러한 물질의 일례는 트리스-(2,4,6-디메틸아미노)-페놀이다.

본 발명의 견지에서, 셀룰로오스 용액 중에 충분한 최소 염기성이 존재하는지의 여부는, 하기에 기술되는 마이크로-테스트에 의해 결정될 수 있다. 임의의 경우에, 상기 기준은 카르복실산이 분해과정으로부터 생성되고, 셀룰로오스 용액을 제조하기 위해 사용되는 NMMO 수용액 중에 중화된 상태로 함유되는 경우에 충족되는 것으로 입증되었다. 이를 위해 용액에 첨가되어야 하는 필요한 염기의 양은 수성 NMMO 중에서의 적정에 의해 간단히 결정될 수 있으며, 이는 염기의 바람직한 양을 나타낸다. 과량의 완충제를 첨가하여, 공정 동안에 생성되는 그밖의 산을 완충시키도록 셀룰로오스 용액 중에서 염기를 보유시키는 것이 유리하다 (하기 참조).

본 발명에 따라, 셀룰로오스 용액에 대한 산화방지 및 염기성 효과는 용액에서 폭발성의 제어가 곤란한 분해를 확실하게 안전하게 방지할 뿐만 아니라 셀룰로오스 및 NMMO의 분해를 확실하게 방해한다. 실제로, 용액에 대한 동시 산화방지성 및 염기성 작용은 셀룰로오스 분해의 억제와 관련하여 상승 효과를 갖는 것으로 입증되었다.

다수의 시험에 기초하여, 본 발명자들은 폐쇄 시스템에서 NMMO를 가열하는 동안, 금속염 및/또는 금속 및/또는 금속 성분의 존재하에 pH를 더욱 낮은 값으로 급격히 이동시키는 것을 달성하였다. 또한, NMMO-셀룰로오스-용액 중에서의 분해 반응 동안에, pH를 저하시키는 산이 형성된다. 이들 산은 NMMO 중에서의 N-O결합의 안정성의 감소 및 이에 따른 추가의 분해를 유도한다. 또한, 산은 금속 이온 및 금속 입자에 대한 용액의 민감화를 유도하여, 제어가 곤란한 분해 반응을 명백히 자극하는 것으로 입증될 수 있다.

실제로, 이러한 바람직하지 못한 성질은 염기의 첨가에 의해 NMMO를 안정화시키므로써 방지될 수 있지만, 염기의 배타적인 사용에 의한 안정화는 매우 농도 의존성이고, 따라서 실시상 매우 민감하다.

한편으로는, 낮은 염기 농도는 분해 과정에 대한 염기의 효과적인 안정화를 거의 제공하지 못하지만, 다른 한편으로는, 높은 염기 농도의 사용은, 특히 연장된 가열기간에, 초기에는 지연되지만 나중에는 셀룰로오스의 더욱 신속한 분해를 일으키는 분해가 설정되기 때문에 문제시 될 수 있다. 산으로부터의 분해 과정은 염기를 소모시키므로, pH 값을 더욱 낮은 값으로 이동시킨다. 또한, NMMO의 안정성이 산 함량의 증가에 따라 감소한다. 실질적으로 개별적 분해 과정에서의 이러한 축적은 일종의 연쇄반응의 개시를 유도하는 것으로 판단된다.

산성 범위로의 pH의 이동은 셀룰로오스가 산화방지제에 의한 분해에 대하여 추가로 안정화되는 경우에 중단될 수 있다. 탄닌, 페놀, 방향족 폴리히드록시 화합물 및 특히 갈산의 프로필 에스테르가 특히 적당한 산화방지제이다. 산화방지제의 안정화 작용은 염기성 물질의 동시 존재에 영향을 받지 않을 뿐만 아니라 실제로도 향상되는 데, 그 이유는 GPE의 바람직하지 못한 부작용, 즉 금속 이온의 존재 하에 NMMO-셀룰로오스-용액의 열적 불안정성을 증가시키는 부작용이 해소되기 때문이다.

당업자는 GPE가 에스테르이기 때문에 용액의 제조시에 항상 존재하는 고온(110°C 보다 높은 온도)에서, NMMO의 염기성 환경 (본 발명에 따라 셀룰로오스 용액을 제조하기 위해 사용되는 NMMO 수용액의 pH가 11 보다 높은 것이 바람직함)에서 가수분해에 의해 즉시 파괴될 수 있는 것으로 당업자는 판단하고 있으므로, 특히, 바람직한 GPE가 사용되는 경우, 염기가 산화방지제의 기능에 영향을 미치지 않는다는 사실은 놀라운 것이다.

용액에 대한 염기 및 산화방지제의 동시 작용의 그밖의 양호한 결과는 산화방지제의 단독 작용과 비교하여 셀룰로오스 분해가 여전히 더욱더 억제된다는 것이다.

본 발명에 따라 산화방지제와 염기의 결합된 작용에 의해서, 개별적 제제의 작용을 갖는 경우보다는 셀룰로오스 및 NMMO의 분해를 여전히 더욱더 억제하는 것이 가능하고, 또한 제어하기 곤란한 분해과정이 방지될 수 있다.

알칼리염 및 알칼리토염, 특히 탄산염이 수산화물이 사용될 수 있는 만큼이나 염기로서 사용될 수 있다. 인산염은 일반적으로 추천되지 않으며, 관련 문헌에서 안정화제로서 제안되어온 포스포산은 이것의 산 특성 때문에 본 발명에 목적을 달성하는 데에는 전체적으로 부적합하다. 아민 및 인산염과 아민의 혼합물이 매우 적합하다. 사용하기에 바람직한 염기는 알칼리 수산화물, 특히 수산화 나트륨, 및/또는 아민이다.

산화방지제로서 작용하는 물질로서 갈산의 프로필 에스테르, 및 염기로서 작용하는 물질로서 수산화 나트륨을 함유하는 성형재료 또는 방사재료가 특히 효과적인 것으로 입증되었다.

본 발명에 따르는 성형재료 또는 방사재료에 있어서, 산화방지제는 셀룰로오스를 기준으로 하여 100ppm 이상의 농도로 사용하는 것이 바람직하다.

산화 방지제로서 작용하는 물질이 부분적으로 또는 전체적으로 히드록실아미드 또는 히드라진, 또는 이들 화합물 각각의 상응하는 생성물 또는 유도체, 또는 치환된 화합물 또는 이들의 염인 경우가 효과적인 것으로 입증되었다. 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 또다른 산화방지제와 배합되거나, 염기성 작용을 갖는 물질과 배합된 히드록실아민이 본 발명에 따라 매우 적합한 것으로 입증되었다. NMMO가 사용하기에 바람직한 3차 아민이다.

또한, 본 발명은 셀룰로오스를 수성 NMMO 중에 현탁시키고, 이렇게 해서 얻은 셀룰로오스 현탁액을 열 및 감압의 적용에 의해 성형 재료 및 방사재료로 각각 전환시킴으로써, 본 발명에 따르는 성형재료 및 방사재료를 각각 제조하기 위한 방법으로서, (X)염기가 첨가된 수성 3차 아민-옥사이드를 사용하고, (Y) 산화방지제로서 작용하는 안정화제를 함유하는 셀룰로오스 현탁액을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

또한 본 발명은 (a) 셀룰로오스를 수성 3차 아민-옥사이드와 혼합시켜서 셀룰로오스 현탁액을 수득하고, (b) 셀룰로오스 현탁액에 열 및 감압을 적용하여 셀룰로오스 용액을 형성시키고, (c) 셀룰로오스 용액을 성형하고 수성 침전욕 내에 도입시켜서, 셀룰로오스 성형물 및 사용되는 침전욕을 형성시키고, (d) 사용된 침전욕을 정제하고, 그리고 (e) 정제된 침전욕을 응축시켜서 제 2수성 3차 아민-옥사이드를 수득하고, 이것을 다시 단계 (a)에서 사용함으로써, 셀룰로오스 성형물을 연속적으로 제조하는 방법으로서, 단계(c) 이후 및 단계(b) 이전에, 염기성 및 산화방지 작용을 모두 갖는 1종 이상의 안정화제를 공정에 도입시키는 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

NMMO를 회수하면서 셀룰로오스 성형물을 제조하는 방법이 WO 93/11287호에 공지되어 있다. 사용된 침전욕의 정제는 강염기성 이온 교환기에 의해 수행된다.

본 발명에 따르는 방법의 한가지 바람직한 양태는 산화방지제로서 작용하는 안정화제를 단계(a) 직전 또는 도중에 본 발명에 따르는 공정에 도입시키는 것을 포함한다.

본 발명에 다른 방법의 또다른 바람직한 양태는 염기로서 작용하는 안정화제를 단계(c) 이후 및 단계(a) 이전에 공정에 도입시키는 것을 특징으로 한다.

상기에서 이미 상세히 언급한 화합물들이 산화방지제 및 염기로서 사용하기에 최상의 것들이다.

N-메틸모프폴린-N-옥사이드가 본 발명에 따르는 방법에서 바람직한 3차 아민-옥사이드로서 사용된다.

본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 양태는 셀룰로오스 현탁액으로부터 셀룰로오스 용액을 제조하기 위해 필름트루더를 사용한다.

본 발명은 하기의 시험에 의해 추가로 설명된다. 열적 불안정성에 대한 시험을 DSC 기술(=시차 주사 열량법 ; 사용된 장치 ; 메틀러 프레스서 DSC 써모 시스템 4000(Mettler Pressure DSC Thermosystem 4000))을 사용하여 뷔텐취스등의 문헌 [The degradation and stabilisation of cellulose dissolved in N-methylmorpholine-N-oxide(NMM), in Das papier, 40th year, Vol 12, pp 615-619, 1986]에 따라 수행하였다.

A) 방사재료에 대한 산 및/또는 금속 이온의 효과

방사재료의 열적 불안정성에 대한 산 및/또는 금속 또는 금속이온 각각의 바람직하지 못한 효과를 하기의 표 1에서 알 수 있다. 시험에 사용한 방사재료는 76.5 중량%의 NMMO, 12 중량%의 셀룰로오스 및 11.5 중량% H₂O를 함유하였다. 이것을 EP-A 0 356 419호에 따라 제조하였다. 10℃/분의 가열 속도(20 bar의 배압에서 질소 분위기하에)로 40 내지 280℃의 온도 영역에서 열분석을 매시간마다 실시하였다. 개시, 최대 및 종료는 각각, 발열이 시작되고 (발열 = 상기 언급한 제어가 곤란한 분해 반응), 최대에 도달하고, 종료되는 온도를 나타낸다. 이들 온도가 더 낮아지면, 시편의 열 안정성이 더 낮아지게 된다.

[표 1]

시험 번호	첨가제	개시	최대	종료
1		204.3	228.3	236.0
2	Fe ₂ O ₃	191.5	204.5	211.1
3	방사재료+HCOOH	145.4	174.8	191.1
4	방사재료+Fe ₂ O ₃ +HCOOH	90.8	116.4	142.9
5	방사재료+지스러기+HCOOH	98.0	132.6	153.7

시험 1에서, 방사재료를 우선 첨가제 없이 가열하였다. 발열의 첫 번째 신호는 204℃에서 관찰되었다. FeO의 첨가시에, 발열이 10℃ 더 빠르게 개시되었다 (방사재료 : FeO = 1 : 1). HCOOH의 첨가시에 (방사재료 : HCOOH = 3.1 : 1.5), 개시 온도가 거의 60℃ 까지 떨어졌다. 방사 재료 중의 FeO의 부가적 존재(방사재료 : FeO : HCOOH = 2.3 : 0.8 : 2.1)는 개시온도를 여전히 50℃ 만큼 감소시켰다. 따라서, 이경우에 염려되는 제어가 곤란한 분해 반응은 90℃의 온도, 즉 방사재료의 정상 처리 온도(110-115℃) 보다 낮은 온도에서 일어났다. HCOOH와 배합된 스테인레스강 지스러기는 유사한 바람직하지 못한 효과를 갖는다. 스테인레스강 지스러기는 방사재료를 운반하기 위한 배관에 일반적으로 사용되는 것과 동일한 재료이다.

상기 결과는 카르복실산 및 철 산화물 또는 철 이온 각각의 존재하에 방사재료의 열적 불안정성이 현저히 증가되며, 두가지 물질의 동시 생성은 위험이 없는 방사재료의 처리가 더 이상 가능하지 않게 될 정도로 분해 온도를 감소시킨다는 결론을 유도한다.

시험 1 내지 5는 HCOOH의 첨가가 셀룰로오스 및 NMMO의 분해 반응의 결과로서 방사재료에서 형성되는 카르복실산의 존재를 시뮬레이션하는 것으로 가정되는 기본 시험으로서 간주되어야 한다. 또한, 이들 시험은 NMMO-셀룰로오스 계에서 발생하는 것과 같은 다른 산 분해 생성물에 의해서도 이해될 수 있다.

FeO(분말화물 : 제조업체 : 알드리치(Aldrich)) 또는 스테인레스강 지스러기를 각각 첨가하는 것은, 예를 들어 방사재료와 플랜트의 강 부품의 접촉 표면에서 철의 국소적 생성을 시뮬레이션하는 것으로 가정된다. 스테인레스강을 플랜트 부품에 사용함에도 불구하고, 철 및 다른 금속의 방출은 결코 제외될 수 없다.

시험 1 내지 5에서 첨가제 FeO/HCOOH와 방사재료 사이의 선택된 중량비는 처음에는 높아지는 것을 볼 수 있지만, 이는 고점도의 방사재료로부터 발생하는 바, 그 이유는 철저한 혼합이 예를 들어 가열된 강 파이프를 통한 방사재료의 운반 동안에는 발생하지 않고, 따라서 일부 접촉표면에서, 예를 들어 현미경적인 영역에서 상기의 비가 발생할 수 있기 때문이다. 이 경우에, 발열 반응이 상기의 작은 영역에서 일어난다. 이에 따라 발생하는 반응열은 방사재료의 점도 및 그의 불량한 열전도도 때문에 소산될 수 없으며, 이것은 국소적 과열을 유도하여, 또한 주변 영역에서 발열반응을 자극하기도 한다. 이러한 방식으로, 상기 기술한 화염 및 폭발을 개시하는 일종의 연쇄반응이 일어나는 것으로 가정된다.

표 1은, 예를 들어 실제 공정 과정동안의 불완전 반응으로 인한 점증적 효과에 의해서 농후해질 수 있는 분해 생성물로서 형성되는 산이 방사재료를 금속에 대해 고도로 민감하게 한다는 것을 나타낸다. 이것은 본 발명의 기초가 되는 발견이며 이러한 발견으로부터, 방사재료 중에 산화방지제 이외에도 방사재료의 위험 없는 처리를 보장하도록 염기로서 작용하는 충분량의 물질이 있어야 한다는 개념이 유래한다. 이러한 양이 얼마인가는 사용되는 염기의 성질, 사용되는 NMMO의 산 함량, 및 침전 시간까지의 가열된 방사재료의 처리시간에 의존해야 한다. 하기에 상세히 설명되는 바와 같이, 당업자는 존재하는 산을 중화시키는 데에 필요한 염기의 최적량을 적정에 의해 간단한 방식으로 결정하는 것이 가능하다. 또한, 여분의 염기의 첨가가 유리하다. 안전 수단으로서, 당업자는 하기에 기술된 DSC 시험에 의해 염기 첨가의 효율을 결

정할 수 있다.

B1) 방사재료에 대한 대체 용액에 대한 GPE의 효과

상기에 이미 언급한 바와 같이, 셀룰로오스의 분해를 방지하기 위해 종래에 첨가가 제안된 물질들은 실제로 방사재료의 열적 불안정성의 원인이 된다. 특히 금속의 존재하에, NMMO-셀룰로오스 용액에 대한 GPE의 불안정화 효과는 제1도에 모델 시스템으로 도시되어 있다.

제1도는 방사재료에 대한 대체 용액을 사용하여 112°C에서 등온적으로 얻은 4개의 DSC 플롯(곡선 1a, 1b, 1c 및 1d)(열유량(밀리와트)에 대한 시간(분)의 플롯)을 도시한 것이다. 대체 용액으로서, 62.9%의 NMMO, 27%의 물, 10%의 β -메틸글리코시드 및 0.1%의 글루코오스의 혼합물(셀룰로오스 중의 말단기를 시뮬레이션하도록)을 사용하였고, 이 혼합물에 9 : 1의 비의 FeO와 금속 구리(주된 문제점으로서 공지된 물질)의 균일 혼합물을 첨가하여 분해 반응을 개시하였다. 두가지 혼합물의 전체 비는 약 2 : 1 이었다.

동일한 전체 조건에서 GPE의 효과를 시험하기 위해, GPE가 첨가되지 않은 혼합물(곡선 1a), 0.5 중량%의 GPE가 첨가된 혼합물(곡선 1b), 0.5중량%의 NaOH(0.5%)가 결합된 혼합물을 제조하였다. 제1도로부터, GPE가 첨가되지 않은 혼합물에서 분해 반응은 약 55분 후에 제어하기 곤란해진다는 것을 알 수 있다. GPE의 존재는 상기 시간을 약 40분 까지 단축시켰으며, 이는 GPE가 열적 불안정성을 증가시킨다는 것을 보여준다. 특히 금속의 존재하에 분해에 대한 셀룰로오스의 안정화는 방사재료의 안전성의 일정한 감소에도 불구하고 명백하다.

곡선 1c는 혼합물 자체가 120분 동안의 가열 후에 발열을 나타내지 않기 때문에 0.5%의 NaOH의 첨가가 열적 불안정성을 실제로 방지한다는 것을 보여준다. 혼합물에서 GPE의 결핍 및 NaOH의 존재 때문에, 중합체 대체물은 상당히 분해되는 것으로 판단된다.

곡선 1d는 본 발명에 따르는 방사재료의 상태를 나타내는 것이다. 여기에서 셀룰로오스 분해의 방지는 금속의 불안정성의 증가에도 불구하고 달성되지 않았으며, 그 안정성은 GPE가 첨가되지 않은 경우의 안정성보다 실제로 더 높다.

B2) 방사 재료(실험실용 방사재료)에 대한 GPE의 효과

[시험 6]

21.6 g의 83% NMMO의 일수화물을 칭량하여 비이커 내에 넣고, 마이크로파 에너지를 사용하여 용융시켰다. 용융된 일수화물을 온도조절 장치를 장착시킨 용기로 옮겼다. 직후에, 2.2g의 셀룰로오스(약 630의 중합도 및 8%의 잔류 수분함량을 갖는 비치 합성 섬유 셀룰로오스)를 첨가하고, 이렇게 해서 얻은 방사재료를 금속병으로 20분 동안 강하게 교반 시켰다.

셀룰로오스의 중합도(DP)를 측정하기 위해, 2g의 상기의 방사재료를 약주걱을 사용하여 비이커 내에 막으로서 펼치고 150ml의 물로 처리하였다. 이어서, 첫 번째 세척상(wash phase)을 버리고, 방사재료의 응고도 및 표백도의 증가를 관측할 수 있을 때에 수성상을 다시 한번 재생시켰다. 실온에서 더 방치시킨 후, 고형 시편을 CUEN 방법(K Goetze, Chemifasern nachdem Viskoseverfahren, 2nd Volume, 3rd Edition, page 1003)에 따라 DP 측정하였다.

DP 결과를 하기의 표 2에 기재하였다.

[시험 7]

NMMO를 용융시킨 후, 용액의 양을 기준으로 하여 0.2 중량%의 GPE를 첨가하는 것을 제외하고는 시험 6을 반복하였다. DP 결과들이 아래의 (표 2)에서 보여진다.

열적 불안정성을 측정하기 위해, 5.5mg의 상기 실험실용 방사재료를 칭량하고, 9부의 FeO 및 1부의 Cu 분말로 이루어진 혼합물과 2 : 1의 비로 표면적으로 혼합시켰다. 20 바아의 배압에서 질소 분위기하에, 수득한 시편을 10°C/분의 속도로 112°C까지 급격히 가열하고, 이 온도에서 등온적으로 유지시켰다. 결과를 제2도(곡선 2a)에 나타내었다.

[시험 8]

NMMO를 용융시킨 후, 용액의 양을 기준으로 하여 0.11 중량%의 NaOH를 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 6을 반복 하였다. DP 결과를 하기의 표 2에 기재하였다.

[시험 9]

NMMO를 용융시킨 후, 용액의 양을 기준으로 하여 0.85 중량%의 TBAH(테트라부틸암모늄 수산화물)를 첨가하는 것을 제외하고는, 실시예 6을 반복하였다. DP 결과를 하기의 표 2에 기재하였다.

[시험 10 및 11]

NMMO를 용융시킨 직후 및 0.2 중량%의 GPE의 첨가 전에, 0.11 중량%의 NaOH(시험 9와 유사함) 및 0.85 중량%의 테트라부틸암모늄 수산화물을 각각 첨가하는 것을 제외하고는, 시험 7을 반복하였다. DP결과를 하기의 표 2에 기재하였다. 또한, 시험 7에 따라 열적 불안정성을 측정하였다. 결과를 제2도(각각 곡선 2b 및 2c)에 나타내었다.

[표 2]

시험	첨가제	셀룰로오스의 DP
6	-	430
7	GPE	600
8	NaOH	460
9	TBAH	450
10	GPE+NaOH	590
11	GPE+TBAH	600

상기 표 2로부터, NaOH만의 첨가(GPE 비함유)의 첨가는 셀룰로오스를 분해시키는 반면, 산화방지제(GPE) 및 염기(NaOH)의 배합물은 GPE만의 사용과 마찬가지로 셀룰로오스 분해를 방해한다는 것을 알 수 있다. 제2도는 0.11 중량%의 NaOH의 낮은 염기 함량을 갖는 경우에도, 본 발명에 따르는 방사재료(국선 2b 및 2c)가 GPE(국선 2a)만을 사용하여 안정화시킨 실험실용 방사재료보다 열 안정성이 높다는 것을 보여준다. 도면을 완성하기 위하여, 실험실에서 제조한 방사재료는 실제 공정(방사재료 공정)에서 생성되는 방사재료보다 어느 정도 높은 열 안정성을 갖는 것을 여겨져야 한다.

표 2 및 제2도로부터 취한 전반적 개관은 본 발명에 따르는 방사재료의 유리한 성질, 즉 셀룰로오스의 더 높은 중합도와 함께 더 높은 열안정성을 보여준다.

B3) 방사재료에 대한 히드록실아민의 효과

히드록실아민 및 히드록실아민과 GPE의 배합물을 산화방지제로서 사용하여, 하기의 섹션 C에서 기재된 방법에 따라 수개의 혼련된 방사재료를 제조하였다. 용해된 셀룰로오스의 중합도를 상기 시험 6에서 기재한 방법에 의해 측정하였다. 혼련된 방사재료의 열적 불안정성을 측정하기 위한 DSC 플롯을 시험 7과 유사한 방식으로 작성하였다. 결과를 하기의 표 3에 기재하였다.

[표 3]

시험	안정화제	DP	발열의 개시
12	0.2% NaOH	600	53
13	0.5% NaOH	610	58
14	0.5% NaOH+0.1% NH ₂ OH	690	67
15	0.025% GPE	580	32
16	0.5% NaOH+0.025% GPE+0.1% NH ₂ OH	680	63

모든 실시예에서 히드록실아민은 염화물로서 사용하였다. 발열의 개시는 112℃까지 미리 가열된 시료가 발열반응의 첫 번째 신호를 보여주는 시간(분)이다. 발열 반응이 빨리 개시될수록, 시편은 덜 안정해진다.

상기 표 3으로부터, 염기와 배합된 히드록실아민은 셀룰로오스의 분해를 방해할 뿐만 아니라 방사재료의 열 안정성을 상당히 증가시킨다는 것을 알 수 있다.

C) 셀룰로오스에 대한 산화방지제/염기 배합물의 효과

세가지의 혼련된 방사재료 X, Y 및 Z를 하기의 방법에 따라 제조하였다(부가된 중량은 200g의 방사재료에 관련한다).

하기에 명명되는 염기 및/또는 산화방지제를 칭량하여 250mL 비이커에 도입시켰다. 그후, 221g의 70% NMMO 용액을 첨가하고, 덩어리를 실온에서 5분 동안 교반시킨 후, 용액을 혼련기 내에 넣었다.

비이커를 25.5g의 섬유상의 분쇄되고 공기 건조된 셀룰로오스(약 94%)를 사용하여 건조시켜서 비이커를 정량적으로 세척한 후, 셀룰로오스를 혼련기 내에 넣었다.

혼합물을 250mbar에서 실온에서 15분 동안 분산시킨 후에 가열하였다(130℃로 온도 조절함). 약 90℃에서 첫 번째 물방울이 증류되었으며, 이는 용해의 실질적 개시를 나타낸다.

5분 후, 압력을 적절한 시간 간격으로 매회 25mbar씩 50mbar까지 감소시켰다. 약 1시간 후에 용해 과정이 종료되었다.

이러한 일반적 과정에 따라, 하기의 방사 재료를 제조하였다 : 0.1% NaOH를 갖는 X ; 0.025% GPE를 갖는 Y ; 0.1% NaOH+0.25% GPE를 갖는 Z.

3가지의 방사재료를 각각 120℃까지 가열하고, 6시간에 걸쳐 상대 정도의 감소를 관찰하였다. 상대 정도의 감소는 셀룰로오스의 분해에 상응하여, 상기 방식으로 셀룰로오스 안정화의 효율이 관찰될 수 있다. 결과를 제3도에 나타내었다.

제3도로부터, NaOH와 GPE의 배합 첨가(곡선 Z)가 공지된 셀룰로오스 안정화제 GPE(곡선 Y)만을 사용하는 경우보다 더 양호하게 셀룰로오스를 안정화시킴을 알 수 있다. NaOH는 단독으로 사용되는 경우에 더 불량한 셀룰로오스 안정화제인 것으로 입증되었다.

D) 셀룰로오스에 대한 염기의 효과

상기 언급된 바와 같이, 본 발명자는 염기에 의한 유일한 안정화가 농도에 크게 의존하므로 실제로 사용하는 데에 매우 민감하다는 것을 확인하였다. 한편으로는, 낮은 염기 농도는 실제로 분해 과정에 대한 효과적인 안정화를 제공하지 못하는 반면, 다른 한편으로는, 높은 염기 농도의 사용은 특히 가열 시간이 연장되는 경우에는 문제시되는 데, 그 이유는 분해가 초기에는 지연되지만 나중에는 모두 더욱 빨라지도록 설정되어 셀룰로오스의 분해가 일어나기 때문이다. 이것은 제4도에서 볼 수 있다.

제4도는 3가지의 상이한 농도(0.1%, 0.5% 및 2.0%)에서 NaOH에 의해서만 안정화된 3가지 방사재료에 대한 시간에 관련한 상대 정도의 감소를 보여준다. NaOH의 더욱 높은 농도(2.0%)에서, 정도는 실제로 단시간내에 상승되지만, 나중에는 급속하게 감소한다. 0.5% 미만의 농도는 더욱 긴 노출 시간 동안 셀룰로오스를 덜 공격하기 때문에 선호된다.

E) NMMO-셀룰로오스 용액 중의 충분한 염기 함량

(공정 방사재료=공정 방사 덩어리)

상기 언급한 바와 같이, 가열된 공정 방사 재료의 폭발성 분해를 방지시키기 위해 충분한 염기가 방사 재료 중에 존재하는 것이 매우 중요하다. 충분한 염기가 존재하는 지의 여부는 하기에 상세히 설명되는 마이크로-테스트에 의해 결정될 수 있다.

본 발명과 관련하여, 충분한 염기는 방사재료의 적절한 시편이 하기의 값을 갖는 경우에 존재한다 :

1. 3회 이상의 독립된 DSC 마이크로-테스트로 측정하여, 개시점에 대한 60분 이상의 평균값, 및
2. 3회 이상의 독립된 DSC 마이크로-테스트로 측정하여, 3mW-기준(타임-이소)이 달성되도록 하는 80분 이상의 평균 값.

상기에서, DSC 시험은 하기의 시험 조건에서, 하기의 배열을 갖는 메틀러 컴패니(Mettler company)의 제품인 압력-DSC(써로시스템즈(Thermosystems) 4000)를 사용하여 수행하였다.

압력-DSC의 구성 :

제어 및 평가를 위해 : TA-프로세서 TC11

평가 소프트웨어 : TA72AT.2

측정 : 압력 DDK 측정 셀 DSC27HP

설치된 프린터 : Epson FX 850.

시험 조건 :

시험하려는 방사재료를 칭량하고($5.5\text{mg} \pm 0.4\text{mg}$), 천공된 알루미늄 컵(개방 시스템)내에 냉각된 고체상태로 넣은 후, 곧바로 폭발성 개시제, 즉 9 중량부의 FeO (제조 업체 : Aldrich, type No. 3924) 및 1 중량부의 금속구리(제조업체 : Merck, type No. 2715)의 균일 혼합물 2 : 1의 비(2부의 방사재료 : 1부의 혼합물)로 친밀하게 접촉시켰다.

실제 DSC-측정을 실시하기 위해, 알루미늄 컵을 도입시킨 후에 측정챔버를 20bar의 질소로 가압하였다. 40℃의 온도에서 출발하여, 10℃/분의 속도로 112℃의 온도까지 가열시켰다. 그 후, 시편을 최대 120분에 걸쳐 112℃로 유지시키고, 이 시간동안 DSC 곡선을 기록하였다.

112℃까지 가열하고 이 온도에서 유지시키는 과정을 DSC 장치의 프로세서에 저장하고, 이것을 연속적으로 커풀링시켜서 대등한 조건을 제공한다. 제5도 및 제6도는 상기 조건에서 112℃에서 기록된 두 개의 DSC-플롯을 일례로서 보여주는 것이며, 여기에서 제 5도로는 셀룰로오스의 양을 기준으로 하여 2000 ppm의 GPE만을 사용하여 안정화 시킨 종래 기술로부터의 방사재료(77.5% NMMO, 12% 셀룰로오스, 10.5% 물)를 나타내고, 제 6도는 셀룰로오스의 양을 기준으로 하여 2000ppm의 GPE 및 용액의 양을 기준으로 하여 800 ppm의 NaOH를 사용하여 안정화시킨 본 발명에 따른 방사재료(77.5% NMMO, 12% 셀룰로오스, 10.5% 물)를 나타낸다.

두 개의 도면 모두에서, 에너지 출력의 밀리와트(mW)를 세로좌표로서 작도하였고, 시간을 가로 좌표로서 작도하였다. 발열 영역 내로 초기 상승을 나타내는 시간 곡선상의 점들을 측정하는 데, 이들은 개시점들이다. 초기 상승은 곡선의 아래 부분에 탄젠트를 그림으로써 최상으로 측정된다. 공지된 방사재료에 대한 개시점(제5도)은 43분인 것으로 보이며, 본 발명에 따른 방사재료에 대한 개시점(제6도)은 68분인 것으로 보인다. 3 mW 기준(time iso)을 달성하기 위한 시간은 공지된 방사재료에 대해서는 65분이고 본 발명에 따른 방사재료에 대해서는 90분이다.

상기 언급한 바와 같이, 방사재료가 존재하는 충분한 염기를 갖는 지의 여부를 발견하기 위한 측정은 각각의 시험에 대해 3회 수행되어야 하고, 계산 평균값이 계산되어야 한다. 방사재료는 첫 번째 평균값이 60분(또는 그 이상)일 뿐 아니라 두 번째 평균값이 80분 이상인 경우에 제공되는 충분한 염기도를 갖는다.

F) 셀룰로오스-NMMO 용액 중에서의 유리한 염기 함량의 설정

유리 카르복실산을 실제로 함유하지 않는 NMMO 수용액이 본 발명에 따른 방사재료의 제조를 위해 사용되는 경우에 충분한 염기 함량이 존재한다는 것이 입증되었다. COOH기를 중화하기 위해 필요한 염기의 양이 조절될 수 있도록, 우선적으로 수성 NMMO 중의 유리 카르복실산의 함량을 결정하는 것이 바람직하다.

용어 유리 카르복실산은 상응하는 카르복실산염으로 중화되지 않은 COOH기를 갖는 임의의 화합물을 의미하는 것이다. 이들 화합물은 시판용 NMMO 중에 존재할 뿐만 아니라, 침전욕으로부터 재순환되고 방사재료의 제조를 위해 새로 사용되는 NMMO 수용액 중에 존재한다. 카르복실산은 NMMO에서의 pH를 감소시키며; 따라서 예를 들어 물에 순수 NMMO의 수용액은 10.5보다 높은 pH를 갖는 반면, 방사액은 실제로 더 낮고 예를 들어 6.5 내지 7.5일 수 있는 pH 값을 갖는다. pH의 이러한 감소는 희석 작용뿐만 아니라, 매우 다양한 분해 과정 또는 화학 반응으로 각각 형성되는 유리 카르복실산의 원인이 된다.

NMMO 수용액은 강염기에 의해 통상의 방식으로 적정될 수 있으며, 염기의 일정한 첨가 동안에 적정 곡선은 적정 곡선의 특징인 pH 7과 pH 11 사이의 영역에서 어느정도 가파른 기울기를 나타내는 것으로 입증되었으며, 이는 적정 용액의 pH값의 신속한 증가에 의해 야기 된다. 용액 중에 존재하는 유리 카르복실산이 적정 곡선 기울기의 원인이 되는 것으로 판단된다. 곡선의 등가점은 pH 8.5 내지 9.5의 영역중의 어딘가에 있으며, 각각의 경우에 측정된 값은 자연적으로 사용된 NMMO의 질에 의존한다.

NMMO 수용액의 유리 카르복실산 함량은, NMMO 함량이 자연적으로 공지되어 있거나 통상의 분석방법에 의해 측정되어야 하는 칭량된 양의 NMMO 수용액을 물로 희석시킨 후에 NaOH로 적정시키고, 유리 카르복실산을 중화하기 위해 NMMO 수용액에 첨가되어야 하는 염기의 양을 계산함으로써 적정에 의해 측정될 수 있다. 이러한 유형의 NMMO용액이 방사재료를 제조하기 위해 사용되는 경우, 본 발명의 범위 내에서, 충분한 염기도가 방사재료 중에 확실히 존재하게 된다.

적정으로부터 계산된 이러한 양의 염기 이외에, NMMO 과정 동안, 즉 방사재료의 제조 및 처리 동안에 형성되는 산을 중화시키기 위해, 제 2양의 염기를 과량의 염기로서 NMMO 용액에 첨가하여 방사재료에 염기 보유를 제공하는 것이 유리하다. 염기의 이러한 보유는 안전성을 추가로 증가시킨다. 강염기(알칼리 수산화물)를 사용하는 경우, 염기의 이러한 제 2양은 방사재료를 제조하기 위해 사용되는 NMMO 용액의 총량의 0.001%(10ppm) 및 0.5%(5000ppm)가 바람직하다. 예를 들어, 아민과 같은 약염기를 사용하는 경우, 최대량이 5% 이하인 것이 효과적일 수 있다. 당업자는 각각의 경우에, 셀룰로오스 분해의 억제와 관련하여 상한이 0.5%를 초과하지 않아야 한다는 것이 일반적으로 입증되었다.

NMMO 순환에서 각각 염기가 첨가되고 카르복실산이 중화되는 지점은 본 발명의 본질적인 특징이 아니다. 예를 들어, 사용된 방사액 액체에 이 액체의 정제 전, 도중 또는 후에, 또는 응축 동안 또는 후에 염기가 첨가 될 수 있다. 또한, 염기가 셀룰로오스 현탁액의 제조 동안에도 첨가되어, 필요한 양의 염기와 함께 셀룰로오스를 여전히 유리 카르복실산을 함유하는 재순환 NMMO 용액내로 혼합시키는 것도 고려할 수 있다. 충분한 염기도가 방사재료중에 존재하는 것이 유일한 본질적 특징이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

셀룰로오스, 수성 3차 아민-옥사이드, 비용매 및 안정화제를 각각 함유하는 성형재료 및 방사재료로서, 염기 작용을 하는 안정화제로서 인산염을 제공하지 않는 조건 하에, 염기 작용 및 산화방지 작용 모두를 갖는 1종 이상의 안정화제를 포함하는 성형재료 및 방사재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화방지제 및 OH^- 이온이 안정화제로서 제공되는 성형 재료 및 방사재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 안정화제로서 탄닌, 페놀 또는 글리세르알데히드, 또는 4개 이상의 탄소원자 및 2개 이상의 관주게이트 이중 결합, 및 하나 이상의 수소원자를 갖는 2개 이상의 히드록실기 또는 아미노기를 함유하는 1종 이상의 유기 화합물이 제공되는 성형재료 및 방사재료.

청구항 4

제3항에 있어서, 유기 화합물이 피로카테킨, 피로갈롤, 갈산, 갈산 메틸 에스테르, 갈산 에틸 에스테르, 갈산 프로필 에스테르 및 갈산 이소프로필 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 유기 폴리히드록시 화합물인 성형재료 및 방사재료.

청구항 5

제2항에 있어서, 알칼리 수산화물 또는 아민이 염기 작용을 하는 안정화제로서 제공되는 성형재료 및 방사재료.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 갈산 프로필 에스테르가 산화방지 작용을 하는 안정화제로서 제공되며, 수산화나트륨이 염기 작용을 하는 안정화제로서 제공되는 성형재료 및 방사재료.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화방지제가 셀룰로오스의 양을 기준으로 하여, 100ppm 이상의 농도로 존재하는 성형재료 및 방사재료.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화방지 작용을 하는 안정화제의 일부 또는 전부가 히드록실아민의 성형재료 및 방사재료.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, N-메틸-모르폴린-N-옥사이드가 3차 아민-옥사이드로서 제공되는 성형재료 및 방사재료.

청구항 10

셀룰로오스를 수성 3차 아민-옥사이드 중에 현탁시키고, 이렇게 해서 수득한 셀룰로오스 현탁액을 열 및 감압을 적용시켜 각각 성형재료 및 방사재료로 전환시켜서 제 1항에 따르는 성형재료 및 방사 재료를 제조하는 방법으로서, (X)염기가 첨가된 수성 3차 아민-옥사이드를 사용하고, (Y) 산화방지제로서 작용하는 안정화제를 함유하는 셀룰로오스 현탁액을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

(a) 셀룰로오스를 수성 3차 아민-옥사이드 중에 혼합시켜서, 셀룰로오스 현탁액을 수득하는 단계, (b) 셀룰로오스 현탁액에 열 및 감압을 적용시켜 셀룰로오스 용액을 수득하는 단계, (c) 셀룰로오스 용액을 성형시키고, 수성 침전욕 내에 도입시켜서, 셀룰로오스 성형물 및 사용된 침전욕을 형성시키는 단계, (d) 사용된 침전욕을 정제하는 단계, 및 (e) 정제된 침전욕을 농축시켜서 단계 (a)에서 다시 사용되는 제 2의 수성 3차 아민-옥사이드를 수득하는 단계를 수행하여, 셀룰로오스 성형물을 연속적으로 제조하는 방법으로서, 단계 (c)이후 및 단계 (b) 이전에, 염기 작용 및 산화방지 작용 모두를 갖는 1종 이상의 안정화제를 공정에 도입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 산화방지제로서 작용하는 안정화제가 단계 (a)를 수행하기 직전 또는 도중에 도입되는 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 염기로서 작용하는 안정화제가 단계(c) 이후 및 단계(a) 이전에 공정에 도입되는 방법.

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서, 산화방지제 및 염기로서 제3항 내지 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 따르는 화합물이 사용되는 방법.

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서, N-메틸모르폴린-N-옥사이드가 3차 아민-옥사이드로서 사용되는 방법.

청구항 16

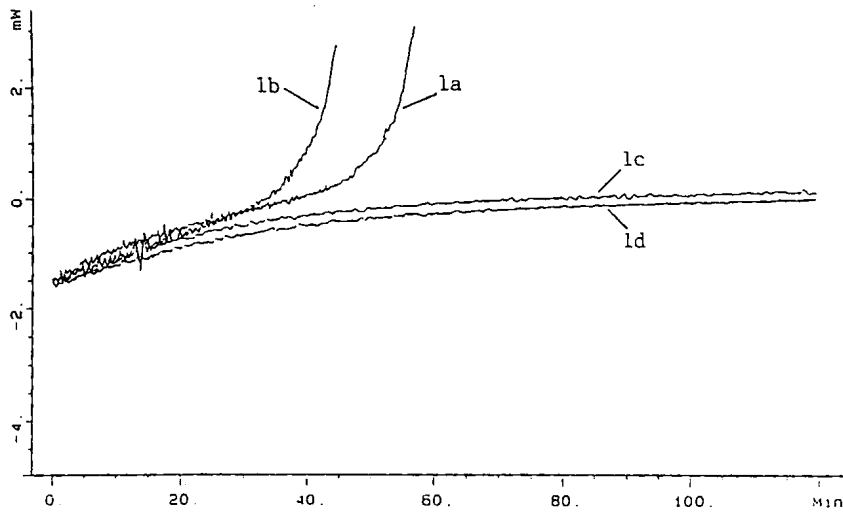
제10항에 있어서, 성형재료 및 방사재료의 제조 공정 및 단계(b)가 필름트루더에서 수행되는 방법.

청구항 17

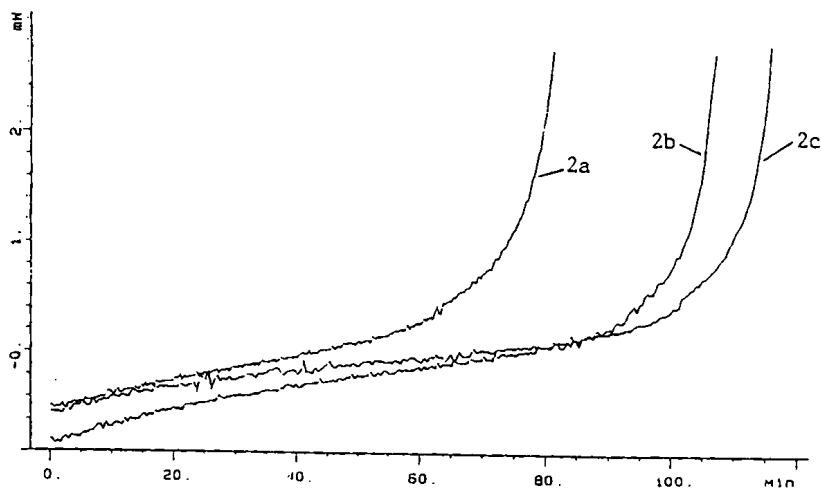
제11항 또는 제12항에 있어서, 성형 재료 및 방사재료의 공정 및 단계 (b)가 필름트루더에서 수행되는 방법.

도면

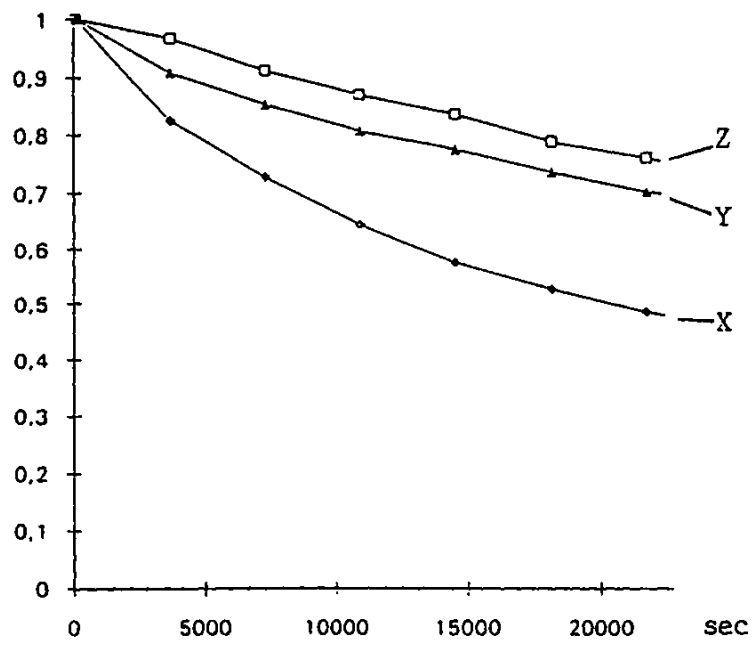
도면1



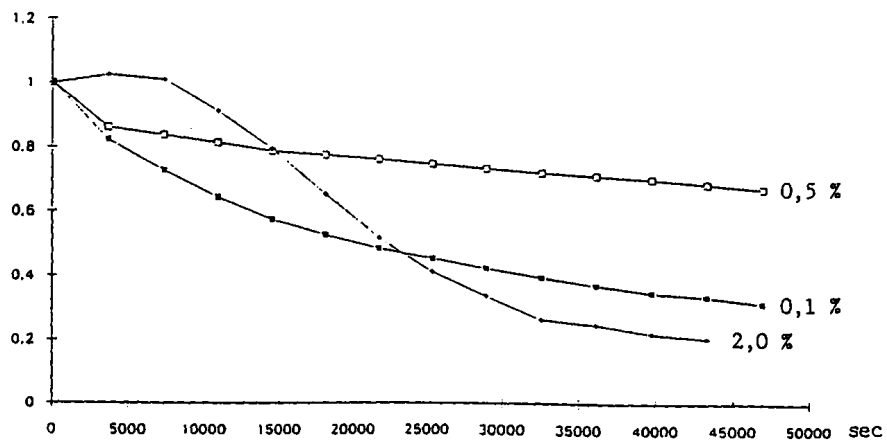
도면2



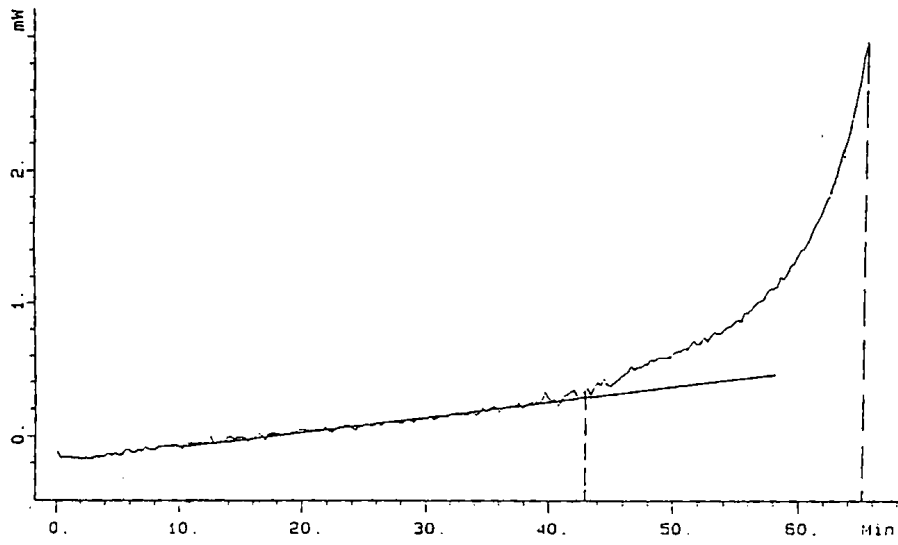
도면3



도면4



도면5



도면6

