



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 160012**

(51) Int. Cl.⁴ D 01 F 11/02, 2/28,
D 06 M 5/16

(21) Patentsøknad nr. **834388**
(22) Inngivelsesdag **29.11.83**
(24) Lopedag **25.03.83**
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **NESTE OY,**
Keilaniemi,
SF-02150 Espoo 15,
Finland.

(86) Internasjonal søknad nr. **PCT/FI83/00028**
(86) Internasjonal inngivelsesdag **25.03.83**
(85) Videreføringsdag **29.11.83**
(41) Alment tilgjengelig fra **29.11.83**
(44) Utlegningsdag **21.11.88**

(72) Oppfinner **OLLI TURUNEN, Porvoo,**
JOUKO HUTTUNEN, Porvoo,
KURT EKMAN, Porvoo,
VIDAR EKLUND, Porvoo,
LEO MANDELL, Porvoo,
Finland.

(74) Fullmektig **Siv.ing. Lars Brevig,**
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært **30.03.82, FI, nr. 821106.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE FOR REGULERING AV VÅTEGENSKAPENE TIL**
CELLULOSEKARBAMATFIBRE OG FREMSTILLING AV
REGENERERTE CELLULOSEFIBRE.

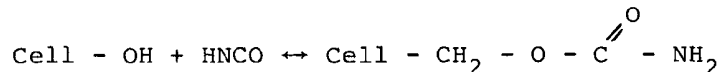
(57) Sammendrag **Foreliggende oppfinnelse angår forbedring av egen-**
skapene til cellulosekarbamatfibere. Spesielt kan
våtstyrkeegenskapene forbedres ved behandling av
fibrene med alkalimaterialer eller organiske baser
i den hensikt å redusere antallet av karbamatgrupper.
Fremgangsmåten kan også benyttes ved fremstilling av
regenererte cellulosefibere.

(56) Anførte publikasjoner **Ingen.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for regulering av våtegenskapene til cellulosekarbamatfibre og fremstilling av regenererte cellulosefibre.

- 5 I finsk patent nr. 61033 og norsk patent nr. 156.794 er det beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av et alkali-oppløselig cellulosederivat fra cellulose og urea ved forhøyet temperatur.

Fremgangsmåten er basert på det faktum at ved oppvarming av urea til dets smeltepunkt eller til en høyere temperatur,
10 begynner det å dekomponere til isocyansyre og ammoniakk. Isocyansyre er i seg selv ikke en særlig stabil forbindelse: den har tendens til å trimerisere til isocyanursyre. Videre har isocyansyre også tendens til å reagere med urea, hvorved det dannes biuret. Isocyansyre reagerer også med cellulose,
15 hvorved det dannes et alkali-oppløselig cellulosederivat som betegnes cellulosekarbamat. Reaksjonen kan skrives som følger:



- 20 Den således dannede celluloseforbindelse, cellulosekarbamat, kan tørkes etter vasking og lagres selv over lengre tidsrom, eller den kan oppløses i en vandig alkalioppløsning for fremstilling av f.eks. fibre. Fra denne oppløsning kan det fremstilles cellulosekarbamatfibre eller -filmer ved spinning
25 eller ved ekstrudering, på samme måte som i viskosefremstillingsprosessen. Holdbarheten av cellulosekarbamat og dets transporterbarhet i tørr tilstand gir en stor fordel sammenlignet med cellulosexantat i viskoseprosessen, som ikke kan lagres eller transporteres, heller ikke i oppløsningsform.

- 30 Dersom det f.eks. er ønskelig med kontinuerlig fibre eller filament fremstilt fra cellulosekarbamat og egnet for tekstilformål, blir karbamatet først oppløst i alkali, f.eks. i vandig natriumhydroksydoopløsning. Fra denne oppløsning
35 kan det deretter utfelles fiber eller film, f.eks. på samme

160012

2

måte som i fremstillingen av viskosefiber hvor cellulose regenereres fra NaOH-oppløsningen av cellulosexantat. I denne forbindelse blir cellulosekarbamatoppløsningen spunnet gjennom spinndyser inn i et syreutfellingsbad som bevirker utfelling
5 av cellulosekarbamatet. Utfellingen kan også oppnås i lavere alkoholer slik som metanol, etanol eller butanol, eller i varme vandige saltoppløsninger.

Egenskapene til utfelte fibre er vesentlig påvirket av
10 nitrogeninnholdet i fiberen, dvs. antall karbamatgrupper i cellulosekjeden. Det er funnet at karbamatgruppene øker fibrenes sensitivitet overfor vann og samtidig svekker de våtegenskapene til fibre. I noen tilfeller er dette til og med en fordel, mens i andre tilfeller er det skadelig fordi,
15 f.eks. ved tekstilapplikasjoner, blir det som oftest forventet at fibre har god våtstyrke.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte ved hjelp av hvilken egenskapene til cellulosekarbamatfibre, spesielt deres våtegenskaper, kan reguleres etter ønske slik at fibre egnet for ethvert formål
20 oppnås. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for regulering av egenskapene til cellulosekarbamatfibre er kjennetegnet ved at fibre behandles med alkali eller med en organisk base.
25

Ved hjelp av en alkalibehandling ifølge oppfinnelsen kan karbamatgruppene i cellulosekarbamatet fjernes i ønsket grad. Således vil f.eks. fibrenes våtstyrke øke vesentlig, mens
30 våt-strekkbarheten avtar. Videre, dersom det f.eks. er ønskelig med fibre for ikke-vevede formål og hvilke har god vannabsorpsjonskapasitet og svellingskapasitet, kan alkalibehandlingen ifølge oppfinnelsen utføres i en mildere form.

35 Det er mulig å utføre alkalibehandlingen av cellulosekarbamatfibre i en slik utstrekning at det finner sted en nesten fullstendig fjerning av karbamatgruppene fra fibre. Det

vil da oppnås en fiber hvis oppløselighet i alkali har gått ned til det samme nivået som den for regenererte cellulosefibere oppnådd ved viskosemetoden, dvs. mindre enn 10%. Det dreier seg faktisk om en regenerert cellulosefiber fremstilt på en måte som er forskjellig fra oppnåelse av den regenererte cellulosefiberen ved viskosemetoden. Et formål som oppnås ifølge foreliggende oppfinnelse er således en ny fremgangsmåte for fremstilling av regenererte cellulosefibre omfattende behandling av cellulosekarbamatfibre med en alkali eller en organisk base for vesentlig fjerning av karbamatgruppene fra fibrene.

I videre forstand tilveiebringes det ved foreliggende oppfinnelse en ny fremgangsmåte for fremstilling av regenererte cellulosefibere, idet fremgangsmåten er kjennetegnet ved følgende trinn: oppløsning av cellulosekarbamat i alkali, spinning eller utfelling av karbamatoppløsningen til cellulosekarbamatfibre eller -filamenter, og omdannelse av cellulosekarbamatfibre eller -filamentene til regenerert cellulose ved behandling av fibrene med alkali eller med en organisk base.

I prosessens forskjellige trinn kan det anvendes enhver metode eller middel som resulterer i oppnåelse av nevnte fremgangsmåte-trinn, og som eksempler kan nevnes de fremgangsmåter som er beskrevet i finsk patent nr. 61033 og norske patenter nr. 156.528, 156.529 og 156.974.

For regulering av egenskapene til cellulosekarbamatfibre slik det læres i foreliggende oppfinnelse, kan en hvilken som helst alkali eller organisk base benyttes. Natriumhydroksyd og kaliumhydroksyd er egnede alkalimaterialer og blant organiske baser kan nevnes som eksempler tetrametylammoniumhydroksyd og etylendiamin. Mengden av alkali eller base som skal til avhenger av det alkalimaterialet som anvendes i hvert tilfelle. Ved bruk av natriumhydroksyd er konsentrasjonen til alkalioppløsningen fortrinnsvis mindre enn 2%, fordi større NaOH-mengder kan ha skadelig innvirkning på fiberens egenskaper. Den passende NaOH-mengde er i området 0,1 - 2%. Kaliumhydroksyd er ikke så virkningsfullt som natriumhydroksyd og når det anvendes er den egnede mengden

i området 0,1-4%. Organiske baser er ikke så virkningsfulle som de ovenfor nevnte og derfor kan det passende konsentrasjonsområde i deres tilfelle variere i området 0,1-10%.

- 5 Behandlingstiden og -temperaturen avhenger stort sett av hvor stor andel av karbamatgruppene man ønsker å eliminere. F.eks. kan det benyttes en behandling ved romtemperatur, skjønt i et slikt tilfelle kan de nødvendige behandlingstider bli temmelig lange. Behandlingstidene kan forkortes ved
10 å heve temperaturen, til og med ned til noen få minutter.

En temperatur som er egnet i praksis er som oftest fra romtemperatur til 100°C, men høyere temperaturer kan benyttes dersom behandlingsinnretninger egnet for behandling under trykk er til rådighet.

- 15 Oppfinnelsen er beskrevet mer detaljert i medfølgende utførelseseksempler. De prosentandeler som er angitt i eksemplene skal forstås å være angitt som vektprosent. Våtstyrkene til stapelfibere angitt i eksemplene ble bestemt ved metoder
20 ifølge BISFA (International Bureau for the Standardization of Man-Made Fibers), Internationally agreed method for testing regenerated cellulose and acetate staple fibres, 1970 utgave. Fibrene ble luftkondisjonerte ved 23°C og 50% relativ fuktighet.

25

Eksempel 1

- Det ble fremstilt cellulosekarbamatfibere som følger. Bleket gran-sulfatcellulose (400 g) med DP bragt til et nivå på 390 ved hjelp av γ -bestråling, ble impregnert ved -40°C med
30 3,3 liter flytende ammoniakk hvori det var oppløst 400 g urea. Cellulosen ble holdt i denne oppløsning under kokepunktet for ammoniakk i 6 timer, hvorefter den ble bragt til romtemperatur. Ved fordampning av ammoniakken ble ureacellulosen anbragt i en vakuumovn ved 135°C i 3 timer. En
35 luftstrøm oppnådd med en vannstrålepumpe passerte gjennom ovnen hele tiden.

- Reaksjonsproduktet ble vasket med metanol, tre ganger med vann og en gang med metanol. Det lufttørre produkt hadde en DP-verdi på 340 og et nitrogeninnhold på 1,7%. Det ble fremstilt en oppløsning ved oppløsning av det således dannede cellulosekarbamat i 10% NaOH-oppløsning, også inneholdende ZnO for bedre oppløselighet. Karbamatinnholdet i oppløsningen var 5,5% og kule-viskositeten 50 sekunder. Oppløsningens sammenklumpingsverdi ble bestemt ved metoden angitt i: H. Sihtola, Paperi ja Puu 44 (1962), nr. 5, p. 295-300.
- Sammenklumpingsverdien til oppløsningen ble funnet å være 495. Oppløsningen ble presset inn i svovelsyreoppløsning gjennom en spinndyse med 100 hull med diameter 0,09 mm. Utfellingsoppløsningen inneholdt 10% svovelsyre, 7% aluminiumsulfat og 20% natriumsulfat.
- I forbindelse med utfelling ble fibrene strukket 0-80% for å forbedre deres styrkeegenskaper. Etter vasking og tørking ble cellulosekarbamatfibre A-G oppnådd og ble benyttet i de andre eksemplene. I tabell I er det angitt fremstillingsbetingelser for fibre.

TABELL I

	FIBER	OPPLØSNING		UTFELLING
		NaOH (%)	ZnO (%)	Strekking (%)
25	A	10	1,5	0
	B	10	1,0	50
	C	10	1,0	75
	D	10	1,0	80
30	E	10	1,5	0
	F	10	1,5	50
	G	10	1,5	75

35 Eksempel 2

Fibre fremstilt som i eksempel 1 ble behandlet med NaOH-oppløsninger med forskjellige konsentrasjoner. Våteegenskapene

til fibrene ble bestemt før og etter alkalibehandlingen. Fibrenes alkalioppløselighet ble bestemt ved benyttelse av standardmetoden SCAN - C2:61 og 5,5% NaOH-oppløsning.

- 5 I tabell II nedenfor angis egenskapene til fibrene før og etter NaOH-behandlingen. Tabellen viser at alkalibehandling av cellulosekarbamatfibre forbedrer fibrenes våtstyrkeegenskaper dersom alkalikonsentrasjonen befinner ved et rimelig nivå. Når alkalikonsentrasjonen går opp til 21%, forringes
10 fibrenes styrkeegenskaper. Når alkalibehandlingen utføres ved forhøyet temperatur, oppnås bedre styrkeegenskaper med betydelig kortere behandlingstider. Strekking av fibre i spinnefasen har også en nytteeffekt på styrkeegenskapene.

15 Eksempel 3

- Som i eksempel 2, ble NaOH-behandlinger av cellulosekarbamatfibre utført ved forhøyede temperaturer. Tabell III angir egenskapene til fibrene før og etter alkalibehandlingen. Tabellen viser at betydelig korte behandlingstider oppnås
20 ved bruk av en temperatur på 100°C.

Eksempel 4

- Som i eksempel 2, ble det foretatt alkalibehandlinger av cellulosekarbamatfibre. Kaliumhydroksyd ble benyttet som
25 alkalimateriale. Tabell IV angir fibrenes egenskaper før og etter alkalibehandlingen.

- Resultatene viser at kaliumhydroksyd ikke er like effektivt som natriumhydroksyd. Høyere alkalikonsentrasjoner enn i
30 tilfelle for NaOH kan benyttes i behandlingen.

Eksempel 5

- Som i eksempel 2, ble det foretatt alkalibehandlinger av cellulosekarbamatfibre. Tetrametylammoniumhydroksyd ble
35 benyttet som alkalimateriale. Tabell V angir egenskapene til fibrene før og etter alkalibehandlingen.

Eksempel 6

Fibere fremstilt som i eksempel 1 ble behandlet med NaOH slik at en vesentlig del av karbamatgruppene ble fjernet og fibrenes alkalioppløselighet ble senket til nivået for regenererte fibere oppnådd i viskoseprosessen. I tabell VI angis egenskapene til fibrene før og etter alkalibehandlingen og egenskapene til de regenererte fibrene etter alkalibehandlingen.

10

15

20

25

30

35

160012

TABELL II

FIBEREGENSKAPER FØR ALKALIBEHANDLING				ALKALIBEHANDLING				FIBEREGENSKAPER ETTER ALKALIBEHANDLING					
Fiber	Alkali- opplø- selig- het,	Nitro- gen- inn- hold,	Våt- styrke,	Distens. Modul når våt, når våt,	Alkali- kons.	Tempe- ratur,	Tid,	Alkali- opplø- selig- het,	Nitro- gen- inn- hold,	Våt- styrke når våt,	Distens. Modul når våt, når våt,		
	%	%	cN dtex	%	%	°C	timer	%	%	cN dtex	%		
A	86,3	1,1	0,8	53	3	0,5	23	70	75,0	0,3	0,8	17	8
C	86,9	"	0,9	10	13	0,5	"	"	52,9	0,3	1,4	10	14
"	"	"	"	"	"	2,0	"	"	6,7	0,2	0,9	9	9
D	86,8	1,0	1,1	15	14	0,25	40	5	77,1	0,8	1,3	13	14
"	"	"	"	"	"	0,50	"	"	62,3	0,5	1,2	10	15
"	"	"	"	"	"	0,75	"	"	44,8	0,5	1,4	11	16

TABELL III

FIBEREGENSKAPER FØR ALKALIBEHANDLING				ALKALIBEHANDLING				FIBEREGENSKAPER ETTER ALKALIBEHANDLING			
Fiber Alkali- Nitro- Våt- opplø- gen- styrke, når våt, selig- inn- hold, het, %				Alkali- Tempe- Tid, kons. ratur,				Alkali- Nitro- Våt- kons. gen- styrke når våt, inn- hold, %			
%	%	cn/dtex	%	cn/dtex	%	°C	timer	%	cn/dtex	%	cn/dtex
E 88,0	1,1	0,7	73	2	0,5	60	24	21,2	0,2	0,8	43
F "	"	0,9	30	7	"	"	"	18,7	"	1,2	13
G "	"	1,0	18	11	"	"	"	17,0	0,3	1,5	10
D 86,8	1,0	1,1	15	14	"	100	0,05	39,1	0,4	1,5	12
"	"	"	"	"	"	"	0,2	8,5	0,1	1,5	0
											19

TABELL IV

FIBREGENSKAPER FØR ALKALIBEHANDLING				ALKALIBEHANDLING				FIBREGENSKAPER ETTER ALKALIBEHANDLING					
Fiber	Alkali- oplø- selig- het,	Nitro- gen- inn- hold,	Våt- styrke,	Distens. Modul når våt, når våt,	Alkali- kons. ratur,	Tempe- ratur,	Tid,	Alkali- kons. inn- hold	Nitro- styrke,	Våt- styrke,	Distens. Modul når våt, når våt,		
	%	%	cn/dtex	%	cn/dtex	%	°C	timer	%	cn/dtex	%	cn/dtex	
B	88,0	1,1	0,8	32	7	0,5	22	72	77,6	0,6	1,0	19	10
"	"	"	"	"	"	1,0	"	"	59,5	0,5	1,0	18	9
"	"	"	"	"	"	2,0	"	"	29,5	0,4	1,1	15	10
F	"	"	0,9	30	"	0,5	100	0,2	38,5	0,3	1,1	12	11
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	12,1	0,2	1,2	12	12
"	"	"	"	"	"	2,0	"	0,2	22,0	0,3	1,1	12	11
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	7,3	0,2	1,2	12	11

TABELL V

FIBEREGENSKAPER FØR ALKALIBEHANDLING				ALKALIBEHANDLING				FIBEREGENSKAPER ETTER ALKALIBEHANDLING					
Fiber	Alkali- opplø- selig- het, %	Nitro- gen- inn- hold, %	Våt- styrke, cN/dtex	Distens. når våt, %	Modul når våt, cN/dtex	Alkali- kons. %	Tempe- ratur, °C	Tid, timer	Alkali- kons. %	Nitro- gen- inn- hold, %	Våt- styrke, cN/dtex	Distens. når våt, %	Modul når våt, cN/dtex
F	88,0	1,1	0,9	30	7	0,5	22	72	88,0	0,6	1,0	21	6
"	"	"	"	"	"	1,0	"	"	74,6	0,5	1,0	18	7
"	"	"	"	"	"	2,0	"	"	67,0	0,3	1,0	18	7
"	"	"	"	"	"	0,5	100	0,2	50,0	0,3	1,0	18	9
"	"	"	"	"	"	2,0	"	0,5	16,8	0	1,2	13	11
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	-11,7	0,1	1,0	11	11

TABELL VI

FIBEREGENSKAPER FØR ALKALIBEHANDLING					ALKALIBEHANDLING					FIBEREGENSKAPER ETTER ALKALIBEHANDLING				
Fiber	Alkali- opplø- selig- het,	Nitro- gen- inn- hold,	Våt- styrke,	Distens. Modul	Alkali- kons.	Tempe- ratur,	Tid,	Alkali- kons.	Nitro- gen- inn- hold,	Våt- styrke,	Distens. Modul			
	%	%	cn/dtex	%	%	°C	timer	%	%	cn/dtex	%			
A	86,3	1,1	0,8	53	3	2,0	23	70	7,1	0,1	0,7	17	8	
D	86,8	1,0	1,1	15	14	0,5	100	0,25	6,1	0	1,6	10	15	
"	"	"	"	"	"	"	"	1,0	3,8	0	1,4	8	17	

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for regulering av våtegenskapene til cellulosekarbamatfibere, k a r a k t e r i s e r t v e d at fibrene behandles med alkali eller med en organisk base.
5
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at cellulosekarbamatfibere behandles med vandig NaOH- eller KOH-oppløsning.
- 10 3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at fibrene behandles med 0,1-2% NaOH- eller KOH-oppløsning.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at karbamatfibere behandles med 0,1-10% tetrametylammoniumhydroksyd eller med etylendiamin.
15
5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen utføres ved forhøyet temperatur.
20
6. Fremgangsmåte for fremstilling av regenererte cellulosefibere, k a r a k t e r i s e r t v e d at cellulosekarbamatfibere behandles med alkali eller med en organisk base for en i det vesentlige total fjerning av karbamatgruppene.
25
7. Fremgangsmåte for fremstilling av regenererte cellulosefibere ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten omfatter følgende trinn:
30 (a) oppløsning av cellulosekarbamat i alkalisk miljø,
(b) spinning eller utfelling av cellulosekarbamatoppløsningen til cellulosekarbamatfibere eller -filamenter, og
(c) behandling av cellulosekarbamatfibere eller -filamenter med alkali eller med en organisk base for en i det vesentlige total fjerning av karbamatgruppene og oppnåelse av
35 regenererte cellulosefibere eller -filamenter.