

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84100623.2

51 Int. Cl.³: **D 01 F 2/28**

22 Anmeldetag: 20.01.84

30 Priorität: 02.04.83 DE 3312022

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Akzo GmbH
Postfach 10 01 49 Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal-1(DE)

72 Erfinder: Diamantoglou, Michael, Dr. Dipl.-Chem.
Kolpingstrasse 4
D-8765 Erlenbach(DE)

72 Erfinder: Meyer, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.
Blumenstrasse 26
D-8753 Obernburg(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten.

57 Die Herstellung der obigen Fasern erfolgt dergestalt, daß man

- a) bei 20 bis 80°C eine Lösung von aktivierter Cellulose in Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon herstellt, die 5 bis 30 Gew.-% aktivierte Cellulose eines Durchschnittspolymerisationsgrades von 300 bis 800 und 3 bis 20 Gew.-% LiCl enthält,
- b) diese mit den entsprechenden Dicarbonsäureanhydriden in einem Molverhältnis von 1 : 0,20 bis 1 : 4 bei 20 bis 120°C in Gegenwart bekannter Veresterungskatalysatoren bis zu einem Veresterungsgrad von 0,1 bis 1,7 umsetzt,
- c) die Cellulosemonoesterlösungen in ein Koagulationsmittel naßverspinnt und
- d) die Fasern aus den Cellulosemonoestern der Phthalsäure und gegebenenfalls die aus den Cellulosemonoestern der Maleinsäure und Bernsteinsäure in einem im wesentlichen organischen Lösungsmittel durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxyden und oder Alkalimetallalkoholaten oder Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen teilweise oder gänzlich in faserförmige Salze überführt.

Verfahren zur Herstellung von wasser-
unlöslichen Fasern aus Cellulosemono-
estern der Maleinsäure, Bernsteinsäure
und Phthalsäure mit einem extrem hohen
Absorptionsvermögen für Wasser und phy-
siologische Flüssigkeiten

A k z o GmbH

Wuppertal

-.--.-.-

Die Erfindung betrifft sowohl ein Verfahren zur Her-
stellung von wasserunlöslichen Fasern aus Cellulose-
monoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthal-
säure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für
5 Wasser und physiologische Flüssigkeiten als auch die
Fasern selbst.

Es besteht nach wie vor ein Bedürfnis nach wasserunlös-
lichen Faserartikeln mit verbesserter Saugfähigkeit in
10 den Bereichen Hygiene, Medizin, Haushalt, Kleidung und
Technik. Insbesondere ist es erwünscht, daß sich derar-
tige Spezialfasern auf den üblichen Maschinen und Pro-
duktionseinrichtungen verarbeiten lassen, was gewisse
Mindestwerte bezüglich der Faserfestigkeit und Faser-
15 dehnung voraussetzt.

Hydrophil modifizierte Viskosefasern sind unter dem Han-
delsnamen Viscosorb bekannt (vgl. Lenzinger Berichte,

Heft 51, (1981), Seiten 34 ff). Ihr Wasserrückhalte-
vermögen von 140 bis 150% bzw. 200 bis 210% ist zwar
gegenüber dem der Normalviskose (80 - 90%) nicht un-
erheblich erhöht, erscheint jedoch noch verbesserungs-
5 bedürftig.

Ziemlich wasserunlösliche vernetzte faserförmige Salze
der Carboxymethylcellulose sind nach der DT-OS 19 12 740
bekannt. Sie können einen Wasserretentionswert von über
10 3.000 aufweisen. Schon damit diese faserförmigen Salze
nur zu 5 - 16% löslich sind, müssen aber die zunächst
aus Zellstoff hergestellten faserförmigen wasserlös-
lichen NaCMC-Salze mit Epichlorhydrin oder Formaldehyd
vernetzt werden. Der faserförmige Zustand des Endproduk-
15 tes resultiert im übrigen lediglich aus der vorgegebe-
nen kurzfasrigen Form des chemisch umzusetzenden Zell-
stoffs, der im allgemeinen eine mittlere Faserlänge
von 1 - 2,4 mm aufweist. Die Herstellung normaler End-
losfasern mit gezielten mechanischen Eigenschaften ist
20 auf diesem Wege naturgemäß nicht möglich.

Bekannt sind auch Celluloseacetophthalate, die aus
hydrolysiertem Celluloseacetat und einem Überschuß an
Phthalsäureanhydrid in Aceton oder Dioxan gewonnen
25 werden (Ullmann, 4. Auflage, Band 9, Seite 237). Hierbei
entstehen Ester der Phthalsäure mit einer freien Carboxyl-
gruppe. Diese Produkte eignen sich als wasser- oder al-
kalilösliche Textilschlichten und werden auch als Anti-
statica bei der Filmbeschichtung eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung stellt neue wasserunlösliche Fasern bereit, die insbesondere aufgrund ihres hohen und extrem variierbaren Absorptionsvermögens für Wasser und physiologische Flüssigkeiten eine interessante Berei-

5 cherung der entsprechenden Produkte des Standes der Technik darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist zunächst ein Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und

10 Phthalsäure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) bei einer Temperatur von 20 bis 80°C eine Lösung

15 von aktivierter Cellulose in Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon herstellt, die 5 bis 30 Gewichtsprozent aktivierte Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300 bis 800 und 3 bis 20 Gewichtsprozent LiCl enthält,

20 b) die so gelöste Cellulose mit den entsprechenden Dicarbonsäureanhydriden in einem Molverhältnis von 1 : 0,20 bis 1 : 4 bei 20 bis 120°C in Gegenwart von an sich bekannten Veresterungskatalysatoren bis zu einem Veresterungsgrad von mindestens

25 0,1 bis 1,7 umsetzt,

c) die erhaltenen Cellulosemonoesterlösungen durch Naßspinnen in einem Koagulationsmittel verspinn

30 und

- d) die Fasern aus den Cellulosemonoestern der Phthalsäure und gegebenenfalls die aus den Cellulosemonoestern der Maleinsäure und Bernsteinsäure in einem im wesentlichen organischen Lösungsmittel durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxyden und/oder Alkalimetallalkoholaten oder Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen teilweise oder gänzlich in die entsprechenden faserförmigen Salze überführt.
- 5
- 10 Die Herstellung der LiCl enthaltenden Lösungen von aktivierter Cellulose in Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon ist nach der DT-OS 30 27 033 bekannt. Diese Literaturstelle beschreibt mehrere Verfahrensvarianten zur Aktivierung der Cellulose und zur Herstellung der
- 15 genannten Lösungen.
- Der Erhalt von wasserunlöslichen Fasern der obengenannten Art mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten ist von mehreren Variablen abhängig, die entscheidend von der Konstitution des jeweiligen makromolekularen Stoffes beeinflusst werden.
- 20 Wesentlich zum Erhalt von Fasern mit befriedigenden mechanischen Eigenschaften ist zunächst die Gewährleistung eines genügend hohen Polymerisationsgrades. Es ist daher
- 25 wichtig, daß die zunächst hergestellte aktivierte Cellulose einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 300 bis 800, vorzugsweise von 350 - 650, aufweist, der bei der Umsetzung mit Dicarbonsäureanhydriden weitgehend aufrechterhalten werden muß. Zur Vermeidung eines Abbaus der
- 30 Cellulose müssen Reaktionstemperatur und Reaktionszeit miteinander abgestimmt werden. Zur Verarbeitung höher konzentrierter Celluloselösungen (15 - 30 Gew.-%) bei Temperatu-

ren bis 120°C und kurzen Verweilzeiten (z.B. 5 Min) bieten sich Extruder oder kontinuierliche Knetter an. Als besonders vorteilhaft bei der Umsetzung der aktivierten Cellulose zu Cellulosemonoestern haben sich Reaktionstemperaturen von 40 bis 100°C erwiesen.

Als an sich bekannte Veresterungskatalysatoren eignen sich für die Veresterungsreaktion Säuren, wie Methansulfonsäure, Perchlorsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure, oder Säurechloride, wie Acetylchlorid und Propionylchlorid. Diese sauren Veresterungskatalysatoren können in Mengen von etwa 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Säureanhydridmenge, eingesetzt werden.

Aber auch basische Veresterungskatalysatoren sind für die in Rede stehenden Veresterungsreaktionen gut geeignet, zumal sie einem Abbau der Cellulose entgegenwirken. Als Beispiele seien die folgenden tertiären Amine genannt: 4-N,N-Dimethylaminipyridin, Collidin, Pyridin und Triäthylamin. Derartige basische Veresterungskatalysatoren werden, bezogen auf das Säureanhydrid, in äquimolaren Mengen zugesetzt, um die bei der Reaktion freiwerdenden Säuren zu binden. Die hierbei nach der Verspinnung erhaltenen faserförmigen quartären Ammoniumsalze lassen sich nach den weiter unten geschilderten Methoden leicht in Alkalimetallsalze oder in sekundäre oder tertiäre Ammoniumsalze umwandeln.

Als Veresterungskatalysatoren eignen sich insbesondere basische Salze von Monocarbonsäuren, wie Natriumacetat, Kaliumacetat, Natriumpropionat, Kaliumpropionat, Natriumbutyrat und Kaliumbutyrat. Im allgemeinen werden diese

Salze, bezogen auf das Säureanhydrid, in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, eingesetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von Alkalimetallacetaten in Mengen von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Dicarbonsäureanhydrid, erwiesen.

Bei der Synthese der erfindungsgemäßen Fasern ist eine verwickelte Beziehung zwischen dem Absorptionsvermögen für Wasser bzw. für physiologische Flüssigkeiten und der Konstitution des Makromoleküls zu beachten, die wiederum vom Veresterungsgrad der Cellulose (DS) und ebenso davon abhängt, ob die betreffenden Cellulosemonoester ganz oder teilweise in Form von Alkalimetallsalzen vorliegen oder nicht.

Das Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten wird im folgenden durch die Parameter Wasserrückhaltevermögen (WRV) und Rückhaltevermögen von synthetischem Urin (SURV) wiedergegeben.

Das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53 814 ist ein Maß für das in den Einzelfasern nach ausgiebiger Immersion in Wasser und anschließendem definierten Abschleudern festgehaltene Wasser. Gleiches gilt für das Rückhaltevermögen von synthetischem Urin, das nach der gleichen Vorschrift gemessen wurde.

So weisen die Cellulosemonoesterfasern der Maleinsäure, in denen der Hydroxylwasserstoff der Carboxylgruppe nicht durch ein Alkalimetall ersetzt ist, dann ein hohes Wasserrückhaltevermögen (WRV) auf, wenn ihr Veresterungsgrad zwischen etwa 0,4 und 1,3 beträgt. Der WRV-Wert beträgt bei einem Veresterungsgrad (DS) von 0,4 etwa 200%. Er

durchläuft bei einem DS von annähernd 0,7 mit einem WRV-Wert von 1100% ein Maximum, um dann bis zu einem Veresterungsgrad von 1,2 wieder auf einen WRV-Wert von 250% zurückzufallen, wobei bei noch höheren Veresterungsgraden die WRV-Werte weiter absinken. Demtentsprechend ist die Herstellung von unneutralisierten Cellulosemonoesterfasern der Maleinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,4 bis 1,3 eine der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung. Der p_H -Wert solcher Fasern liegt außerhalb des alkalischen Bereiches, was für die Anwendungsbereiche Hygiene und Medizin in jedem Fall wesentlich ist.

Die Cellulosemonoesterfasern der Bernsteinsäure, in denen der Hydroxylwasserstoff der Carboxylgruppe nicht teilweise oder gänzlich durch ein Alkalimetall ersetzt ist, weisen schon bei einem Veresterungsgrad von etwa 0,3 das gute Wasserrückhaltevermögen von 220% auf. Der WRV-Wert steigt von da an in überraschender Weise derartig steil an, daß bei einem DS von 0,67 das Wasserrückhaltevermögen bereits fast 5300% beträgt. Dieser erstaunlich hohe WRV-Wert fällt bei höheren Veresterungsgraden wieder ab. Er erreicht bei einem DS von 1,7 1900%. Die Herstellung von unneutralisierten, also nicht in Salzform vorliegenden Cellulosemonoesterfasern der Bernsteinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,3 bis 1,7 ist demtentsprechend eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

Die Cellulosemonoesterfasern der Phthalsäure, in denen der Hydroxylwasserstoff der Carboxylgruppen nicht teilweise oder gänzlich durch ein Alkalimetall ersetzt ist, weisen bei niedrigen Veresterungsgraden einen relativ niedrigen WRV-Wert auf, z.B. bei einem DS von 0,20 einen WRV-Wert von 125%, der mit steigenden DS-Werten weiter abnimmt. Ein be-

trächtlicher Anstieg des Wasserrückhaltevermögen wird bei solchen Fasern erfindungsgemäß dadurch erzielt, daß man diese in einem im wesentlichen organischen Lösungsmittel durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxyden und/oder Alkali-
5 metallalkoholaten oder Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen in die entsprechenden faserförmigen Salze überführt.

Für die Umsetzung der Cellulosemonoester-Fasern eignen
10 sich insbesondere alkoholische Alkalimetallhydroxyd-Lösungen, die man durch Auflösen von NaOH, KOH, LiOH oder NH_3 in den entsprechenden Alkoholen, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol, gegebenenfalls unter Mitverwendung geringer Wassermengen, herstellt. Die Neutralisation
15 sollte hierbei bei einer Temperatur von 10 bis 25°C erfolgen. Auch die entsprechenden Bicarbonate oder Carbonate in Verbindung mit geringen Wasserzusätzen zu den verwendeten Alkoholen können für diesen Zweck verwendet werden. Prinzipiell sind für die Umsetzung auch primäre oder se-
20 kundäre Amine geeignet, wie z.B. Diäthylamin, Propylamin und Äthanolamin. Werden andere organische Lösungsmittel verwendet, wie z.B. Aceton oder Dioxan, solltendiesen ebenfalls als Lösungswermittler geringe Wasserzusätze, in der Regel etwa 10 bis 30 Gew.-%, zugesetzt werden. Im übrigen
25 kann die am besten geeignete Wasserzusatzmenge von einem Durchschnittsfachmann durch einfache Versuche leicht ermittelt werden, da diese nach oben hin lediglich von dem Wasserquellvermögen der betreffenden Fasern, der wiederum von Veresterungsgrad abhängig ist, begrenzt wird.

30

Im wesentlichen vollständig neutralisierte wasserunlösliche Cellulosemonoesterfasern der Phthalsäure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten lassen sich in der geschilderten Art und

Weise nur in dem eng begrenzten Veresterungsgradbereich von 0,1 bis 0,4 herstellen. Bei der Herstellung der Natrium- oder Ammoniumsalze der Cellulosemonoester der Phthalsäure steigt der WRV-Wert von 100 bis auf etwa 4.000% an.

5 Bei höheren Veresterungsgraden werden die Fasern wasserlöslich.

In analoger Weise lassen sich auch aus den sauren Cellulosemonoester-Fasern der Maleinsäure und Bernsteinsäure durch vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen mit Alkalimetallsalzen wasserunlösliche Fasern herstellen, deren Wasserrückhaltevermögen ein Mehrfaches von dem der entsprechenden sauren Cellulosemonoester-Fasern beträgt. Auch hier ist die Herstellbarkeit solcher Fasern an dem eng begrenzten Veresterungsgrad-Bereich von 0,1 bis 0,4 gebunden. Oberhalb eines Veresterungsgrades von etwa 0,4 verlieren die Fasern die erwünschte Eigenschaft, wasserunlöslich zu sein. Die Herstellung von im wesentlichen neutralisierten Cellulosemonoester-Fasern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure, die einen Veresterungsgrad von 0,1 bis 0,4 aufweisen, stellt eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar. Derartige Fasern lassen sich vorteilhaft für die Herstellung von saugfähigen Flächengebilden, wie Windeln, Wischtüchern und Dunstfiltern verwenden.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, die zunächst hergestellten sauren Cellulosemonoester-Fasern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure nur teilweise zu neutralisieren. Auf diese Weise kann man gezielt die Größe des Wasserrückhaltevermögens in der jeweils ge-

wünschten Richtung variieren, da die WRV-Werte solcher teilneutralisierten Fasern zwischen denen der unneutralisierten und gänzlich neutralisierten Cellulosemonoester-Fasern liegen. Je nach Wahl von entsprechend geringeren, größeren oder mittleren Neutralisationsgraden kann man sich daher bezüglich der Quellkapazität einerseits den sauren Cellulosemonoester-Fasern oder den vollständig in Alkalimetallsalzform vorliegenden Cellulosemonoester-Fasern beliebig annähern oder sich andererseits von diesen Faserformen maximal entfernen. Auf diese Weise ist es im Prinzip sogar möglich, noch bei Veresterungsgraden von oberhalb 0,4 und bis zu 1,7 wasserunlösliche Fasern eines hohen Wasserabsorptionsvermögens zu erhalten, wenngleich dies aus ökonomischen Gründen in der Regel nicht so vorteilhaft sein dürfte wie die Herstellung der oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen.

Die erfindungsgemäßen Fasern weisen im konditionierten Zustand Faserfestigkeiten von 4 - 20 cN/tex, vorzugsweise 6 - 15 cN/tex, Dehnungen von 4 - 20%, vorzugsweise 6 - 16%, und ein Wasserrückhaltevermögen von $> 200\%$, vorzugsweise $> 300\%$ auf, das sich im allgemeinen in der beschriebenen Art und Weise bis auf einen WRV-Wert von einigen tausend Prozent steigern läßt.

Neben dem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten weisen die erfindungsgemäßen wasserunlöslichen Fasern auch ein gesteigertes Wasser-Saugvermögen (WSV) auf. Dieses wird im Demand-Wettability-Test (vgl. Bernard M. Lichstein, INDA, 2nd Annual Symposium on Nonwoven Product Development, March 5 & 6, 1974, Washington, D.L.) gemessen, der als sehr anwendungsbezogener Test die

mittlere Sauggeschwindigkeit und die Saugkapazität eines Saugstoffes auch unter einem bestimmten Auflagedruck ausweist, wobei die Meßflüssigkeit selbst keinen Druck auf die Probe ausübt.

5

Im übrigen werden die erfindungsgemäßen Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure nach herkömmlichen Naßspinnverfahren und mit herkömmlichen derartigen Vorrichtungen versponnen. Beim Naßspinnen wird die entsprechend hergestellte Cellulosemonoester-Lösung durch Düsen mit feinen Bohrungen in ein geeignetes Koagulationsbad, beispielsweise ein auf Raumtemperatur gehaltenes Alkoholbad, ausgepreßt. Gut geeignete Koagulationsmittel sind zum Beispiel die Alkohole Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol, Ketone, wie Dimethylketon, Methyläthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon und Dibutylketon, und Äther, wie Dipropyläther, Dibutyläther, Diisoamyläther und Dioxan. Bei der Verspinnung von Cellulosemonoestern, deren WRV $< 200\%$ liegt, kann sogar ein Wasserbad als Koagulationsbad dienen, da diese Fasern im unneutralisierten Zustand ein relativ geringes Wasserquellvermögen besitzen. Die Entwicklung von maximalen Fasereigenschaften kann unterstützt werden, indem die zu einem Spinnkabel vereinigten Fäden eine Reihe von Waschbädern, die die obengenannten Lösungsmittel und gegebenenfalls anorganische Salze enthalten, durchlaufen, um Reste der verwendeten Lösungsmittel und LiCl zu entfernen. Gleichzeitig kann eine Verstreckung mit der Nachbehandlung verbunden werden, die die Einstellung der jeweils gewünschten Fasereigenschaften gestattet. Das Verstreckungsverhältnis kann hierbei von 1 : 1 bis 3 : 1 variiert werden.

30

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

- 5 In einem 1 l Dreihalskolben werden 16,2 g (0,1 Mol) Cellulose (DP: 650, gemessen im Lösungsmittel Cuen) in 278,4 g (3,2 Mol) technischem Dimethylacetamid suspendiert und bei 155°C 30 Minuten lang aktiviert. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 29 g (0,68 Mol) LiCl zugesetzt. Dabei steigt
10 die Temperatur um 5 - 10°C an, anschließend wird auf Raumtemperatur (RT stets 20 - 25°C) abgekühlt. Nach 2 - 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird eine gelartige Celluloselösung erhalten. Es wird über Nacht weiter gerührt. Hierbei entsteht eine klare viscose Lösung, die mit einem Ge-
15 misch von 22,2 g (0,15 Mol) Phthalsäureanhydrid und 1 g (0,01 Mol) Kaliumacetat zunächst 5 Stunden bei 40°C und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, entlüftet und durch eine Viskosespinndüse (36/90) in ein Fällbad aus Wasser ver-
20 sponnen, gewaschen und getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltenen Cellulosemonophthalatfasern weisen folgende Eigenschaften auf:

- | | | |
|----|---------------------------------------|-------------|
| 25 | Veresterungsgrad (DS): | 0,36 |
| | Polymerisationsgrad (DP): | 445 |
| | Faserfestigkeit kond.: | 11,8 cN/tex |
| | Faserdehnung kond.: | 9,5% |
| | Wasserrückhaltevermögen (WRV): | 110 % |
| 30 | synth. Urinrückhaltevermögen (SURV): | 105 % |
| | Wassersaugvermögen nach Demand (WSV): | 410 % |

Herstellung des Natriumsalzes

6,45 g (0,03 Mol) Cellulosemonophthalsäureester-Fasern werden in 200 ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 1,32 g (0,033 Mol) NaOH in 20 ml Wasser versetzt. Nach 30 Minuten wird das Natriumsalz abgesaugt, mit je 100 ml Methanol 3 Mal gewaschen und getrocknet.

Das faserförmige Natriumsalz des Cellulosemonophthalates weist folgende Quellwerte auf:

Wasserrückhaltevermögen (WRV):	3800%
synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	430%
Wassersaugvermögen nach Demand (WSV):	4000%

Beispiele 2 - 8

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Cellulosemonophthalsäureester werden im Prinzip nach dem gleichen Verfahren hergestellt, wie in Beispiel 1 angegeben. Das gleiche gilt für ihre Weiterverarbeitung zu den beanspruchten salzförmigen Fasern.

T a b e l l e 1

(Cellulosemonoester der Phthalsäure)

Reaktionstemperatur : 40 - 50°C Reaktionszeit: 5 h
+ RT 15 h

Beispiel	Molverhältnis Cellulose : Säureanhydrid	Katalysator, bezogen auf Säureanhydrid	DS	DP	WRV (%)	SURV (%)
2	1	5% CH ₃ SO ₃ H	0,19	364	125	120
Ammoniumsalz					600	200
3	1,5	5% CH ₃ SO ₃ H	0,33	376	115	110
Ammoniumsalz					3200	400
4	0,25	0,25 Mol 4-N,N-Dimethylaminopyridin	-	-	1000	290
5	0,50	0,50 Mol 4-N,N-Dimethylaminopyridin	-	562	5100	900
6	0,50	0,50 Mol Triäthylamin	-	540	3300	1100
7	0,50	0,50 Mol Collidin	-	494	1700	350
8	1,5	0,75 Mol Lithiumcarbonat	0,40	-	4500	700

0126838

Beispiel 9

16,2 g (0,1 Mol) Cellulose werden in 278,4 g (3,2 Mol) technischem Dimethylacetamid 30 Minuten bei 155°C aktiviert. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 29 g (0,68 Mol) LiCl zugesetzt und die Mischung wird über Nacht gerührt. Dabei entsteht eine klare, viscose Celluloselösung, die mit einem Gemisch von 19,6 g (0,2 Mol) Maleinsäureanhydrid und 1 g (0,01 Mol) Methansulfonsäure zunächst 5 Stunden bei 40°C und anschließend 15 Stunden bei Raumtemperatur verestert wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, entlüftet und durch eine Viskosespinnndüse (36/90) in ein wäßriges Fällbad versponnen, gewaschen und getrocknet.

Die erhaltenen Cellulosemaleinat-Fasern zeigen folgende Eigenschaften:

Veresterungsgrad (DS):	0,35
Polymerisationsgrad (DP):	350
Faserfestigkeit kond.:	10,6 cN/tex
Faserdehnung kond.:	8,9%
Wasserrückhaltevermögen (WRV):	170 %
synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	160 %
Wassersaugvermögen nach Demand (WSV):	390 %

Überführung in das Natrium- bzw. Ammoniumsalz

9,6 g (0,05 Mol) Cellulosemonomaleinsäureester-Fasern werden in 200 ml Methanol suspendiert und mit einer Lösung von 2,2 g (0,055 Mol) NaOH in 20 ml Wasser neutralisiert. Das Salz wird abfiltriert, dreimal mit je 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet.

Auf ähnliche Weise werden die Cellulosemaleinatfasern in das Ammoniumsalz übergeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen faserförmigen Cellulosemaleinat-Salze weisen folgende Quellwerte auf:

	Na-Salz	NH_4^+ -Salz
Wasserrückhaltevermögen (WRV):	1000%	950%
synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	400%	350%
Wassersaugvermögen nach Demand (WSV):	2100%	-

Beispiele 10 - 17

Auf der Grundlage der Arbeitsweise von Beispiel 9 und der Reaktionsbedingungen der Tabelle 2 wurden in den Beispielen 10 - 17 Cellulosemonoester der Maleinsäure hergestellt und zu Fasern versponnen. Dabei wurde bei schwach quellenden Cellulosederivaten (WRV: $< 200\%$) Wasser, bei stark quellenden (WRV: $> 200\%$) Äthanol als Koagulationsmittel verwendet.

T a b e l l e 2

(Cellulosemonoester der Maleinsäure)

Reaktionstemperatur: 40 - 50°C Reaktionszeit: 5 h
 + RT 15 h

Beispiel	Cellulose	Molverhältnis : Säureanhydrid	Katalysator, bezogen auf Säureanhydrid	DS	DP	WRV (%)	SURV (%)	WSV (%)	Faserfe- stigkeit (cN/tex)	Faser- Dehnung (%)
10	1	1,0	10% CH ₃ COOK	0,25	450	120	110	320	14,5	8,5
11	1	1,5	5% CH ₃ SO ₃ H	0,32	320	160	150	370	6,3	4,6
12	1	1,5	6,8% CH ₃ COOK	0,57	390	390	280	520	12,1	9,3
13	1	2,0	5% CH ₃ COOK	0,67	385	1000	850	-	10,7	10,1
14	1	2,5	5% CH ₃ COOK	0,83	380	840	690	-	11,3	9,6
15	1	3,0	10% CH ₃ COOK	1,18	-	300	270	350	8,5	6,0
16	1	3,5	10% CH ₃ COOK	1,23	-	200	190	260	-	-
17	1	4,0	10% CH ₃ COOK	1,35	-	180	170	240	-	-

0126838

Beispiel 18

500 g (3,08 Mol) Cellulose werden in 8600 g (98,85 Mol) technischem Dimethylacetamid suspendiert und 30 Minuten lang bei 155°C aktiviert. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 850 g (20,03 Mol) LiCl zugesetzt. Beim Rühren über Nacht bei Raumtemperatur entsteht eine klare, viscose Lösung. Zu dieser werden nacheinander 24,6 g (0,25 Mol) Kaliumacetat und 246 g (2,46 Mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 5 Stunden bei 60°C erwärmt und 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, entlüftet und durch eine Viscosespinnndüse (60/90) in ein alkoholisches Fällbad versponnen, gewaschen und getrocknet.

Die dabei resultierenden Cellulosesuccinat-Fasern weisen folgende Eigenschaften auf:

Veresterungsgrad (DS):	0,67
Polymerisationsgrad (DP):	460
Faserfestigkeit kond.:	8,1 cN/tex
Faserdehnung kond.:	15,7%
Wasserrückhaltevermögen (WRV):	5300 %
synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	2000 %

Beispiele 19 - 25

Auf der Grundlage der Arbeitsweise von Beispiel 18 und den Reaktionsbedingungen der Tabelle 3 werden in den Beispielen 19 - 25 Cellulosemonoester der Bernsteinsäure hergestellt.

T a b e l l e 3

(Cellulosemonoester der Bernsteinsäure)

Reaktionstemperatur: 60°C Reaktionszeit: 5 h

5 + RT 15 h

Katalysator: 10 Gew.-% Kaliumacetat, bezogen
auf Säureanhydrid

10	Beispiel	Molverhältnis Cellulose : Säureanhydrid		DS	DP	WRV (%)	SURV (%)
	19	1	0,5	0,45	445	750	350
	20	1	0,6	0,51	410	1780	480
	21	1	0,8	0,65	405	4000	950
15	22	1	1,0	0,71	400	5000	1700
	23	1	2,0	0,97	375	3700	960
	24	1	3,0	1,31	-	2550	940
	25	1	4,0	1,70	-	1900	930

20 Beispiel 26

500 g (3,08 Mol) Cellulose werden in 8600 g (98,85 Mol)

technischem Dimethylacetamid 30 Minuten bei 155°C

aktiviert. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 850 g

(20,03 Mol) LiCl hinzugefügt. Das Gemisch wird zwecks

25 einer vollständigen Auflösung der Cellulose über Nacht

bei Raumtemperatur gerührt. Zur entstandenen Lösung werden

nacheinander 10,8 g (0,11 Mol) Kaliumacetat und 107,8 g

(1,08 Mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt. Die Mischung

wird zunächst 5 Stunden bei 70°C erhitzt, dann 15 Stunden

30 bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert, ent-

lüftet und durch eine Viskosespinnndüse (60/90) in ein

alkoholisches Fällbad versponnen, gewaschen und getrocknet.

Die auf diese Weise hergestellten Cellulosesuccinat-Fasern zeigen folgende Eigenschaften:

	Veresterungsgrad (DS):	0,33
5	Polymerisationsgrad (DP):	520
	Faserfestigkeit kond.:	9,8 cN/tex
	Faserdehnung kond.:	19,8%
	Faserfestigkeit naß:	1,9 cN/tex
	Faserdehnung naß:	26,4%
10	Wasserrückhaltevermögen (WRV):	280 %
	synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	170 %
	Wassersaugvermögen nach Demand (WSV):	1000 %

Herstellung des Natriumsalzes

- 15 19,5g (0,1 Mol) der sauren Cellulosemonobernsteinsäure-
ester-Fasern werden in 300 ml Methanol aufgenommen und
mit einer Lösung von 4,4 g (0,11 Mol) NaOH in 20 ml Wasser
neutralisiert, anschließend abfiltriert, mit je 100 ml
20 Methanol dreimal gewaschen und getrocknet.

Das faserförmige Natriumsalz des Cellulosebernsteinsäure-
esters weist folgende Eigenschaften auf:

	Faserfestigkeit kond.:	9,4 cN/tex
25	Faserdehnung kond.:	19,8%
	Wasserrückhaltevermögen (WRV):	3400%
	synth. Urinrückhaltevermögen (SURV):	380%
	Wassersaugvermögen nach Demand (WSV):	6400%

Beispiele 27 - 29

Die in der Tabelle 4 aufgeführten Cellulosemonoester der Bernsteinsäure werden im Prinzip nach dem gleichen Verfahren synthetisiert, wie im Beispiel 26 angegeben.

5

T a b e l l e 4

(Cellulosemonoester der Bernsteinsäure)

Reaktionstemperatur: 70°C

Reaktionszeit: 5 h

10

+ RT

15 h

Katalysator: 10 Gew.-% Kaliumacetat, bezogen
auf Säureanhydrid

15

Beispiel	Molverhältnis Cellulose : Säureanhydrid		DS	WRV (%)	SURV (%)	WSV (%)
27	1	0,32	0,30	220	150	750
28	1	0,38	0,35	300	180	1100
29	1	0,40	0,37	370	230	1400

20

Beispiel 30

16,2 g (0,1 Mol) Cellulose werden in 278,4 g (3,2 Mol) technischem Dimethylacetamid und 29 g (0,68 Mol) LiCl gelöst. Zur Celluloselösung werden nacheinander 6,1 g (0,05 Mol) 4-N,N-Dimethylaminopyridin und 5 g (0,05 Mol) Bernsteinsäureanhydrid zugesetzt. Die Mischung wird zunächst 5 Stunden bei 40°C erhitzt, dann 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Äthanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

30

Der auf diese Weise hergestellte kurzfaserige Cellulosemonoester der Bernsteinsäure zeigt folgende Eigenschaften:

30

Veresterung erfolgt in einem Werner-Pfleiderer-Doppelschneckenextruder bei 100°C und eine Verweilzeit von 5 Minuten. Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch mittels eines angelegten Vakuums auf 40% Feststoffgehalt aufkonzentriert. Durch Einführung in Methanol wird sodann der Celluloseester ausgefällt, mit Methanol gewaschen und getrocknet.

Der dabei erhaltene Celluloseester weist einen Veresterungsgrad von 0,28 auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5
- a) bei einer Temperatur von 20 bis 80°C eine Lösung von aktivierter Cellulose in Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon herstellt, die 5 bis
- 10 30 Gewichtsprozent aktivierte Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300 bis 800 und 3 bis 20 Gewichtsprozent LiCl enthält,
- b) die so gelöste Cellulose mit den entsprechenden
- 15 Dicarbonsäureanhydriden in einem Molverhältnis von 1 : 0,20 bis 1 : 4 bei 20 bis 120°C in Gegenwart von an sich bekannten Veresterungskatalysatoren bis zu einem Veresterungsgrad von mindestens 0,1 bis 1,7 umsetzt,
- 20
- c) die erhaltenen Cellulosemonoesterlösungen durch Naßspinnen in einem Koagulationsmittel verspinnt und
- 25
- d) die Fasern aus den Cellulosemonoestern der Phthalsäure und gegebenenfalls die aus den Cellulosemonoestern der Maleinsäure und Bernsteinsäure in einem

im wesentlichen organischen Lösungsmittel durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxyden und/oder Alkalimetallalkoholaten oder Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen teilweise oder gänzlich in die entsprechenden faserförmigen Salze überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der aktivierten Cellulose zu Cellulosemonoestern bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 100°C erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung von aktivierter Cellulose mit den Dicarbonsäureanhydriden als Katalysatoren Alkalimetallacetate in Mengen von 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Dicarbonsäureanhydrid, verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulosemonoesterlösungen der Maleinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,4 bis 1,3 und der Bernsteinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,3 bis 1,7 verspinnt und eine anschließende Neutralisation der erhaltenen Fasern unterbleibt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Fasern mit alkoholischen Alkalimetallhydroxyd-Lösungen bei 10 bis 25°C im wesentlichen vollständig neutralisiert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß solche Cellulosemonoester-Fasern

11000

0126838

- 3 -

A3GW32045

der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure in die faserförmigen Salze überführt werden, die einen Veresterungsgrad von 0,1 bis 0,4 aufweisen.

- 5 7. Wasserunlösliche Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Fasern aus Cellulosemonoestern der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure mit einem extrem hohen Absorptionsvermögen für Wasser und physiologische Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5
- a) bei einer Temperatur von 20 bis 80°C eine Lösung von aktivierter Cellulose in Dimethylacetamid oder 1-Methyl-2-pyrrolidon herstellt, die 5 bis
- 10 30 Gewichtsprozent aktivierte Cellulose mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 300 bis 800 und 3 bis 20 Gewichtsprozent LiCl enthält,
- b) die so gelöste Cellulose mit den entsprechenden
- 15 Dicarbonsäureanhydriden in einem Molverhältnis von 1 : 0,20 bis 1 : 4 bei 20 bis 120°C in Gegenwart von an sich bekannten Veresterungskatalysatoren bis zu einem Veresterungsgrad von mindestens 0,1 bis 1,7 umsetzt,
- 20
- c) die erhaltenen Cellulosemonoesterlösungen durch Naßspinnen in einem Koagulationsmittel verspinnt und
- 25
- d) die Fasern aus den Cellulosemonoestern der Phthalsäure und gegebenenfalls die aus den Cellulosemonoestern der Maleinsäure und Bernsteinsäure in einem

im wesentlichen organischen Lösungsmittel durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxyden und/oder Alkalimetallalkoholaten oder Ammoniak oder primären oder sekundären Aminen teilweise oder gänzlich in die entsprechenden faserförmigen Salze überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der aktivierten Cellulose zu Cellulosemonoestern bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 100°C erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung von aktivierter Cellulose mit den Dicarbonsäureanhydriden als Katalysatoren Alkalimetallacetate in Mengen von 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das eingesetzte Dicarbonsäureanhydrid, verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulosemonoesterlösungen der Maleinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,4 bis 1,3 und der Bernsteinsäure mit einem Veresterungsgrad von 0,3 bis 1,7 verspinnt und eine anschließende Neutralisation der erhaltenen Fasern unterbleibt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die erhaltenen Fasern mit alkoholischen Alkalimetallhydroxyd-Lösungen bei 10 bis 25°C im wesentlichen vollständig neutralisiert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß solche Cellulosemonoester-Fasern

der Maleinsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure in die faserförmigen Salze überführt werden, die einen Veresterungsgrad von 0,1 bis 0,4 aufweisen.