



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 178 293**

B1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **02.05.90**

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>: **D 01 F 2/00, D 01 D 5/06**

⑰ Anmeldenummer: **85890247.1**

⑱ Anmeldetag: **07.10.85**

④ Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden bzw. -fasern sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

⑩ Priorität: **09.10.84 AT 3201/84**

⑬ Patentinhaber: **Lenzing Aktiengesellschaft  
A-4860 Lenzing (AT)**

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.04.86 Patentblatt 86/16**

⑭ Erfinder: **Jeszenszky, Thomas, Dipl.-Chem. Ing.  
Hauptstrasse 28  
A-4862 Kammer (AT)**

⑮ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**02.05.90 Patentblatt 90/18**

⑭ Erfinder: **Griesser, Herbert, Dr.  
Stadtplatz 22a  
A-4840 Vöcklabruck (AT)**  
⑭ Erfinder: **Weinrotter, Klaus, Dr.  
Edisonstrasse 3  
A-4840 Vöcklabruck (AT)**  
⑭ Erfinder: **Jurkowitsch, Raimund  
Hauptstrasse 27  
A-4860 Lenzing (AT)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT SE**

⑯ Entgegenhaltungen:  
**US-A-2 898 629  
US-A-2 905 968  
US-A-4 352 770**

⑯ Vertreter: **Wolfram, Gustav, Dipl.-Ing.  
Schwindgasse 7 P.O. Box 205  
A-1041 Wien (AT)**

EP 0 178 293 B1

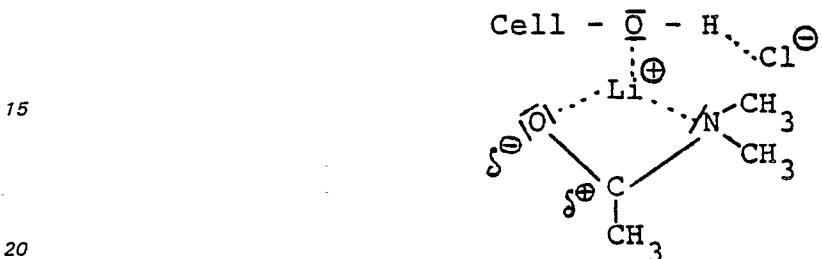
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 178 293 B1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden bzw. -fasern aus einer Lösung von Cellulose in Dimethylacetamid (DMA) und/oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon und Lithiumchlorid durch Naßspinnen, wobei die Celluloseslösung durch Spinndüsen gepreßt, die dabei gebildeten Fäden durch ein Fällband gezogen und anschließend verstreckt werden, sowie eine Einrichtung zum Naßspinnen von Celluloseslösungen zur Durchführung des Verfahrens.

Ein Verfahren dieser Art ist in der AT-B — 372.412 beschrieben. Beim Lösen von Cellulose in dem angegebenen System findet keine Derivatisierung statt, sondern beispielweise in DMA wird das Vorliegen des folgenden Solvatkomplexes angenommen:



Es hat sich herausgestellt, daß die textilen Eigenschaften von aux solchen Lösungen hergestellten Fäden bzw. Fasern — insbesondere beim Verspinnen der Lösungen in wässrige Fällbäder — im Vergleich zu den Eigenschaften von beispielweise nach dem herkömmlichen Viskoseprozeß erhaltenen cellullosischen Fäden keineswegs befriedigend sind.

Der Viskoprozeß weist zwar die Vorteil eines ausgereiften Verfahrens, nämlich derzeit noch relativ billige Ausgangschemikalien und Flexibilität, d.h. die Möglichkeit, mit geringen Änderungen der Verfahrensparameter eine breite Palette von Faserqualitäten für verschiedene Anwendungen zu erzeugen, jedoch auch gravierende Nachteile, welche zunehmend schwerer ins Gewicht fallen, auf. So ist die Herstellung der Spinnlösungen vielstufig und aufwendig, weiters ergeben sich Probleme bei der Chemikalienrückgewinnung sowie hinsichtlich des Umweltschutzes.

Aus diesen Gründen ist die Forschung schon seit geraumer Zeit bemüht, ökonomische und umweltschonende Alternativmethoden zur Herstellung von cellullosischen Fasern zu entwickeln.

35 Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, die mit dem eingangs definierten Verfahren verbundenen Nachteile hinsichtlich der erzielbaren Fasereigenschaften zu beseitigen und ein betriebssicheres Verfahren sowie eine dafür geeignete Naßspinnanlage zu schaffen, womit Fäden bzw. Fasern von guter Reißfestigkeit und gleichzeitig ausreichender Dehnung hergestellt werden können.

Eine weitere wichtige Zielsetzung der Erfindung besteht darin, auch wässrige Fällbäder zur Koagulation und Rekonstitution der Cellulose verwenden zu können.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß im Fällbad eine entlang der Durchzugsstrecke der Fäden ansteigende Konzentration an Fällmittel vorgesehen wird und die aus dem Fällbad abgezogenen Fäden im Anschluß an ihre Verstreckung einer Nachbehandlung in einem alkalischen Laugenbad unterworfen werden.

45 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Eigenschaften der Fäden bzw. Fasern umso besser ausfallen, je langsamer die Fadenbildung — d.h. die Koagulation und Rekonstitution der Cellulose — erfolgt.

Als Fällmittel kommen beispielsweise organische Lösungsmittel, wie niedrige Alkohole, Pyridin, Acetonitril, Tetrahydrofuran oder — gegebenenfalls auch Wasser enthaltende — Mischungen derselben in Frage.

50 Durch das Fällbad wird gleichzeitig mit der Koagulation eine Rekonstitution der Cellulose bewirkt, u.zw. umso schneller, je polarer das Fällmittel ist. Nach dem üblichen Naßspinnverfahren unter Verwendung eines wässrigen Fällbades aus der Cellulolösung erhaltene Fäden weisen deswegen schlechtere textile Daten als z.B. mit Acetonitril- oder Alkoholbädern erhaltene Fäden, nämlich mäßige Reißfestigkeit kond., sehr geringe Bruchdehnung und schlechte Näßfestigkeit, auf. Außerdem ist das  
55 Faserkabel nach Koagulation der Cellulose mit Wasser auf herkömmliche Weise maximal um 10% verstreckbar, während bei Einsatz von Bädern mit organischen Lösungsmitteln das Faserkabel viel stärker verstreckt werden kann.

60 Infolge des relativ schlechten Lösevermögens der organischen Lösungsmittel für Lithiumchlorid ist allerdings der Lösungsmittelbedarf zur Auswaschung des Salzes aus den Fäden sehr hoch. Darüber hinaus muß zur Rückgewinnung der Lösungsmittel eine vollständige Kreislaufführung des Fäll- bzw. Spinnbades vorgesehen sein.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Fällmittel vorzugsweise Wasser eingesetzt, wobei Produkte mit textilen Daten resultieren, die zumindest gleich gut sind wie jene von Fasern, welche nach der AT-B — 372.412 durch Verspinnen einer CMA-LICI-Cellulose-Lösung in Acetonitril ohne Vorsehen eines Konzentrationsgradienten erhalten wurden.

## EP 0 178 293 B1

Textile Fasern, die beispielsweise nach dem 3-Zylinderspinnverfahren verarbeitet werden sollen, müssen nämlich eine Mindestdehnung von 10% ausweisen, außerdem ist eine Reißfestigkeit über 25 cN/tex wünschenswert.

Der Einsatz von Wasser als Fällmittel bietet den zusätzlichen Vorteil, daß das anfallende, DMA und/oder 5 1-Methyl-2-pyrrolidinon sowie LiCl gelöst enthaltende Fällbad direkt wieder zur notwendigen Aktivierung der Cellulose verwendet werden kann. Ohne vorherige Aktivierung löst sich Cellulose in den Lithiumchlorid-hältigen Systemen erst bei Temperaturen ab etwa 150°C, wobei allerdings bereits ein starker Abbau der Cellulose erfolgt und dementsprechend der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) der Cellulose drastisch reduziert wird. Darüber hinaus sind so erhaltene Lösungen stark verfärbt und zur 10 Weiterverarbeitung zu geformten Produkten ungeeignet. Zur Aktivierung der Cellulose werden in der AT—B — 372.412 verschiedene Methoden aufgeführt, u.zw.:

Erhitzen von Cellulose in DMA oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon unter Rückfluß, wobei das Amid einen ausreichen hohen Dampfdruck besitzt, in die Faserkapillaren einzudringen. Die Lithiumchloridzugabe erfolgt dann bei Temperaturen, bei denen keine merkliche DP-Verringerung stattfindet,

15 Aktivierung mit Wasser, worauf das Wasser durch Dimethylacetamid bzw. 1-Methyl-2-pyrrolidinon verdrängt wird (Lösungsmittelaustausch); diese Aktivierung kann auch durch Einsatz von Wasserdampf erfolgen, worauf gleichfalls Lösungsmittelaustausch stattfindet,

Aktivierung in einem Gemisch aus DMA, Wasser und LiCl, worauf die Entfernung des Wassers durch 20 fraktionierte Destillation erfolgt,

Imprägnierung der Cellulose mit flüssigem Ammoniak und nachfolgende Verdrängung des Ammoniaks durch das Amid.

Die Aufarbeitung des Fällbades erfolgt durch Rektifikation, wobei das Wasser abgetrennt wird. LiCl kann aus dem Sumpfprodukt durch Kristallisation gewonnen werden oder die Lösung von LiCl in DMA und/oder 25 1-Methyl,-2-pyrrolidinon kann unmittelbar wieder zur Bereitung der Spinnlösung verwendet werden.

Das Fällbad kann zur Beeinflussung der Fasereigenschaften schon von vornherein einen gewissen Anteil an DMA oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon sowie LiCl enthalten. Wollte man bei der üblichen Fällbadführung eine langsamere Fadenbildung durch Erhöhung des Gehalts des Fällbades an diesen Komponenten erzwingen, so scheitert ein solcher Versuch daran, daß bei zu hohen Konzentrationen an Amid und LiCl die Wirkung des Fäll mittels nicht mehr ausreicht und eine Verschlechterung des Spinnbildes durch Faserrisse und Verklebungen des Faserkabels mit dem Abzugsorgan eintritt.

30 Die höchstmögliche Konzentration an Amid und LiCl im Fällbad ist bei herkömmlicher Fällbadführung abhängig von der Cellulosekonzentration in der Spinnlösung und der Temperatur des Fällbades. Eine Abkühlung des Fällbades führt ebenfalls zu einer Verzögerung der Rekonstitution der Cellulose und damit zu einer Verminderung der maximal anwendbaren Amid-Konzentration im Fällbad. Bei Spinnlösungen mit 35 hoher Cellulosekonzentration kann ein höherer Amid-Gehalt im Spinnbad eingestellt werden, da die Cellulose aus Lösungen mit Cellulosegehalten von ca. 10% Masse leichter ausgefällt wird. Die maximale DMA-Konzentration im Fällbad für das Verspinnen einer 8 massen%igen Celluloselösung (7 Massen% LiCl, 85 Massen% DMA) bei 20°C Fällbadtemperatur beträgt ca. 70 Massen%.

Auch eine hintereinanderschaltung von Fällbädern mit abnehmender Konzentration an Amid ist wegen 40 der geschilderten Konsistenz der hochgequollenen Gelfäden, wie sie in Bädern mit hohen Amid- und LiCl-Gehaltern anfallen, nicht zielführend.

Wird erfindungsgemäß eine ansteigende Konzentration an Fällmittel entlang der Durchzugsstrecke der Fäden durch das Fällbad vorgesehen, so erhöht sich die Verstreckbarkeit der Fäden nach dem Verspinnen in ein wässriges Fällbad auf über 40% gegenüber weniger als 10% bei üblicher Fällbadführung. Damit ist 45 vor allem eine Verbesserung der Reißfestigkeit der Fäden, sowohl im konditionierten als auch im naßen Zustand, verbunden.

Die Verstreckung der Fäden erfolgt in einem Zweitbad (Luft, Heißwasser, Mischung Amid/Wasser). Die Dehnung kond. der erhaltenen Fäden beträgt allerdings nur 5 und 7% Ohne Verstreckung im Zweitbad und 50 nur über Verzug im Fällbad sind zwar höhere Dehnungen >10% möglich, allerdings auf Kosten der Faserfestigkeit. Wie bereits erläutert, sind Dehnungswerte unter 10% für textile Anwendungen zu gering. Eine Anhebung der Dehnung ohne nennenswerten Verlust an Faserfestigkeit kond. wird durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung der Fäden in einem Laugenbad erreicht.

Die ansteigende Konzentration an Fällmittel wird besonders zweckmäßig durch ein die Spinndüsen umgebendes, fällbadseitig offenes Rohr eingestellt.

55 Unmittelbar nach Verlassen der Spinndüsen führt das aus der Spinnlösung freigesetzte Amid und LiCl zu einer starken Anreicherung des innerhalb des Rohres befindlichen Fällbadanteils mit diesen Komponenten, wobei sich über die Rohrlänge ein Konzentrationsgradient ausbildet. Die Konzentration des Bades an Fällmittel nimmt zum offenen Rohrende hin zu und gleicht dort nahezu der im umgebenden Fällbad herrschenden Konzentration. Bei der üblichen Spinnbadführung wird im Gegensatz dazu 60 getrachtet, die in der Spinnlösung enthaltenen Lösungskomponenten möglichst schnell abzuführen und dementsprechend rasche Fadenbildung zu bewirken.

Im Bereich unmittelbar nach den Spinndüsen können erfindungsgemäß weit höhere Amid-Konzentration als 70 Massen% eingestellt werden, ohne daß Einbußen an Spinsichereheit festgestellt werden. In den darauffolgenden Zonen und nach ihrem Austritt durch das offenen Rohrende in das 65 umgebende Fällbad können sich die zunächst hochgequollenen Gelfäden bei zunehmend höheren

## EP 0 178 293 B1

Konzentrationen an Fällmittel kontinuierlich verfestigen, so daß es zu keinem Festkleben an den Abzugsorganen kommt.

Bei gleicher Fällbadzusammensetzung wird die Faserfestigkeit sowohl kond. als auch naß durch den erfindungsgemäß eingestellten Konzentrationsgradienten um 10 bis 20% gegenüber der üblichen Spinnbadführung angehoben. Bei Einsatz von reinem Wasser als Fällbad ist sogar eine Erhöhung der Reißfestigkeit kond. um ca. 35% möglich.

Die Nachbehandlung der verstreckten Fäden wird vorteilhaft in einer wässrigen Lösung von Alkalimetallhydroxid oder in flüssigem Ammoniak vorgenommen.

Besonders bevorzugt wird die Nachbehandlung in einer Lösung mit einer Konzentration von 2 bis 8 Massen% an Alkalimetallhydroxid bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C und einer Verweilzeit bis 20 min durchgeführt.

Behandlung von cellullosischen Fäden und Geweben mit konzentrierten Lösungen von Alkalimetallhydroxid oder mit organischen Basen — meist unter Spannung — sind als Mercerisierung zum Hervorbringen permanenter Veredelungseffekte, wie Glanz und erhöhte Farbstoffaufnahme bekannt. Dabei gelangt jedoch im allgemeinen Natronlauge in Konzentrationen von 26 bis 30 Massen% NaOH zum Einsatz. Werden beispielsweise Viskosefäden einer solchen Behandlung unterzogen, so nimmt deren Festigkeit kond. und deren Naßfestigkeit deutlich ab, ihr Naßmodul wird vermindert; nur die Schlingenfestigkeit nimmt zu.

Bei der erfindungsgemäßen Nachbehandlung von aux dem Lösungmittelsystem DMA und/oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon und LiCl erstaunnen Fäden hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß deren Dehnung um bis zu 100% bei nur sehr geringen Festigkeitseinbußen zunimmt. Je höher die Konzentration an Alkalimetallhydroxid ist, desto größer wird der Gewichtsverlust der Fäden als Folge herausgelöster niedermolekularer Celluloseanteile. Das Lösevermögen von wässriger NaOH erreicht bei 12.5 Massen% ein Maximum. Darüber hinaus verursachen höherkonzentrierte wässrige Laugen auch noch nötige große Festigkeitsverluste der Fasern.

Wird anstelle von Natronlauge Kalilauge verwendet, kann der Gewichtsverlust der Fäden durch die geringere Lösekraft der Kalilauge noch kleiner gehalten werden.

Wesentlich ist auch eine gute Wäsche der Fäden vor der Nachbehandlung, da insbesondere in einem höher temperierten wässrigen Laugenbad noch an den Fäden haftendes DMA oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon gespalten wird und somit für die Rückgewinnung verloren geht.

Im Anschluß an die Nachbehandlung werden die Fäden abgepreßt, gewaschen, gegebenenfalls geschnitten, mit einer bekannten Ausrüstung aviviert und getrocknet.

Die erfindungsgemäße Einrichtung zum Naßspinnen mit einer in ein Fällbad eintachenden, Spinndüsen aufweisenden Spinnpfeife ist dadurch gekennzeichnet, daß an die Spinnpfeife ein die Spinndüsen umgebendes Rohr angesetzt ist, welches lediglich zur Fällbadseite hin offen ist.

Der Konzentrationsverlauf der Spinnlösungskomponenten bzw. des Fällmittels entlang der Durchzugsstrecke der Fäden im Inneren des Rohres kann durch Variation der Länge und/oder des Querschnittes des Rohres und der Zusammensetzung des im Kreis geführten, zugespeisten Fällbades verändert werden. Je länger das Rohr ausgelegt ist und je geringer dessen Querschnitt ist desto höher stellt sich der Gehalt des Fällbades im Rohr an Amid und LiCl ein. Im Bereich unmittelbar nach den Spinndüsen ist dieser Gehalt immer am höchsten.

Die Querschnittsform des Rohres ist beliebig und wird durch die Verteilung und Zahl der Spinndüsen auf der Spinnpfeife bestimmt. In den meisten Fällen gelangen Rohre mit kreisförmigen Querschnitt zum Einsatz.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform weist das an die Spinnpfeife angesetzte Rohr an der Innenseite peripherie bzw. ringförmige Einbauten zur Bildung einer Anzahl von hintereinander liegenden Kammerabschnitten auf.

Diese Einbauten behindern den freien Durchzug der Fäden durch das Fällbad in keiner Weise, verhindern jedoch noch wirksamer eine zu schnelle Vermischung des innerhalb des Rohres befindlichen Fällbadteiles durch das offene Ende des Rohres mit dem umgebenden Fällbad und gewährleisten so die Ausbildung und Aufrechterhaltung eines bestimmten Konzentrationsgradienten während des gesamten Spinnvorganges.

Zur Bildung von Fäden mit abgeflachtem Querschnitt — sogenannten Bändchen — sind die Spinndüsen nach einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform schiltzförmig ausgebildet.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung und der Beispiele noch näher erläutert. Soweit nicht anders definiert, bedeuten alle Prozentangaben Massen%.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Einrichtung zum Naßspinnen mit einem die Spinndüsen umgebenden Rohr. In Fig. 2 ist ein mit Einbauten ausgestattetes Rohr, welches Bestandteil einer erfindungsgemäßen Einrichtung ist, vergrößert und im Schnitt dargestellt.

Nach Fig. 1 befindet sich in einer Spinnwanne 1 das Fällbad 2. Die Fällmittel-haltige Flüssigkeit tritt hinter der Spinnpfeife 3 durch eine Lochplatte 4 in die Spinnwanne 1 ein und verläßt die Spinnwanne 1 durch den Überlauf 5. In die Düsenverschraubung der Spinnpfeife 3 sind nicht dargestellte Düsenhütchen mit Spinndüsen eingesetzt. An die Spinnpfeife ist ein die Spinndüsen umgebendes, fällbadseitig offenes Rohr 6 mit variabler Länge angesetzt. Die Spinnlösung gelangt aus der Spinnpfeife 3 durch die Spinndüsen zunächst in die vor Rohr 6 umgebene Zone des Fällbades 2, wobei Fäden 7 gebildet werden, welche zu

## EP 0 178 293 B1

einem Fadenkabel zusammengefaßt über einen Fadenführer 8 von der Galette 9 abgezogen werden. Von der Galette 9 wird das Fadenkabel einem nicht gezeigten Gas- oder Flüssigkeitsbad zugeführt, wo die Verstreckung stattfindet.

Der Abzug des Fadenkabels darf durch das Rohr 6 selbstverständlich nicht behindert werden.

Mit dem Eintrag von DMA und/oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon sowie LiCl durch die Spinnlösung wird die Konzentration dieser Lösungskomponenten im Rohr 6 angehoben, es kommt zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten von den Düsen zum offenen Ende 10 des Rohres 6, da erst dort eine gründlichere Vermischung mit dem in der Wanne befindlichen Hauptteil des Fällbades 2 stattfindet.

Das Rohr 6 gemäß Fig. 2 ist im wesentlichen zylindrisch und weist an seiner Innenseite peripherie bzw. ringförmige Einbauten 11 auf. Zusätzlich zur Länge und zum Durchmesser des Rohres 6 kann bei dieser Ausgestaltung auch die Anzahl und der Innendurchmesser der Einbauten 11 variiert werden. Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die lochblendenartigen Einbauten 11 mit kontinuierlich zum offenen Ende 10 des Rohres 6 hin abnehmendem Innendurchmesser vorzusehen, so daß das meist steil kegelförmig zum Fadenführer 8 hin verlaufende Fadenkabel möglichst eng von den Einbauten 11 umgeben ist.

Auch das offene Ende 10 des Rohres 6 hat einen entsprechend dem Verlauf des Fadenkabels geringeren Durchmesser als der zylindrische Hauptteil des Rohres 6. Durch die Einbauten 11 werden Kammerabschnitte gebildet, in denen die Konzentration an Fällmittel von den Spindüsen in Richtung des offenen Rohrendes 10 ansteigt. Ein schneller Konzentrationsausgleich im Inneren des Rohres 6 durch Strömungsvorgänge ist durch diese Abschnittsbildung weitestgehend unterbunden.

20

### Beispiel 1

Eine Lösung von Sulfitzellstoff in LiCl und DMA wurde nach dem Wasser/Lösungsmittelaustrausch-Aktivierverfahren hergestellt. Die Zusammensetzung der Lösung in Gewichtsteilen Cellulose/DMA/LiCl betrug 7/86/7. Der DP<sub>Cuen</sub> der Cellulose betrug 440, die Viskosität der Lösung wurde mit einem Haake-Viscotester-Viskosimeter (VT 24, Meßsystem E 500, Drehzahlstufe 1) bestimmt, sie betrug 300 Pa.s bei 20°C. Die Spinnlösung wurde über eine Metallvliesfilterkerze (20 µm Porenweite) filtriert, in einem Dünnschichterhitzer auf 105°C erhitzt und über eine Spinnpfeife waagerecht in ein Fällbad versponnen. Die Spinnpfeife war mit vier Gold/Platin-Düsenhütchen à 1053 Loch und 0,06 mm Düsendurchmesser bestückt. Das Fällbad wurde hinter der Spinnpfeife aus einer Lochplatte in einer Menge von 15 l/min mit einer Temperatur von 20°C zugepeist. An die Spinnpfeife konnten verschiedene Glaszyylinder, Nennweite 6 cm, mit variabler Zylinderlänge nach der in Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebenen Art angesetzt werden.

Der nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Rohr ausgebildete Konzentrationsgradient war abhängig von der Zusammensetzung der Spinnlösung und von der Zusammensetzung des im Kreis geführten Fällbades.

Das Fadenkabel wurde mittels einer ersten Galette aus dem Fällbad abgezogen, mit einer zweiten Galette durch ein Verstreckbad geführt und auf einer Spulstelle aufgewickelt. Als Verstreckbad wurde Wasser von 92°C verwendet. Die Tauchstrecken betrugen im Fällbad 90 cm, im Verstreckbad 70 cm.

Das auf der Spule aufgewickelte Kabel wurde einmal durchgeschnitten mit einem Bindfaden zusammengebunden, in Strangform gewaschen und nachbehandelt. Die Wäcse und Nachbehandlung wurde auch an Filamenten unter Spannung, jedoch ohne Verstrecken, durchgeführt. Die Wäcse erfolgte bei 65°C mit Wasser, dann wurde aviviert, der Überschuß an Ausrüstung durch Abquetschen oder Zentrifugieren entfernt und die Filamente wurden getrocknet.

Spinnbedingungen sowie Daten der jeweils erhaltenen Fasern sind in Tabelle I zusammengefaßt.

45

50

55

60

65

## EP 0 178 293 B1

Tabelle I

Fällbadzusammenstellung	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	40 % DMA/ 60 % H <sub>2</sub> O	40 % DMA/ 60 % H <sub>2</sub> O	70 % DMA/ 30 % H <sub>2</sub> O
Rohrlänge [cm]	-	20	30	-	20	-
Austrittsgeschw.d. Spinnlsg. aus d.Düs-en [m/min]						
	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
1.Galette [m/min]	6,2	5,6	5,4	5,5	5,1	5,3
Verzug	1,38	1,24	1,20	1,22	1,13	1,18
2.Galette [m/min]	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
maximale Verstreckung -10% [%]	3,2	14,3	18,5	16,4	25,5	20,8
Gesamtver-zug	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
Titer [dtex]	1,84	1,88	1,82	1,92	1,82	1,79

**EP 0 178 293 B1**

**Fortsetzung der Tabelle I**

5 Fällbadzusammensetzung	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	40 % DMA/ 60 % H <sub>2</sub> O	40 % DMA/ 60 % H <sub>2</sub> O	70 % DMA/ 30 % H <sub>2</sub> O
10 FF <sub>K</sub> [cN/tex]	19,8	24,0	26,5	25,7	29,2	27,2
15 FD <sub>K</sub> [%]	6,8	6,6	6,3	6,3	6,1	6,0
20 FF <sub>N</sub> [cN/tex]	7,9	13,0	13,6	12,6	16,3	14,4
25 FD <sub>N</sub> [%]	10,8	12,0	11,6	11,9	9,9	11,2

35 FF<sub>K</sub>: Faserfestigkeit konditioniert

FD<sub>K</sub>: Faserdehnung konditioniert

FF<sub>N</sub>: Faserfestigkeit naß

40 FD<sub>N</sub>: Faserdehnung naß

Die Nachbehandlung der Fäden im Laugenbad erfolgte mit wässrigem Alkalimetallhydroxid verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen bzw. in flüssigem Ammoniak bei -33°C.

45 Die Behandlung wurde in Strangform vorgenommen, danach, wurde mit Heißwasser gewaschen, aviviert und getrocknet.

Nachbehandlungsbedingungen sowie Faserdaten nach der Laugenbehandlung sind in Tabelle II zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Daten einer nicht nachbehandelten Faser (Spinnbedingungen siehe Tabelle I, Fällbadzusammensetzung 40% DMA, 60% H<sub>2</sub>O) angegeben.

50

55

60

65

Tabelle II

Nachbe-handlung	Konzentra-tion [%]	Tempe-ratur [°C]	Dauer [min]	Titer [dtex]	FFK [cN/tex]	FDK [g]	FFN [cN/tex]	FDN [g]
-	-	-	-	1,82	29,2	6,1	16,3	9,9
NaOH	2	20	10	1,86	28,1	11,4	15,3	14,2
NaOH	5	60	10	1,89	27,9	12,5	15,4	14,7
NaOH	5	90	10	1,79	26,5	14,2	14,4	17,2
NaOH	22	20	0,5	1,75	24,5	14,8	13,5	21,0
KOH	5	40	5	1,84	28,0	11,9	14,8	15,0
NH <sub>3</sub>	100	-33	5	1,89	27,0	13,8	14,5	16,1

## **EP 0 178 293 B1**

Tabelle II zeigt, daß durch eine geeignete Nachbehandlung im Laugenbad die für textile Anwendungen zu geringen Faserdehnungen kond. von 5 bis 7% ohne großen Festigkeitsverlust auf über 12% angehoben werden können.

5

### **Beispiel 2**

Fasern, hergestellt nach Beispiel 1, wurden kontinuierlich mit wässrigem Alkalimetallhydroxid unter Spannung, jedoch ohne Verstreckung, nachbehandelt.

Danach wurde das Faserkabel in Strangform gewaschen, aviviert und getrocknet.

10 Behandlungsbedingungen sowie die erzielten Werte von Faserfestigkeit und -dehnung sind in Tabelle III zusammengestellt. Zum Vergleich sind wider die Daten einer nicht nachbehandelten Faser (vgl. Tabelle III) eingetragen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle III

Nachbe-handlung	Konzen-tration [%]	Tempe-ratur [°C]	Dauer [min]	Titer [dtex]	FFK [cN/tex]	FDK [gJ]	FFN [cN/tex]	FDN [%]
-	-	-	-	1,82	29,2	6,1	16,3	9,9
NaOH	2	20	3	1,92	28,3	10,5	15,4	13,9
NaOH	5	40	5	1,79	28,1	11,2	15,0	14,2
NaOH	5	60	5	1,83	27,9	12,0	14,8	14,3

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden bzw. — fasern aus einer Lösung von Cellulose in Dimethylacetamid (DMA) und/oder 1-Methyl-2-pyrrolidinon und Lithiumchlorid durch Naßspinnen, wobei die Celluloseslösung durch Spinndüsen gepreßt, die dabei gebildeten Fäden durch ein Fällbad gezogen und anschließend verstreckt werden, dadurch gekennzeichnet, daß im Fällbad eine entlang der Durchzugsstrecke der Fäden ansteigende Konzentration an Fällmittel vorgesehen wird und die aus dem Fällbad abgezogenen Fäden im Anschluß an ihre Verstreckung einer Naschbenhandlung in einem alkalischen Laugenbad unterworfen werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ansteigende Konzentration an Fällmittel durch ein die Spinndüsen umgegendes, fällbadseitig offenes Rohr eingestellt wird.
- 15 3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel Wasser eingesetzt wird.
- 15 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in einer wässrigen Lösung von Alkalimetallhydroxid oder in einer wässrigen Lösung von Alkalimetallhydroxid oder in flüssigem Ammoniak vorgenommen wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in einer Lösung mit einer Konzentration von 2 bis 8 Massen% an Alkalimetallhydroxid bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C und einer Verweilzeit bis 20 min durchgeführt wird.
- 20 6. Einrichtung zum Naßspinnen von Cellulolösungen zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, mit einer in ein Fällbad (2) eintachenden, Spinndüsen aufweisenden Spinnpfeife (3), dadurch gekennzeichnet, daß an die Spinnpfeife (3), ein die Spinndüsen umgebendes Rohr (6) angesetzt ist, welches lediglich zur Fällbadseite hin offen ist.
- 25 7. Einrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet daß das an die Spinnpfeife (3) angesetzte Rohr (6) an der Innenseite peripherie bzw. ringförmige Einbauten (11) zur Bildung einer Anzahl von hintereinander liegenden Kammerabschnitten aufweist.
- 25 8. Einrichtung nach einem oder beiden der Ansprüche 6 und 7 zur Bildung von Fäden mit abgeflachtem Querschnitt, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinndüsen schlitzförmig ausgebildet sind.

**30 Revendications**

1. Procédé pour la fabrication de fils ou de fibres de cellulose à partir d'une solution de cellulose dans le diméthylacétamide (DMA) et/ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone et le chlorure de lithium par filage au mouillé, selon lequel la solution de cellulose est pressée à travers de filières, les fils ainsi formés sont tirés à travers un bain de précipitation et ensuite étirés, caractérisé en ce que l'on prévoit dans le bain de précipitation une concentration croissante en agent précipitant le long du parcours de tirage des fils et les fils tirés hors du bain de précipitation sous soumis après leur étirage à un post-traitement dans un bain de lessive alcalin.
- 35 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration croissante en agent précipitant est ajustée par un tube entourant les filières, ouvert du côté du bain de précipitation.
- 40 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 ou les deux, caractérisé en ce que l'on utilise l'eau comme agent précipitant.
- 40 4. Procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le post-traitement est effectué dans une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin ou dans l'ammoniac liquide.
- 45 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le post-traitement est effectué dans une solution d'une concentration de 2 à 8% en masse en hydroxyde de métal alcalin à des températures comprises entre 10 et 100°C et avec une durée de passage allant jusqu'à 20 min.
- 50 6. Dispositif pour le filage au mouillé de solutions de cellulose pour la mise en oeuvre du procédé selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, avec un tube de filage (3) comportant des filières, plongeant dans un bain de précipitation (2), caractérisé en ce qu'un tube (6) entourant les filières, qui est ouvert seulement de côté du bain de précipitation, est fixé au tube de filage (3).
- 50 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le tube (6) fixé au tube de filage (3) présente sur sa face interne des chicanes périphériques ou annulaires (11) pour la formation d'un certain nombre de sections de chambre en série.
- 55 8. Dispositif selon une des revendications 6 et 7 ou les deux pour la formation de fils de section aplatie, caractérisé en ce que les buses de filage ont la forme de fentes.

**Claims**

1. A process for the production of cellulose threads or fibres from a solution of cellulose in dimethylacetamide (DMA) and/or 1-methyl-2-pyrrolidinone and lithium chloride by wet spinning, in which the cellulose solution is forced through spinning jets and the threads which are thereby formed are pulled through a precipitation bath and then stretched, characterized in that an increasing concentration of precipitating agent is established in the precipitation bath along the region where the threads are pulled through and the threads are drawn out of the precipitation bath are subjected to a secondary treatment in an alkaline steeping bath at the end of their stretching treatment.

## **EP 0 178 293 B1**

2. A process according to Claim 1, characterized in that the increasing concentration of precipitating agent is established by means of a tube which surrounds the spinning jets and is open on the precipitation bath side.

5       3. A process according to one or both of Claims 1 and 2, characterized in that water is added as the precipitating agent.

4. A process according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the secondary treatment is performed in an aqueous solution of alkali metal hydroxide or in liquid ammonia.

10      5. A process according to Claim 4, characterized in that the secondary treatment is carried out in a solution having a concentration of 2 to 8% by weight of alkali metal hydroxide at temperatures between 10 and 100°C and with a residence time of up to 20 minutes.

15      6. A device of wet spinning cellulose solutions for performing the process according to one or more of Claims 1 to 3, comprising a spinning pipe (3) comprising spinning jets which is immersed in a precipitation bath (2), characterized in that a tube (6) which surround the spinning jets is placed in the spinning pipe (3), which tube is only open on the precipitation bath side.

20      7. A device according to Claim 6, characterized in that the tube (6) which is placed on the spinning pipe (3) comprises on its inner side peripheral or circular built-in baffles (11) in order to form a number of chamber sections located behind one another.

8. A device according to one or both of Claims 6 or 7 for the production of threads with a flattened cross-section, characterized in that the spinning jets have a slit-shaped structure.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

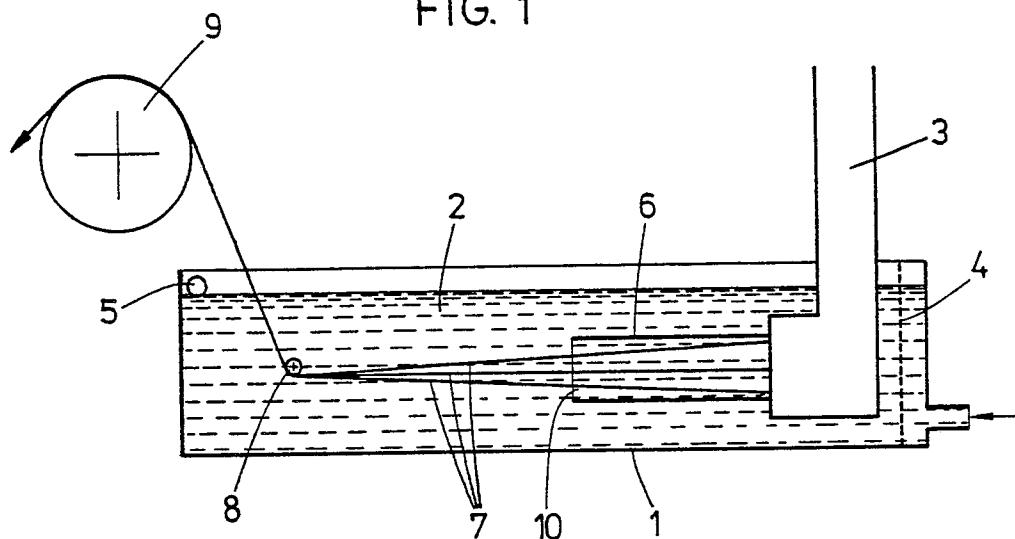


FIG. 2

