

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 574 762 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93108662.3**

(51) Int. Cl.⁵: **D01F 2/06, D01D 5/253**

(22) Anmeldetag: **28.05.93**

(30) Priorität: **13.06.92 DE 4219486**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.12.93 Patentblatt 93/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES GB SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

D-65926 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: **Theis, Dirk, Dr.**
Höchster Schlossplatz 4
W-6230 Frankfurt/Main 80(DE)
Erfinder: **Lohr, Willi**
Mozartstrasse 21
W-8413 Regenstauf(DE)
Erfinder: **Huber, Bernd, Dr.**
Gronsdorfer Hang 64
W-8420 Kelheim(DE)

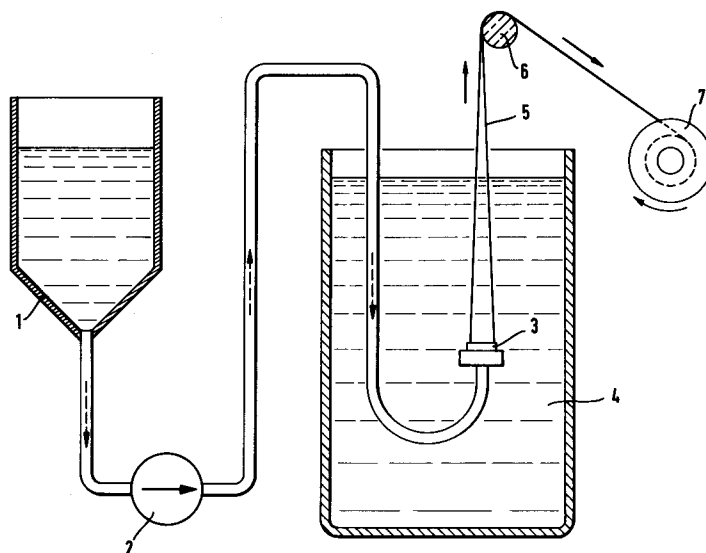
(54) **Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit bandförmigen Querschnitten.**

(57) Beschrieben werden neue Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern. Das Verfahren umfaßt die Schritte

- Umsetzung von Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und einer Lauge unter Ausbildung einer Xanthogenatlösung,
- Verspinnen der Xanthogenatlösung durch eine Spinn Düse mit im wesentlichen runden Querschnitten der Düsenbohrungen in ein wässriges Fällbad enthaltend eine Protonensäure und ein die Koagulation des Fadens verlangsamen

Metallsalz, wobei sich unter Zersetzung des Xanthogenats ein Cellulosefaden ausbildet, und
c) Auswahl der Säurekonzentration des Fällbades in der Weise, daß sich beim Ausfällen der Cellulose Fäden mit bandförmigen Querschnitten ausbilden.

Die erhaltenen Viskosefasern weisen bandförmige Querschnitte auf, die ihrerseits eingerollt sind und besitzen ferner in Längsrichtung der Faser eine geriffelte Oberfläche.



EP 0 574 762 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit bandförmigen Querschnitten, die sich in üblichen textilen und nicht-textilen Anwendungen vorteilhaft einsetzen lassen.

Viskosefasern mit bandförmigen Querschnitten sind bereits bekannt. So wird in "Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren", Herausgeber Dr. K. Götze, Springer Verlag (1967) auf S. 623 ausgeführt, daß man durch Variation der Spinnbedingungen Viskosefasern herstellen kann, die einem schlauchförmigen Gebilde gleichkommen.

Weitere Einzelheiten, wie die Spinnbedingungen einzustellen sind, sind diesen Ausführungen nicht zu entnehmen.

Ferner wird auf S. 624 der oben genannten Publikation auf die Herstellung von bändchenförmigen Fasern hingewiesen, die durch Verspinnen aus schlitzförmigen Bohrungen erhalten werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch einfache Variation der Spinnbedingungen die Querschnittsform der entstehenden Viskosefasern so zu verändern, daß Fasern mit bandförmigem Querschnitt und anderen Eigenschaften, wie z.B. hoher Saugfähigkeit und gutem Wasserückhaltevermögen, veränderter Optik und verändertem Griff entstehen, die sich unter anderem auf dem Hygienesektor gut einsetzen lassen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit bandförmigen Querschnitten umfassend die Schritte:

- a) Umsetzung von Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und einer Lauge unter Ausbildung einer Xanthogenatlösung,
- b) Verspinnen der Xanthogenatlösung durch eine Spinn Düse mit im wesentlichen runden Querschnitten der Düsenbohrungen in ein wässriges Fällbad enthaltend eine Protonensäure und ein die Koagulation des Fadens verlangsames Metallsalz, wobei sich unter Zersetzung des Xanthogenats ein Cellulosefaden ausbildet, und
- c) Auswahl der Säurekonzentration des Fällbades in der Weise, daß sich beim Ausfällen der Cellulose Fäden mit bandförmigen Querschnitten ausbilden.

Die Herstellung der Cellulosexanthogenatlösung (Viskose) kann nach an sich üblichem Verfahren erfolgen, wie es z.B. im "Herstellungsverfahren von Viskose für Prüfzwecke, Merkblatt III/4, Verfasser: Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Fachausschuß für Rayon, Zellwolle und Folien" beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf üblichen Apparaturen zur Herstellung von Viskosefasern durchgeführt werden. Es ist somit der Einsatz speziell ausgestalteter Düsen mit schlitzförmigen Profilen nicht erforderlich. Die Querschnittsform der

Viskosefaser kann durch einfache Variation der Zusammensetzung des Fällbades eingestellt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Cellulose, beispielsweise in Form von gepreßten Platten, Rollenware, Flocken oder abgepreßtem, ungetrocknetem Zellstoff, mit einer Lauge umgesetzt, wobei sich in an sich bekannter Weise zunächst die Alkalicellulose bildet. Als Laugen können beliebige basische Systeme eingesetzt werden, insbesondere wässrige Alkalilaugen, wie Kalilauge oder insbesondere Natronlauge. Die Konzentration der Lauge beläuft sich üblicherweise auf 15 bis 30 Gew.% an Base, bezogen auf das Gesamtgewicht an Lauge.

Nach dem Abpressen der überschüssigen Lauge erhält man die Alkalicellulose. Nach Vorreife, Xanthogenierung, Lösen, Nachreife und Entlüften der Viskose erhält man die Spinnlösung, wie z.B. in dem oben erwähnten Merkblatt III/4, Herstellung von Viskose für Prüfzwecke, beschrieben ist.

Das Verspinnen der nachgereiften Xanthogenatlösung erfolgt dann durch Verpressen der Lösung, die vorher filtriert und temperiert wurde, durch eine Spinn Düse mit im wesentlichen runden Düsenbohrungen. Beispiele dafür sind Spinn Düsen mit 250 bis 30000 Bohrungen und einem Einzeldurchmesser einer Bohrung von 35 bis 100 µm.

Im Fällbad koagulierte das Xanthogenat zu Fäden und wird mittels einer Protonensäure zu Regeneratcellulose, Salz und Schwefelkohlenstoff hydrolysiert. Der Schwefelkohlenstoff wird wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das Salz entsteht aus dem Gegenkation der Xanthogenats und dem Gegenanion der Protonensäure. Im Falle der Koagulation und Zersetzung der Natriumxanthogenates durch Schwefelsäure entsteht Natriumsulfat.

Als Protonensäure im Fällbad läßt sich im weitesten Sinne jede beliebige Protonensäure, also eine organische Säure, wie Essigsäure, oder eine Mineralsäure, wie Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, einsetzen.

Es ist bereits bekannt, daß man durch den Zusatz von bestimmten Metallsalzen die Koagulationsgeschwindigkeit des Cellulosexanthogenates zu Regeneratcellulose verlangsamen kann. Dieser Effekt ist z.B. in der oben erwähnten Publikation "Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren" auf S. 543 beschrieben.

Beispiele für geeignete Metallsalze sind wasserlösliche Salze von Metallen der zweiten Haupt- und Nebengruppe, sowie der dritten Hauptgruppe des Periodensystems. Als Gegenion dieser Salze verwendet man bevorzugt solche Gegenionen, die dem anionischen Teil der im Fällbad eingesetzten Protonensäure entsprechen. Es können aber auch davon abweichende Salze eingesetzt werden.

Die Konzentration dieser Salze im Fällbad beträgt üblicherweise 2 bis 10 g/l, vorzugsweise 4 bis

8 g/l.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Reduzierung der Säurekonzentration im Fällbad die Querschnittsform von Regeneratcellulose gezielt verändern kann.

Man hat also die Konzentration der Protonensäure im Fällbad soweit abzusenken, bis Cellulosefasern mit bandförmigen Querschnitten entstehen.

Bei der Herstellung von Cellulosefasern mit praktisch runden Querschnitten beträgt die Konzentration der Protonensäure im Fällbad im Falle der Verwendung von Schwefelsäure üblicherweise etwa 70 bis 100 g/l.

Für die Querschnittsänderung im gewünschten Sinne ist es erforderlich, diese Konzentration auf kleiner gleich 64 g/l, vorzugsweise 60 bis 40 g/l abzusenken.

Üblicherweise enthält das Fällbad als weiten Zusatz noch ein Salz, das dem Salz entspricht, das durch Hydrolyse des Xanthogenates mit der Protonensäure des Fällbades entsteht. Die Konzentration dieses Zusatzes beträgt im allgemeinen 200 bis 400 g/l.

Die Temperatur des Fällbades liegt in der Regel zwischen 30 und 60 °C, vorzugsweise bei etwa 45 bis 55 °C.

Ein Absenken der Salzkonzentration im Fällbad unter eine bestimmte Grenze ist aus Gründen der Betriebssicherheit des Verfahrens weniger angeraten. Verringert man die Konzentration des Salzzusatzes und des die Koagulationsgeschwindigkeit von Cellulose verlangsamenenden Metallsalzes, so ist mit einer verschlechterten Spinnbarkeit zu rechnen und es treten vermehrt Verklebungen der Filamente auf.

Die Filamente werden mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 100 m/min abgezogen, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 80 m/min.

Der Spinnverzug beträgt üblicherweise 1:1 bis 1:1,6.

Nach dem Ausfallen der Regeneratcellulose können die Filamente in an sich bekannter Weise kontinuierlich nachbehandelt werden. Nach dem ein- oder mehrfachen Verstrecken der Cellulose-Spinnfäden folgt üblicherweise die Entsäuerung, die Entschwefelung, die Bleiche, gefolgt von ein oder mehreren Waschstufen und schließlich die Avivierung und Trocknung der Cellulosefaser.

Typische Verstreckverhältnisse liegen bei 1:1,1 bis 1:1,5. Die Verstrecktemperatur beträgt üblicherweise 40 bis 90 °C. Die Verstreckung erfolgt in heißem Wasser, in heißem Dampf oder in Säurelösungen, bevorzugt in Schwefelsäurelösungen.

Nach dem Verstrecken können die Filamente zu Flocke geschnitten werden oder auch als Endlofilamente auf Spulen aufgewickelt werden.

Die folgende Abbildung beschreibt das erfindungsgemäße Verfahren ohne dieses zu begren-

zen:

In einem Vorratsgefäß (1) wird eine nach dem Merkblatt III/4 "Herstellung von Viskose für Prüfw Zwecke" hergestellte Na-Xanthogenatlösung mittels der Spinnpumpen (2) über eine Spinnöse (3) mit runden Bohrungen in ein Fällbad (4) eingepreßt. Die gebildeten Filamente (5) werden über einen Streckstift (6) in Form eines Glasstabes mittels einer Abzugsrolle (7) abgezogen und auf diese aufgewickelt.

Es werden Versuche zur Herstellung von Fasern mit bandförmigen Querschnitten durchgeführt, wobei die Temperatur des Fällbades 32 bis 62 °C beträgt. Das wässrige Fällbad weist folgende Zusätze auf:

320 g/l Natriumsulfat,
60 g/l Schwefelsäure, und
5,6 g/l Zinksulfat.

Die erhaltenen Fasern haben einen bändchenförmigen Querschnitt, sind in sich eingerollt und weisen in Längsrichtung der Faser eine geriffelte Oberfläche auf. Sie zeichnen sich durch verbesserte Saugfähigkeit, höheres Wasserrückhaltevermögen, veränderte Optik und veränderten Griff aus. Die Fasern lassen sich beispielsweise im Vlies- und Hygienesektor, aber auch im üblichen textilen Bereich einsetzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Viskosefasern mit bandförmigen Querschnitten umfassend die Schritte:

- Umsetzung von Cellulose mit Schwefelkohlenstoff und einer Lauge unter Ausbildung einer Xanthogenatlösung,
- Verspinnen der Xanthogenatlösung durch eine Spinnöse mit im wesentlichen runden Querschnitten der Düsenbohrungen in ein wässriges Fällbad enthaltend eine Protonensäure und ein die Koagulation des Fadens verlangsamenendes Metallsalz, wobei sich unter Zersetzung des Xanthogenats ein Cellulosefaden ausbildet, und
- Auswahl der Säurekonzentration des Fällbades in der Weise, daß sich beim Ausfällen der Cellulose Fäden mit bandförmigen Querschnitten ausbilden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der wässrigen Lauge in Schritt a) um Kalilauge oder insbesondere um Natronlauge handelt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem die Koagulation des Fadens verlangsamenenden Metallsalzes um ein Magnesium-, Aluminium-, Eisen-

oder insbesondere ein Zinksalz handelt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Zinksalz um Zinksulfat handelt. 5
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällbad ein die Koagulation des Fadens verlangsamesendes Metallsalz enthält, das in einer Konzentration von 2 bis 10 g/l vorliegt. 10
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Protonensäure um Schwefelsäure handelt. 15
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäure im Fällbad in einer Konzentration von 40 bis 60 g/l vorliegt. 20
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällbad zusätzlich ein Sulfat eines Alkalisalzes, vorzugsweise Natriumsulfat, enthält. 25

30

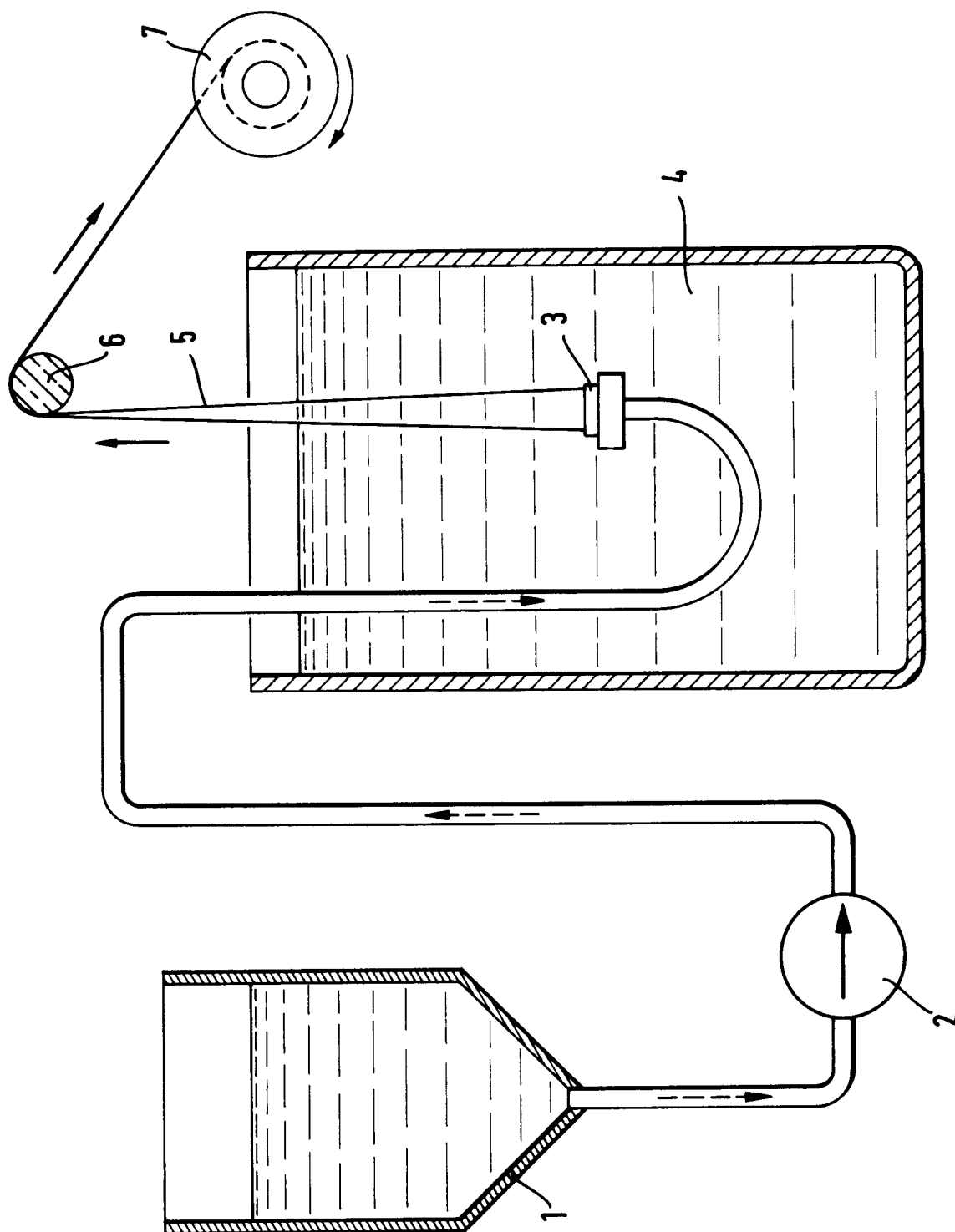
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 8662

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-757 233 (COURTAULDS LIMITED) * das ganze Dokument * ---	1-3,6-8	D01F2/06 D01D5/253
A	US-A-3 097 914 (PETER LEWIS) * das ganze Dokument * ---	1-8	
A	TEXTILE RESEARCH JOURNAL Bd. 30, Nr. 3, März 1960, Seiten 153 - 170 WAYNE A. SISSON 'The Spinning of Rayon as Related to its Structure and Properties' * Seite 157, rechte Spalte, Zeile 16 - Seite 159, linke Spalte, Zeile 27; Abbildungen 5,6 * ---	1-8	
A	DE-B-1 494 762 (VEB CHEMIEFASERWERK SCHWARZA, WILHELM PIECK) ---		
A	NL-C-102 587 (N.V. ONDERZOEKINGSINSTITUUT RESEARCH) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D01F D01D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20 SEPTEMBER 1993	Prüfer TARRIDA TORRELL J.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	