

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 686 712 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95104358.7**

51 Int. Cl.⁶: **D01F 2/00**

22 Anmeldetag: **24.03.95**

30 Priorität: **10.06.94 DE 4420304**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.12.95 Patentblatt 95/50

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB NL

71 Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-80636 München (DE)**

72 Erfinder: **Weigel, Peter, Dr.
Seelenbinderstrasse 3B
D-14532 Kleinmachnow (DE)
Erfinder: Frigge, Konrad, Dr.
Liefelds Grund 12
D-14478 Potsdam (DE)
Erfinder: Wagenknecht, Wolfgang, Dr.
Ruhlsdorfer Strasse 5
D-14513 Teltow (DE)
Erfinder: Bauer, Albrecht, Dr. habil.
Breitscheidstrasse 23
D-14513 Teltow (DE)
Erfinder: Gensrich, Jürgen, Dr.
Stormstrasse 6
D-14513 Teltow (DE)**

54 **Flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad und deren Herstellungsverfahren**

57 Die Erfindung betrifft flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad, insbesondere für den textilen Einsatz, die durch Auspressen von Lösungen der Cellulose in wasserhaltigem NMMNO durch Spinndüsen über eine Luftstrecke in ein NMMNO-haltiges wässriges und/oder alkoholisches Fällbad, sowie durch herkömmliches Spülen, Nachbehandeln und Trocknen mit Festigkeiten zwischen 15 und 50 cN/tex erhalten werden, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Erfindungsgemäß besitzen diese flexiblen Cellulosefasern einen Anfangsmodul von kleiner als 1500 cN/tex und das Verhältnis der Höhen der Linien bei 88 ppm und 85 ppm über der Spektrumsgrundlinie im hochaufgelösten ¹³C-NMR-Festkörperspektrum ist bei ihnen ≤ 1 . Desweiteren werden diese flexiblen Cellulosefasern mit einem Verfahren erhalten, bei dem sowohl der Spinnlösung der Cellulose als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile, in der Polymerlösung lösliche, niedermolekulare, organische Additive mit hauptsächlich stickstoffhaltigen Gruppierungen in definierten Mengen hinzugefügt werden.

EP 0 686 712 A2

Die Erfindung betrifft flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad für einen überwiegenden Einsatz auf solchen textilen Gebieten, bei denen flexible Formkörper, z.B. textile Fasern und Filamentgarne hergestellt und benötigt werden, im folgenden Fasern genannt, und die nach dem gegenüber dem Viskoseverfahren umweltfreundlicheren N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO)-Spinnprozeß hergestellt werden, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Wegen hoher Investitionskosten und insbesondere wegen der hohen Umweltbelastung besteht ein erhebliches Interesse daran, Alternativen zum Viskoseverfahren, nach dem gegenwärtig der überwiegende Teil der Cellulosefaserfasern hergestellt wird, zu finden. Zu den aussichtsreichsten Verfahren gehört das Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO), nicht zuletzt deshalb, weil damit der umständliche Weg über eine Derivatisierung der Cellulose vermieden wird. Es ist bekannt, daß Cellulose in einem NMMNO-Wasser-System löslich ist und durch Spinnen in eine meist wäßrige NMMNO-Lösung zu textilen Fasern verarbeitet werden kann (US-PS 3 767 756, DE-PS 2 830 685, DD-PS 142 898).

Eine Besonderheit dieses Prozesses ist die unter bestimmten Bedingungen bestehende Instabilität des Lösungsmittels bei nur wenig oberhalb der Verarbeitungstemperatur der Spinnlösungen liegenden Temperaturen, die bis zur unkontrollierten Kettenreaktion gehen kann. Zum Stand der Technik gehört es deshalb, daß der Spinnlösung Additive hinzugefügt werden mit dem Ziel der Stabilisierung der Spinnlösung, insbesondere der Verhinderung oder zumindest der Begrenzung des Abbaus der Cellulose und der Zersetzung des NMMNO (DD 201 703, DD 229 708). Zu diesem Zwecke wird von verschiedenen Autoren eine ganze Reihe von Substanzen wie z.B. Amine, Gallate, Ascorbinsäure, Hydrochinon und Harnstoff genannt. Als besonders wirkungsvoll schon bei geringen Konzentrationen hat sich Propylgallat erwiesen. Die Einsatzmengen zur Stabilisierung bewegen sich in einem Bereich unter 1 % bezogen auf Cellulose.

Additive werden aber auch für die Verhinderung des Verklebens der Fäden während des Spinnprozesses empfohlen (DD 218 121) z.B. Polyethylenglykol, bzw. als nützlich für die Erhöhung der Reißfestigkeit und des Moduls der Fäden erkannt (Chanzy, H. u.a.: Polymer 31 (1990), 400 - 405).

Für die nach dem NMMNO-Verfahren erzeugten Fasern sind im Vergleich zu Viskosefasern hohe Festigkeiten und Moduli kennzeichnend. So liegen die Reißfestigkeiten im allgemeinen in einem ungefähren Bereich von ca. 20 bis 50 cN/tex, wobei cN/tex centi Newton pro tex bedeutet, und die Anfangsmoduli in einem Bereich über ca. 1500 cN/tex. Das bedeutet, daß die Festigkeiten erfreulich hoch, aber oft höher als erforderlich und die Moduli deutlich zu hoch für eine vorteilhafte Anwendung im Bereich flexibler Fasern mit guten textilen Gebrauchseigenschaften liegen, in dem z.B. die üblichen, für den textilen Gebrauch in der Bekleidung bewährten Viskosefasern mit Anfangsmoduli deutlich unter 1500 cN/tex eingesetzt werden.

Obwohl das NMMNO-Verfahren bereits großtechnisch angewandt wird, besitzen die damit erzeugten Fasern noch zusätzlich einige andere Nachteile gegenüber denen, die nach dem herkömmlichen Viskoseverfahren entstehen. Sie zeigen u.a. Sprödigkeit und Fibrillierneigung. Auch können die erreichten Werte für die Bruchdehnung nicht befriedigen, so daß von Krutshinin u.a. (SU 1 224 362) zur Behebung dieses Mangels an Stelle des meist eingesetzten Fällbades aus einer wäßrigen NMMNO-Lösung eine Lösung von NMMNO in Isopropanol bzw. Amylalkohol beschrieben wurde. Als nachteilig erweist sich auch, daß die Variationsbreite der textilphysikalischen Kennwerte bei Änderung der Herstellungsbedingungen gering ist. Des weiteren weisen die Fasern einen relativ hohen Ordnungsgrad auf, der im hochaufgelösten ¹³C-NMR-Festkörper-Spektrum an C-1, C-4 und bedingt auch an C-6 erkennbar ist. Am Verhältnis der Linienhöhen (Abstand des Maximums der jeweiligen Linie von der Grundlinie des Spektrums) an C-4 bei ca. 88 und 85 ppm, einer relativ leicht zugänglichen Maßzahl, ist so z.B. erkennbar, daß bei flexiblen Viskosefasern dieses Verhältnis einen Wert $\leq 1,0$ aufweist, während es bei NMMNO-Fasern über eins, z.B. bei 1,35, liegt.

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung des Moduls der Fasern zeigten Chanzy u.a. (s. Polymer 31 (1990), 400 - 405) durch Hinzufügen von anorganischen Salzen, wie z.B. Ammoniumchlorid oder Calciumchlorid, zur NMMNO-Spinnlösung der Cellulose auf. Damit wird aber eine deutliche Erhöhung von Festigkeit und Modul erreicht. Die Fasern neigen noch stärker zu Sprödigkeit und Fibrillierung. Die Folge ist ein Aufsplittern der Fasern bei Biege- und Knickbeanspruchung. Derartige Fasern, die das typische Verhalten hochfester, hochmoduliger Fasern zeigen, sind zwar für viele technische Zwecke, insbesondere in Form von Verbunden in fester Matrix, hervorragend geeignet, im textilen Bereich jedoch kaum einsetzbar.

Trotz der Vielzahl der bereits beschriebenen Additive für die Zugabe zu Cellulose-NMMNO-Spinnlösungen wurde bisher keine Möglichkeit gegeben, um flexible Cellulosefasern mit deutlich reduziertem Modul und vermindertem Ordnungsgrad erzeugen zu können.

Somit besteht weiterhin ein allgemeines Interesse daran, flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul aus NMMNO-Lösungen bereitzustellen und den Spinnprozeß so zu beeinflussen, daß damit auch flexible, mit niedrigem Modul versehene und damit für den textilen Einsatzbereich geeignetere Fasern mit geringem Ordnungsgrad hergestellt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, solche flexiblen Cellulosefasern, die sämtliche Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, anzugeben.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad nach dem NMMNO-Verfahren bereitzustellen, die für den textilen Gebrauch einsetzbar sind.

Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung, flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad vorzustellen, die keine hohe Sprödigkeit und Fibrillierneigung zeigen.

Desweiteren ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung der flexiblen Cellulosefasern der genannten Art anzugeben.

Eine weitere verfahrensseitige Aufgabe der Erfindung besteht darin, daß dieses vorzuschlagende Verfahren zur Herstellung der flexiblen Cellulosefasern der genannten Art geringere Investitionskosten erfordert und weniger umweltbelastend als das Viskoseverfahren ist.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, eine Lösung aufzuzeigen, wie mit dem NMMNO-Verfahren flexible Cellulosefasern der genannten Art hergestellt werden können.

Eine zusätzliche Aufgabe der Erfindung besteht darin, daß dieses vorzuschlagende, auf der Grundlage des NMMNO-Prozesses basierende Verfahren hinsichtlich Variationsbreite der textilphysikalischen Kennwerte über Änderungen der Herstellungsbedingungen einen großen Spielraum zuläßt.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben hinsichtlich der flexiblen Cellulosefasern der genannten Art mit einer flexiblen Cellulosefaser, wie sie im Anspruch 1 dargestellt ist, und verfahrensseitig mit einem Verfahren gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 2 bis 18 gelöst.

Die cellulosefaserseitigen Aufgaben werden mit einer flexiblen Cellulosefaser mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad, insbesondere für den textilen Einsatz, gelöst, die durch Auspressen von Lösungen der Cellulose in wasserhaltigem NMMNO (N-Methylmorpholin-N-Oxid) durch Spinn Düsen über eine Luftstrecke in ein NMMNO-haltiges wässriges und/oder alkoholisches Fällbad, sowie durch herkömmliches Spülen, Nachbehandeln und Trocknen mit Festigkeiten zwischen 15 und 50 cN/tex erhalten werden kann. Erfindungsgemäß sind diese so herstellbaren, flexiblen Cellulosefasern dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anfangsmodul von kleiner als 1500 cN/tex besitzen und im hochaufgelösten ¹³C-NMR-Festkörperspektrum das Verhältnis der Höhen der Linien bei 88 ppm und 85 ppm (C-4-Bereich) über der Spektrumsgrundlinie ≤ 1 beträgt.

Diese erfindungsgemäßen flexiblen Cellulosefasern gemäß Anspruch 1 mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad sind verfahrensseitig durch Auspressen einer Lösung von Cellulose in wasserhaltigem NMMNO durch eine Spinn Düse über eine Luftstrecke in ein NMMNO-haltiges, wässriges und/oder alkoholisches Fällbad und anschließend, herkömmlichen Waschen, Nachbehandeln und Trocknen herstellbar.

Es wurde überraschend festgestellt, daß es trotz der großen Zahl bereits im Stand der Technik vorgeschlagener Additive erfindungsgemäß möglich ist, den Anfangsmodul und den NMR-Ordnungsgrad der aus Cellulose-NMMNO-Wasser-Spinnlösungen gefällten Cellulosefasern dann drastisch abzusinken, wenn sowohl der Spinnlösung der Cellulose als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile, in der Polymerlösung lösliche, niedermolekulare, organische Additive mit hauptsächlich stickstoffhaltigen Gruppierungen in definierten Mengen hinzugefügt werden.

Vorteilhafterweise sollten hierbei als mögliche Additive Amine, Amide oder andere Amino-Gruppen enthaltende Substanzen, vorzugsweise solche mit sauerstofftragenden Gruppen (z.B. Carbonylgruppen), wobei insbesondere solche mit einer den Stickstoffgruppierungen benachbarten Carbonylgruppe günstig sind, eingesetzt werden, wie z.B. Harnstoff, Caprolactam, Aminopropanol und/oder Aminocarbonsäure. Im Falle des gleichzeitigen Einsatzes mehrerer Additive besteht die Möglichkeit, diese als Einzelkomponenten oder als Gemisch einzubringen.

Ob es vorteilhafter ist, die Additive als Einzelkomponenten oder als Gemisch einzusetzen, wird vom konkreten Anwendungsfall bestimmt.

Überraschenderweise wurde darüber hinaus gefunden, daß der gewünschte Effekt am größten ist, wenn das bzw. die dem Fällbad zugesetzte(n) Additiv(e) dem bzw. den in der Spinnlösung enthaltenen Additiv(en) entsprechen. Das bedeutet, daß die besten Ergebnisse erzielt wurden, wenn das im Fällbad neben dem NMMNO-gelöste Additiv bzw. Additivgemisch bzw. die im Fällbad gelösten Additive denen gleich sind, die in der Spinnlösung vorhanden sind.

Vorteilhafterweise soll die Konzentration der Additive in der Spinnlösung, bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung, mindestens 1 Masse-%, höchstens 200 Masse-%, vorzugsweise mindestens 10 Masse-%, höchstens 100 Masse-% betragen. So ist es beispielsweise hier günstig, wenn die Konzentration der Additive in der Spinnlösung, bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung mindestens 4 Masse-%, höchstens 75 Masse-%, vorzugsweise mindestens 10 Masse-%, höchstens 50 Masse-%, betragen. Dage-

gen ist im Fällbad ein Anteil der Additive von mindestens 0,1 Masse-% und höchstens 20 Masse-%, vorzugsweise mindestens 1 Masse-% und höchstens 10 Masse-%, bezogen auf die Menge des Gesamtfällbades günstig.

Weiterhin wurde festgestellt, daß der gewünschte Effekt auch dann eintritt, wenn das Wasser im Fällbad teilweise oder vollständig, vorzugsweise vollständig, durch Alkohole, insbesondere durch Isopropanol oder Amylalkohol ersetzt ist, wobei die Additive maximal bis zu ihrer Sättigungskonzentration im Fällbad enthalten sein können.

Die so auf fast herkömmliche Weise aus einer Düse durch eine Luftstrecke in das Fällbad ersponnenen und auf übliche Weise nachbehandelten und getrockneten Fasern besitzen einen auf bekannte Weise aus dem Kraft/Dehnungsdiagramm abgeleiteten Anfangsmodul von deutlich unter 1500 cN/tex, vorzugsweise sogar unter 1200 cN/tex, und/oder einen durch das Höhenverhältnis im Maximum der Linien bei 88 ppm und 85 ppm über der Grundlinie des hochaufgelösten ^{13}C -NMR-Festkörperspektrums im C-4-Bereich charakterisierten NMR-Ordnungsgrad von ≤ 1 .

Mit den erfindungsgemäßen Cellulosefasern der genannten Art und dem erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Herstellung konnten sämtliche Nachteile des Standes der Technik beseitigt und die gestellten Aufgaben gelöst werden.

Die Erfindung soll durch die nachfolgend aufgeführten Beispiele und Diagramme näher erläutert werden.

20 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik):

Eine Spinnlösung von 9,5 % Cellulose in NMMNO-Monohydrat mit 0,1 Masse-%, bezogen auf Cellulose, Propylgallat als Stabilisierungsmittel wurde in einem Laborextruder mit einer 20-Loch-Düse bei einer Temperatur von 90 °C versponnen, wobei als Spinnbad eine 10 %-ige Lösung von NMMNO in Wasser verwendet wurde. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		4,1 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	34,3 cN/tex
	naß:	23,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	5,1 %
	naß:	8,1 %
Anfangsmodul,	trocken:	2117 cN/tex
	naß:	311 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 1,35.		

40 Beispiel 2

Wie Beispiel 1 mit einem Zusatz von 25 % Harnstoff, bezogen auf den Celluloseanteil, in der Spinnlösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		4,1 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	35,6 cN/tex
	naß:	10,5 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	10,0 %
	naß:	18,1 %
Anfangsmodul,	trocken:	1922 cN/tex
	naß:	131 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 1,0.		

Beispiel 3

Wie unter Beispiel 2 unter Verwendung eines Spinnbades, bestehend aus einer 6 %-igen wäßrigen Harnstofflösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

5

10

15

Titer:		4,1 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	33,1 cN/tex
	naß:	12,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	11,5 %
	naß:	17,0 %
Anfangsmodul,	trocken:	1430 cN/tex
	naß:	120 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 1,0.		

Beispiel 4

20

Wie Beispiel 2 unter Verwendung eines Spinnbades, bestehend aus einer 10 %-igen wäßrigen Harnstofflösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

25

30

35

Titer:		4,0 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	28,0 cN/tex
	naß:	13,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	13,9 %
	naß:	19,9 %
Anfangsmodul,	trocken:	446 cN/tex
	naß:	126 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm, beträgt 0,96.		

Beispiel 5

Wie Beispiel 1 mit einem Zusatz von 15 % Harnstoff, bezogen auf den Celluloseanteil, in der Spinnlösung und unter Verwendung eines Fällbades (Spinnbad), bestehend aus einer 10 %-igen Harnstofflösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

45

50

55

Titer:		4,0 tex
Reißfestigkeit,	trocken:	31,0 cN/tex
	naß:	10,9 cN/tex
Reißdehnung,	trocken:	12,3 %
	naß:	18,4 %
Anfangsmodul,	trocken:	1255 cN/tex
	naß:	110 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,98.		

Beispiel 6

Wie Beispiel 1 mit einem Zusatz von 25 % Caprolactam, bezogen auf den Celluloseanteil, in der Spinnlösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		4,2 tex
Reißfestigkeit,	trocken: naß:	31,7 cN/tex 10,2 cN/tex
Reißdehnung,	trocken: naß:	8,8 % 16,2 %
Anfangsmodul,	trocken: naß:	1059 cN/tex 165 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,97.		

Beispiel 7

Wie Beispiel 6 aber zusätzlich unter Verwendung eines Spinnbades (Fällbad), bestehend aus einer 10 %-igen wäßrigen Caprolactamlösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		3,9 tex
Reißfestigkeit,	trocken: naß:	16,5 cN/tex 4,0 cN/tex
Reißdehnung,	trocken: naß:	5,6 % 27,0 %
Anfangsmodul,	trocken: naß:	669 cN/tex 49 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,95 (s. Abb. 2).		

Beispiel 8

Wie Beispiel 1 mit einem Zusatz von 25 % Aminocaprinsäure, bezogen auf den Celluloseanteil, in der Spinnlösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		4,2 tex
Reißfestigkeit,	trocken: naß:	25,4 cN/tex 10,1 cN/tex
Reißdehnung,	trocken: naß:	7,1 % 11,9 %
Anfangsmodul,	trocken: naß:	1580 cN/tex 278 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,98.		

Beispiel 9

Wie Beispiele 8 aber zusätzlich unter Verwendung eines Spinnbades (Fällbad), bestehend aus einer 10 %-igen wäßrigen Aminocaprinsäurelösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		3,9 tex
Reißfestigkeit,	trocken: naß:	18,3 cN/tex 5,7 cN/tex
Reißdehnung,	trocken: naß:	6,1 % 23,4 %
Anfangsmodul,	trocken: naß:	760 cN/tex 63 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,96.		

Beispiel 10

Wie Beispiel 1 mit einem Zusatz von 25 % Aminopropanol, bezogen auf den Celluloseanteil, in der Spinnlösung. Die Faser besitzt die folgenden Parameter:

Titer:		4,1 tex
Reißfestigkeit,	trocken: naß:	24,9 cN/tex 10,5 cN/tex
Reißdehnung,	trocken: naß:	8,2 % 13,4 %
Anfangsmodul,	trocken: naß:	1126 cN/tex 129 cN/tex
Das Verhältnis der Höhen der NMR-Linien bei 88 und 85 ppm beträgt 0,99.		

Patentansprüche

- Flexible Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad, insbesondere für den textilen Einsatz, die durch Auspressen von Lösungen der Cellulose in wasserhaltigem N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO) durch Spinn Düsen über eine Luftstrecke in ein NMMNO-haltiges wässriges und/oder alkoholisches Fällbad, sowie durch herkömmliches Spülen, Nachbehandeln und Trocknen mit Festigkeiten zwischen 15 und 50 cN/tex erhalten werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen Anfangsmodul von kleiner als 1500 cN/tex besitzen und daß im hochaufgelösten ¹³C-NMR-Festkörperspektrum das Verhältnis der Höhen der Linien bei 88 ppm und 85 ppm (C-4-Bereich) über der Spektrumsgrundlinie ≤ 1 ist.
- Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern mit reduziertem Modul und vermindertem NMR-Ordnungsgrad gemäß Anspruch 1 durch Auspressen einer Lösung von Cellulose in wasserhaltigem NMMNO durch eine Spinn Düse über eine Luftstrecke in ein NMMNO-haltiges wässriges und/oder alkoholisches Fällbad und anschließendes Waschen, Nachbehandeln und Trocknen auf herkömmliche Weise, **dadurch gekennzeichnet**, daß sowohl der Spinnlösung der Cellulose als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile, in der Polymerlösung lösliche, niedermolekulare, organische Additive mit hauptsächlich stickstoffhaltigen Gruppierungen in definierten Mengen hinzugefügt werden.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Additive Amine, Amide oder andere Amino-Gruppen enthaltende Substanzen sind.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Amine, Amide oder andere Amino-Gruppen enthaltenden Substanzen, die als Additive eingesetzt werden, solche mit sauerstofftragenden Gruppen sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die sauerstofftragenden Gruppen Carbonylgruppen sind.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Amine, Amide oder andere Amino-Gruppen enthaltenden Substanzen, die als Additive eingesetzt werden, solche mit einer der Stickstoffgruppierung benachbarten sauerstofftragenden Gruppe sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additive Harnstoff, Caprolactam und/oder Aminocapronsäure eingesetzt werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Additiv Aminopropanol eingesetzt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Additive als Gemische miteinander eingesetzt werden, wenn mehrere Additive zum Einsatz kommen.
- 15 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Additive als Einzelkomponenten eingesetzt werden, auch wenn mehrere Additive zum Einsatz kommen.
- 20 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das bzw. die dem Fällbad zugesetzte(n) Additiv(e) dem bzw. den in der Spinnlösung enthaltenen Additiv(en) entsprechen.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mengen, in denen die Additive zur Spinnlösung hinzugefügt werden, einer Konzentration der Additive in der Spinnlösung, bezogen auf den Celluloseanteil der Spinnlösung, von mindestens 1 Masse-% und höchstens 200 Masse-% entsprechen.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mengen, in denen die Additive zur Spinnlösung hinzugefügt werden, einer Konzentration der Additive in der Spinnlösung, bezogen auf den Celluloseanteil der Spinnlösung, von mindestens 10 Masse-% und höchstens 100 Masse-% entsprechen.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Masseanteil der Additive am Fällbad mindestens 0,1 Masse-% und höchstens 20 Masse-% beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Masseanteil der Additive am Fällbad mindestens 1 Masse-% und höchstens 10 Masse-% beträgt.
- 40 16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasser im Fällbad teilweise oder vollständig durch Alkohole ersetzt ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wasser im Fällbad vollständig durch Alkohole ersetzt ist.
- 45 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkohole Isopropanol und/oder Amylalkohol eingesetzt werden.

50

55