(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 779 942 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.06.2000 Patentblatt 2000/25

(21) Anmeldenummer: **95931179.6**

(22) Anmeldetag: **22.08.1995**

(51) Int Cl.[7]: **D01F 2/00**, D01F 11/02, D06M 15/423, D06M 15/564 // D06M101:06

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/03327

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/07780 (14.03.1996 Gazette 1996/12)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEFASERN**

PROCESS FOR MANUFACTURING CELLULOSE FIBRES

PROCEDE DE FABRICATION DE FIBRES DE CELLULOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **06.09.1994 DE 4431635**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(60) Teilanmeldung: **99123391.7 / 0 985 747**
99123392.5 / 0 984 084

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **SCHROTT, Wolfgang**
  D-67459 Böhl-Iggelheim (DE)
- **BADURA, Wolfram**
  D-68219 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 359 039
EP-A- 0 392 349
EP-A- 0 516 361
EP-A- 0 531 820
EP-A- 0 538 977
EP-A- 0 621 366
WO-A-94/20656
WO-A-95/00697
DE-A- 4 142 275

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9426 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class F01, AN 94-211461 & JP,A,06 146 168 (NISSHINBO IND INC) , 27.Mai 1994**

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

EP 0 779 942 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren durch Behandlung der Fasern mit bestimmten reaktiven Verbindungen.

[0002] Aus der GB-A-2 043 525 ist die Herstellung von Cellulosefasern durch Spinnen einer Celluloselösung in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. einem N-Oxid eines tertiären Amins, wie N-Methylmorpholin-N-oxid, bekannt. In einem solchen Spinnprozeß wird die Celluloselösung durch eine geeignete Düse extrudiert und die resultierende Faservorstufe in Wasser gewaschen und danach getrocknet. Solche Fasern werden als "aus Lösungsmittel gesponnene Fasern" bezeichnet.

[0003] Solche aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern bieten viele anwendungstechnische Vorteile, neigen aber zum Fibrillieren. Darunter versteht man das Abspleißen feinster Faserfibrillen, die bei der Verarbeitung der Cellulosefasern in der Textilherstellung zu Problemen führen können.

[0004] Die WO-A-92/07124 empfiehlt zur Lösung dieses Problems die Behandlung der Cellulosefasern mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines Polymers, das über eine Vielzahl kationisch ionisierbarer Gruppen verfügt, z. B. ein Polyvinylimidazolin.

[0005] Weiterhin lehrt die EP-A-538 977 die Verwendung von Verbindungen, die 2 bis 6 funktionelle Gruppen aufweisen, die mit Cellulose reagieren können, z.B. Produkte auf Basis von Dichlortriazin, für diesen Zweck.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren bereitzustellen, das von anderen chemischen Defibrillierungsreagenzien ausgeht.

[0007] Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren vorteilhaft gelingt, wenn man die Fasern mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der hydrophil modifizierten Polyisocyanate behandelt.

[0008] Die hydrophil modifizierten Polyisocyanate werden in der Regel in Form von wäßrigen Dispersionen, welche im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln und weiteren Emulgatoren sind, beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

[0009] Als Basis für die erfindungsgemäß verwendeten hydrophil modifizierten Polyisocyanate dienen übliche Diisocyanate und/oder übliche höher funktionelle Polyisocyanate mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können alleine oder im Gemisch vorliegen.

[0010] Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt werden hiervon aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat.

[0011] Als übliche höher funktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

[0012] Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

(a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Triisocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

(b) Uretdiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich

um cyclische Dimersierungsprodukte von Diisocyanaten.

(c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris (6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5.

(d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.

(e) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.

(f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

[0013] Für die erfindungsgemäße Verwendung werden aliphatische Diisocyanate und aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate besonders bevorzugt.

[0014] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate, die für die erfindungsgemäße Verwendung besonders bevorzugt werden, mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die hydrophil machende Strukturelemente mit nichtionischen Gruppen oder mit polaren Gruppen, die nicht in Ionengruppen übergeführt werden können, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

[0015] Als solche NCO-reaktive Verbindungen mit hydrophil machenden Strukturelementen kommen vor allem hydroxylgruppenterminierte Polyether der allgemeinen Formel VII

$$R^8\text{-}E\text{-}(DO)_n\text{-}H \qquad (VII)$$

in der

R^8 für C_1- bis C_{20}-Alkyl, insbesondere C_1- bis C_4-Alkyl, oder C_2- bis C_{20}-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Glycidyl, Oxethyl, Phenyl, Tolyl, Benzyl, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl steht,

E Schwefel oder insbesondere Sauerstoff bezeichnet,

D Propylen oder vor allem Ethylen bedeutet, wobei auch insbesondere blockweise gemischt ethoxylierte und propoxylierte Verbindungen auftreten können, und

n für eine Zahl von 5 bis 120, insbesondere 10 bis 25 steht,

in Betracht.

[0016] Der Einsatz von nicht-ionisch hydrophil modifizierten Polyisocyanaten, welche die Polyether VII eingebaut enthalten, stellt daher auch eine bevorzugte Ausführungsform dar.

[0017] Hierbei handelt es sich besonders bevorzugt um auf C_1- bis C_4-Alkanol gestartete Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Polyether mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 7000, insbesondere 450 bis 1500.

[0018] Man kann aus den beschriebenen Diisocyanaten und/oder höher funktionalisierte Polyisocyanaten auch zuerst durch Umsetzung mit einem Unterschuß an hydroxylgruppenterminierten Polyestern, an anderen hydroxylgruppenterminierten Polyethern oder an Polyolen, z.B. Ethylenglykol, Trimethylolpropan oder Butandiol, Präpolymere erzeugen und diese Präpolymere dann anschließend oder auch gleichzeitig mit den Polyethern VII im Unterschuß zu den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten mit freien NCO-Gruppen umsetzen.

[0019] Es ist auch möglich, nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate aus Diisocyanat bzw. Polyisocyanat

und Polyalkylenglykolen der Formel HO-$(DO)_n$-H, in der D und n die oben genannten Bedeutungen haben, herzustellen. Dabei reagieren beide endständigen OH-Gruppen des Polyalkylenglykols mit Isocyanat ab.

[0020] Die aufgezählten Arten nicht-ionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 24 47 135, DE-A 26 10 552, DE-A 29 08 844, EP-A 0 13 112, EP-A 019 844, DE-A 40 36 927, DE-A 41 36 618, EP-B 206 059, EP-A 464 781 und EP-A 516 361 näher beschrieben.

[0021] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in anionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die hydrophil machende anionische Gruppen, insbesondere Säuregruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen, enthalten. Dabei liegt das Diisocyanat bzw. Polyisocyanat im stöchiometrischen Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

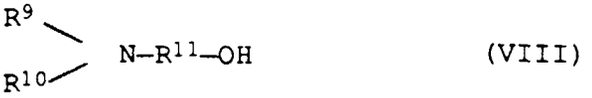
[0022] Als solche NCO-reaktiven Verbindungen mit anionischen Gruppen kommen vor allem Hydroxycarbonsäuren wie 2-Hydroxyessigsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 4-Hydroxybuttersäure oder Hydroxylpivalinsäure sowie 2,2-Bis- und 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)alkansäuren, z.B. 2,2-Bis(hydroxymethyl)essigsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)buttersäure oder 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)essigsäure, in Betracht. Die Carboxylgruppen können teilweise oder vollständig durch eine Base neutralisiert sein, um in einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Form vorzuliegen. Als Base tritt hierbei vorzugsweise ein tertiäres Amin auf, welches bekanntermaßen gegenüber Isocyanat inert ist.

[0023] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und anionisch hydrophobil modifizierenden Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Unterschuß aus den Polyethern VII und den beschriebenen Hydroxycarbonsäuren.

[0024] Die aufgezählten Arten anionisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 40 01 783, DE-A 41 13 160 und DE-A 41 42 275 näher beschrieben.

[0025] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate werden zur Überführung in kationisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate mit NCO-reaktiven Verbindungen umgesetzt, die chemisch eingebaute alkylierbare oder protonierbare Funktionen unter Ausbildung eines kationischen Zentrums enthalten. Insbesondere sind solche Funktionen tertiäre Stickstoffatome, welche bekanntermaßen gegenüber Isocyanat inert sind und sich leicht quaternieren oder protonieren lassen. Bei der Umsetzung von Diisocyanat bzw. Polyisocyanat mit diesen NCO-reaktiven Verbindungen liegen erstere im Überschuß vor, damit das resultierende hydrophil modifizierte Polyisocyanat noch freie NCO-Gruppen aufweist.

[0026] Als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen kommen vorzugsweise Aminoalkohole der allgemeinen Formel VIII



(VIII)

in der

R^9 und R^{10} lineares oder verzweigtes C_1- bis C_{20}-Alkyl, insbesondere C_1- bis C_5-Alkyl, bedeuten oder zusammen mit dem N-Atom einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der noch ein O-Atom oder ein tertiäres N-Atom enthalten kann, insbesondere einen Piperidin-, Morpholin-, Piperazin-, Pyrrolidin-, Oxazolin- oder Dihydrooxazin-Ring, wobei die Reste R^2 und R^3 noch zusätzlich Hydroxylgruppen, insbesondere jeweils eine Hydroxylgruppe, tragen können, und

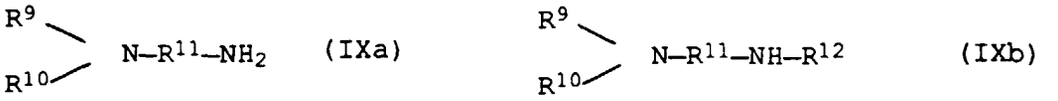
R^{11} eine C_2- bis C_{10}-Alkylengruppe, insbesondere eine C_2- bis C_6-Alkylengruppe, die linear oder verzweigt sein kann, bezeichnet,

in Betracht.

[0027] Als Aminoalkohole VIII eignen sich vor allem N-Methyldiethanolamin, N-Methyldi(iso)propanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Butyldi(iso)propanolamin, N-Stearyldiethanolamin, N-Stearyldi(iso)propanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dimethyl(iso)propanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N,N-Diethyl(iso)propanolamin, N,N-Dibutylethanolamin, N,N-Dibutyl(iso)propanolamin, Triethanolamin, Tri(iso)propanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)morpholin, N-(2-Hydroxypropyl)morpholin, N-(2-Hydroxyethyl)piperidin, N-(2-Hydroxypropyl)piperidin, N-Methyl-N'-(2-hydroxyethyl)piperazin, N-Methyl-N'-(2-hydroxypropyl)piperazin, N-Methyl-N'-(4-hydroxybutyl)piperazin, 2-Hydroxyethyl-oxazolin, 2-Hydroxypropyl-oxazolin, 3-Hydroxypropyl-oxazolin, 2-Hydroxyethyl-dihydrooxazin, 2-Hydroxypropyldihy-

drooxazin oder 3-Hydroxypropyl-dihydrooxazin.

[0028] Weiterhin kommen als derartige NCO-reaktive Verbindungen mit tertiären Stickstoffatomen vorzugsweise Diamine der allgemeinen Formel IXa oder IXb



(IXa) (IXb)

in der R^9 bis R^{11} die oben genannten Bedeutungen haben und R^{12} C_1- bis C_5-Alkyl bezeichnet oder mit R^9 einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, insbesondere einen Piperazin-Ring, bildet, in Betracht.

[0029] Als Diamine IXa eigenen sich vor allem N,N-Dimethyl-ethylendiamin, N,N-Diethyl-ethylendiamin, N,N-Dimethyl-1,3-diamino-2,2-dimethylpropan, N,N-Diethyl-1,3-propylendiamin, N-(3-Aminopropyl)morpholin, N-(2-Aminopropyl)morpholin, N-(3-Aminopropyl)piperidin, N-(2-Aminopropyl)piperidin, 4-Amino-1-(N,N-diethylamino)pentan, 2-Amino-1-(N,N-dimethylamino)propan, 2-Amino-1-(N,N-diethylamino)propan oder 2-Amino-1-(N,N-diethylamino)-2-methylpropan.

[0030] Als Diamine IXb eignen sich vor allem N,N,N'-Trimethyl-ethylendiamin, N,N,N'-Triethyl-ethylendiamin, N-Methylpiperazin oder N-Ethylpiperazin.

[0031] Weiterhin können als NCO-reaktive Verbindungen auch Polyether(poly)ole mit eingebauten tertiären Stickstoffatomen, die durch Propoxylierung und/oder Ethoxylierung von Aminstickstoff aufweisenden Startermolekülen herstellbar sind, eingesetzt werden. Derartige Polyether(poly)ole sind beispielsweise die Propoxylierungs- und Ethoxylierungsprodukte von Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin oder N-Methylanilin.

[0032] Andere verwendbare NCO-reaktive Verbindungen sind tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyester- und Polyamidharze, tertiäre Stickstoffatome aufweisende urethangruppenhaltige Polyole sowie tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyhydroxypolyacrylate.

[0033] Die beschriebenen Diisocyanate und/oder höher funktionalisierten Polyisocyanate können auch mit einer Mischung aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und kationisch hydrophil modifizierenden Verbindungen, welche nacheinander oder gleichzeitig zugegeben werden, umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Unterschuß aus den Polyethern VII und den Aminoalkoholen VIII oder den Diaminen IXa bzw. IXb. Auch Mischungen aus nicht-ionisch hydrophil modifizierenden und anionisch hydrophil modifizierenden Verbindungen sind möglich.

[0034] Die aufgezählten Arten kationisch hydrophil modifizierter Polyisocyanate sind in den Schriften DE-A 42 03 510 und EP-A 531 820 näher beschrieben.

[0035] Da die genannten hydrophil modifizierten Polyisocyanate in der Regel in wäßrigen Medien eingesetzt werden, ist für eine ausreichende Dispergierbarkeit der Polyisocyanate zu sorgen. Vorzugsweise wirken innerhalb der Gruppe der beschriebenen hydrophil modifizierten Polyisocyanaten bestimmte Umsetzungsprodukte aus Di- bzw. Polyisocyanaten und hydroxylgruppenterminierten Polyethern (Polyetheralkoholen) wie den Verbindungen VII als Emulgatoren für diesen Zweck.

[0036] Die erzielten guten Ergebnisse mit den hydrophil modifizierten Polyisocyanaten in wäßrigen Medien sind um so überraschender, da zu erwarten war, daß Isocyanate sich in wäßrigem Milieu rasch zersetzen. Trotzdem weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisocyanate in der wäßrigen Flotte eine Topfzeit von mehreren Stunden auf, d. h. die vorliegenden Polyisocyanat-Dispersionen sind im Rahmen der üblichen Verarbeitungsdauer stabil. Von einer Dispersion wird gesagt, daß sie stabil ist, wenn ihre Komponenten ineinander dispergiert bleiben, ohne daß sie sich in diskrete Schichten trennen. Mit dem Ausdruck "Topfzeit" ist die Zeit gemeint, während der die Dispersionen verarbeitbar bleiben, bevor sie gelieren und abbinden. Wäßrige Isocyanat-Dispersionen gelieren und binden ab, weil eine Reaktion zwischen dem Wasser und dem Isocyanat stattfindet, wobei ein Polyharnstoff entsteht.

[0037] Die Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern generell in einem wäßrigen System, vorzugsweise in wäßriger Lösung oder Emulsion, zur Anwendung gelangen, wobei das wäßrige System im allgemeinen, bezogen auf das Gewicht des wäßrigen Systems, 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, der Verbindungen aufweist.

[0038] Die Herstellverfahren für aus Lösungsmittel gesponnene Cellulosefasern laufen in der Regel in 4 Stufen ab.

Stufe 1: Lösen der Cellulose in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel

Stufe 2: Extrudieren der Lösung durch eine Düse unter Bildung der Faservorstufe.

Stufe 3: Behandlung der Faservorstufe mit Wasser um Lösungsmittel zu entfernen und die Cellulosefaser auszubilden

Stufe 4: Trocknung der Faser

[0039] Als Lösungsmittel in Stufe 1 wird vorzugsweise N-Methylmorpholin-N-oxid verwendet.

[0040] Die feuchte Faser, die in Stufe 3 erhalten wird, wird als nichtgetrocknete Faser bezeichnet und weist in der Regel, bezogen auf das Trockengewicht der Faser, 120 bis 150 Gew.-% Wasser auf.

[0041] Der Wassergehalt der getrockneten Faser beträgt im allgemeinen, bezogen auf das Trockengewicht der Faser, 60 bis 80 Gew.-%.

[0042] Die erfindungsgemäße Behandlung mit den Verbindungen kann entweder an der feuchten Faser (während oder nach Stufe 3) oder an der getrockneten Faser (nach Stufe 4) erfolgen. Es ist aber auch eine Behandlung im Stadium der Faserherstellung (Stufe 2), z.B. in einem Fällbad, möglich.

[0043] Wenn die Behandlung an der feuchten Faser erfolgt, so kann dies beispielsweise durch Zugabe des wäßrigen Systems der Verbindungen zu einem zirkulierenden Bad geschehen, das die Faservorstufe enthält. Die Faservorstufe kann dabei z.B. als Stapelfaser vorliegen.

[0044] Wenn die Behandlung an der getrockneten Faser erfolgt, so kann diese z.B. als Stapelfaser, Vlies, Garn, Maschenware oder Gewebe vorliegen. Die Behandlung der Fasern in diesem Fall kann z.B. in wäßriger Flotte erfolgen.

[0045] Im Gegensatz zu der in der EP-A-538 977 beschriebenen Methode kann im erfindungsgemäßen Verfahren auf die Anwesenheit von Alkali verzichtet werden.

[0046] Die Behandlung wird in der Regel bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 180°C, vorgenommen. Dabei erfolgt eine chemische Reaktion der Verbindungen mit den Hydroxygruppen der Cellulose, wobei auch eine chemische Verknüpfung zwischen Hydroxygruppen verschiedener Cellulose-Fibrillen möglich ist. Dadurch wird die Stabilität der Faser erhöht.

[0047] Die Zeitdauer der Behandlung beträgt üblicherweise 1 Sekunde bis 20 Minuten, vorzugsweise 5 bis 60 Sekunden und insbesondere 5 bis 30 Sekunden.

[0048] Beim Imprägnierverfahren kann die Behandlung sowohl bei Raumtemperatur (20°C) mit anschließender Trocknung bis 100°C als auch bei Durchführung von Kondensationen bei Temperaturen bis zu 200°C, insbesondere bei 150 bis 180°C, erfolgen.

[0049] Die Behandlung der feuchten oder getrockneten Faser kann mit 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Faser, der Verbindungen erfolgen. In manchen Fällen kann es jedoch auch vorteilhaft sein, die genannten Mengen noch zu erhöhen, z.B. bis auf ca. 20 Gew.-%.

[0050] Bei der Behandlung können weitere hierbei übliche Hilfsmittel in den hierfür üblichen Mengen mitverwendet werden. Insbesondere sind hier Antimigrationsmittel, beispielsweise auf Basis von Oxethylierungsprodukten, zu erwähnen.

[0051] Wie bereits ausgeführt, können die Verbindungen gegenüber den in der EP-A-538 977 beschriebenen Verbindungen rein thermisch (ohne Alkali) fixiert werden, wodurch sie sich optimal in den Faserherstellungsprozeß integrieren lassen. Die Anfärbbarkeit der so behandelten Fasern mit allen üblichen Cellulosefaserfarbstoffen, auch Reaktivfarbstoffen, ist in der Regel möglich.

[0052] Unter Anwendung der in der EP-A-538 977 beschriebenen Testmethoden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, können vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus Lösungsmitteln gesponnenen Cellulosefasern mit verringerter Neigung zum Fibrillieren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mit einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der hydrophil modifizierten Polyisocyanate behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen nicht-ionisch hydrophil modifizierte Polyisocyanate, welche hydroxylgruppenterminierte Polyether der allgemeinen Formel VII

$$R^8\text{-E-(DO)}_n\text{-H} \qquad \text{(VII)}$$

in der

R^8 für C_1- bis C_{20}-Alkyl oder C_2- bis C_{20}-Alkenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Glycidyl, Oxethyl, Phenyl, Tolyl, Benzyl, Furfuryl oder Tetrahydrofurfuryl steht,

E Schwefel oder Sauerstoff bezeichnet,

D Propylen oder Ethylen bedeutet und

n für eine Zahl von 5 bis 120 steht,

eingebaut enthalten, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern mit 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Fasern, der Verbindungen behandelt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei einer Temperatur von 20 bis 200°C vornimmt.

Claims

1. A process for producing solvent-spun cellulosic fibers having a reduced tendency to fibrillate, which comprises treating the fibers with one or more compounds from the group of the hydrophilic modified polyisocyanates.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the compounds used are nonionically hydrophilic modified polyisocyanates containing hydroxyl-terminated polyethers of the general formula VII

$$R^8\text{-}E\text{-}(DO)_n\text{-}H \qquad \text{(VII)}$$

where

R^8 is C_1-C_{20}-alkyl, C_2-C_{20}-alkenyl, cyclopentyl, cyclohexyl, glycidyl, hydroxyethyl, phenyl, tolyl, benzyl, furfuryl or tetrahydrofurfuryl,

E is sulfur or oxygen,

D is propylene or ethylene, and

n is from 5 to 120.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the fibers are treated with from 0.1 to 10% by weight, based on the dry weight of the fibers, of the compounds.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the treatment is carried out at from 20 to 200°C.

Revendications

1. Procédé de fabrication de fibres de cellulose filées à partir de solvants et présentant une tendance à la fibrillation abaissée, caractérisé en ce que l'on traite les fibres avec un ou plusieurs composés choisis dans le groupe des polyisocyanates hydrophiles modifiés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que composés, des polyisocyanates modifiés hydrophiles non ioniques comprenant des polyéthers à terminaison hydroxyle de formule générale VII

$$R^8\text{-}E\text{-}(DO)_n\text{-}H \qquad \text{(VII)}$$

dans laquelle

R^8 représente un groupement alkyle en C_1-C_{20}, ou alcényle en C_2-C_{20}, cyclopentyle, cyclohexyle, glycidyle, oxéthyle, phényle, tolyle, benzyle, furfuryle ou tétrahydrofurfuryle,
E représente du soufre ou de l'oxygène,
D représente un groupement propylène ou éthylène et
n est mis pour un nombre de 5 à 120.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on traite les fibres avec 0,1 à 10% en poids des composés, par rapport au poids sec des fibres.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on effectue le traitement à une température de 20 à 200°C.