

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 799 333 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(21) Anmeldenummer: **95943196.6**

(22) Anmeldetag: **22.12.1995**

(51) Int Cl.7: **D01F 2/00**, D01F 11/02

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP95/05109

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 96/20302 (04.07.1996 Gazette 1996/30)

(54) **CELLULOSISCHE FASERN UND GARNE MIT REDUZIERTER NEIGUNG ZUR
FIBRILLENBILDUNG**

CELLULOSE FIBRES AND YARNS WITH A REDUCED TENDENCY TO FORM FIBRILS

FIBRES ET FILS DE CELLULOSE PRESENTANT UNE PROPENSION REDUITE A LA FORMATION
DE FIBRILLES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE GB IT

(30) Priorität: **23.12.1994 DE 4446307**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.10.1997 Patentblatt 1997/41

(73) Patentinhaber: **Akzo Nobel N.V.**
6824 BM Arnhem (NL)

(72) Erfinder: **HASHEMZADEH, Abdulmajid**
D-63820 Elsenfeld (DE)

(74) Vertreter: **Fett, Günter, Dipl.-Ing. et al**
Acordis AG
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-94/20656

- **LENZINGER BERICHTE, Nr. 9, September 1994**
LENZING, AUSTRIA, Seiten 73-80, BERND
DANNHORN 'DER EINFLUSS DER
AUSRÜSTUNG MIT VERNETZERN UND
ADDITIVEN BEI ARTIKELN AUS
LYOCELLFASERN'

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 0 799 333 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft cellulosische Fasern oder Garne mit reduzierter Neigung zur Fibrillenbildung sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger Fasern oder Garne, wobei die Fasern vorzugsweise nach dem NMMO-Fadenbildungsprozeß hergestellt werden.

[0002] Cellulosische Fasern und Garne sind seit langem bekannt. Die wichtigsten klassischen Herstellungsverfahren sind der sogenannte Kupferammoniumprozeß und das Viskoseverfahren.

[0003] Es ist ebenfalls bereits seit langem bekannt, cellulosische Polymere in einem Aminoxid eines tertiären Amins, ggf. in Gegenwart von Wasser zu lösen und aus diesen Lösungen durch Pressen durch Düsenwerkzeuge Formkörper wie Fasern, Filamente, Garne, Filme u.dgl. herzustellen. Als besonders geeignet haben sich dabei Verfahren herausgestellt, die mit N-Methylmorpholin-N-oxid arbeiten und die heute im Mittelpunkt des wirtschaftlichen Interesses und der Entwicklungsarbeiten stehen. Verfahren zur Herstellung derartiger Formkörper unter Verwendung von N-Methylmorpholin-N-oxid, im folgenden NMMO-Verfahren genannt, bestehen im wesentlichen darin, daß man zunächst aus Cellulose, z.B. Baumwoll-Linters, Zellstoff u.dgl., Wasser und NMMO eine Suspension herstellt und diese durch Erwärmen und Entzug eines Teils des Wassers in eine Lösung überführt.

[0004] Diese Lösung wird sodann filtriert und durch eine Düse, vorzugsweise unter Zwischenschaltung eines Luftspalts, in ein meistens wäßriges Fällbad extrudiert, wobei durch Koagulation die Formkörper wie Fäden, Garne, Filme u.dgl. entstehen. Diese Formkörper werden sodann gewaschen, um noch vorhandenes tertiäres Aminoxid zu entfernen. Anschließend kann der Formkörper getrocknet und in üblicher Weise weiterverarbeitet, z.B. aufgewickelt werden, usw.

[0005] Das NMMO-Verfahren zeichnet sich gegenüber den klassischen Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern vor allem dadurch aus, daß es sich dabei im wesentlichen um physikalische Vorgänge handelt, so daß zumindest theoretisch keine chemischen Reaktionen stattfinden und keine chemischen Nebenprodukte entstehen, die als Abfallprodukte entsorgt oder durch chemische Methoden wieder in die Ausgangsprodukte umgewandelt werden müßten. Das NMMO-Verfahren gehört somit grundsätzlich zu den sehr umweltfreundlichen Verfahren. Außerdem ist das eigentliche Ausgangsprodukt ein nachwachsender Rohstoff, und das cellulosische Endprodukt ist biologisch bestens abbaubar.

[0006] Es hat sich aber gezeigt, daß die cellulosischen Fasern, insbesondere solche, die nach dem NMMO-Verfahren hergestellt werden, vor allem im nassen Zustand zur Fibrillierung neigen, vor allem, wenn mechanische Kräfte auf die Fasern einwirken. Dies ist u.a. beim Färben der Fall, es tritt auch bereits beim Waschen der Fasern auf, wenn sie nach Verlassen des Fällbades von noch vorhandenem Lösungsmittel befreit werden sollen. Die einmal vorhandenen Fibrillen machen sich natürlich bei allen Weiterverarbeitungsvorgängen, auch im trockenen Zustand, mehr oder weniger unangenehm bemerkbar.

[0007] So bildet sich Staub in stärkerem Maße, es spalten sich feine Fibrillen ab, die sich kringelförmig zusammenrollen. Auch können ganze Fibrillen abreißen.

[0008] Es mag zwar zutreffen, daß die Fibrillenbildung für die Erzielung spezieller Oberflächeneffekte von Nutzen sein kann, aber für die meisten Einsatzzwecke ist die Fibrillenbildung unerwünscht.

[0009] Man hat sich schon bemüht, den Nachteilen der Fibrillenbildung dadurch entgegen zu wirken, daß man z.B. gefärbte Gewebe mit marktgängigen, formaldehydarmen Cellulosevernetzern ausrüstet. Dadurch wird zwar die Fibrillenbildung im Gewebe reduziert, man muß jedoch in Kauf nehmen, daß das Gewebe einen härteren Griff aufweist.

[0010] Eine entsprechende Vernetzung vor dem Färben bringt mit sich, daß neben anderen Nachteilen auch die Anfärbbarkeit erheblich reduziert wird.

[0011] Ein weiteres Verfahren zur Reduzierung der Fibrillenbildung wird in der internationalen Patentanmeldung WO 92-07124 beschrieben. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man die noch nicht getrockneten Cellulosefasern mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines Polymeren behandelt, das eine Vielzahl von kationischen Gruppen besitzt. Da diese Polymere aber sehr leicht wieder ausgewaschen werden, wird empfohlen, einen Vernetzer mitzuverwenden, insbesondere zusammen mit einem Katalysator. Dabei wird jedoch die Anfärbbarkeit der Faser ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, ferner geht die Dehnung der Fasern zurück.

[0012] Obwohl bereits zahlreiche Methoden bekannt sind, die Fibrillenbildung bei cellulosischen Fasern zu reduzieren, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserten Fasern und Garnen mit reduzierter Fibrillenbildung sowie nach verbesserten und wirtschaftlich arbeitenden Verfahren zur Herstellung derartiger Fasern.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, cellulosische Fasern und Garne zur Verfügung zu stellen, insbesondere solche, welche nach dem NMMO-Verfahren gewonnen wurden, die über eine reduzierte Neigung zur Fibrillenbildung verfügen, die gleichzeitig aber eine sehr gute Anfärbbarkeit besitzen, daß heißt eine Anfärbbarkeit, die im wesentlichen der Anfärbbarkeit von unbehandelten Fasern entspricht bzw. nur unwesentlich reduziert ist, und deren mechanische textile Daten, insbesondere die Dehnung gegenüber unbehandelten Fasern nicht oder nur unwesentlich verschlechtert sind. Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem derartige Fasern zugänglich sind, das wirtschaftlich arbeitet, zu reproduzierbaren Ergebnissen führt, das kontinuierlich arbeitet,

das eine hohe Spinnengeschwindigkeit erlaubt und das keine nachträglichen diesbezüglichen Reinigungs- oder Neutralisierungsstufen benötigt.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern oder Garnen mit reduzierter Neigung zur Fibrillenbildung durch Behandeln von nach dem Fadenbildungsprozeß gewaschenen aber noch nicht getrockneten Fasern oder Garnen mit einem Vernetzungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern oder Garne mit amino-, polyalkylenoxid-, epoxy- oder carboxylfunktionell modifizierten, reaktiven Polysiloxanen unter Selbstvernetzung derselben behandelt.

[0015] Vorzugsweise werden die reaktiven Siloxane in Kombination in an sich bekannten insbesondere aber mit formaldehydarmen oder -freien Vernetzern eingesetzt.

[0016] Die reaktiven Polysiloxane sind vorzugsweise seitenkettenmodifiziert.

[0017] Vorzugsweise werden Fasern oder Garne behandelt, welche entsprechend dem NMMO-Verfahren gewonnen wurden.

[0018] Es ist besonders vorteilhaft, die selbstvernetzenden, reaktiven Polysiloxane als wäßrige Dispersion oder als Lösung in einer Konzentration von 0,1 bis 5%, berechnet als reaktives Polysiloxan einzusetzen. Lösungen der Siloxane können als wäßrige, alkoholische oder wäßrig/ alkoholische Lösungen vorliegen; die Lösungen können aber auch unter Verwendung anderer Lösungsmittel wie Toluol, Aceton u.dgl. hergestellt worden sein.

[0019] Als wäßrige Dispersionen sind wäßrige Mikroemulsionen besonders geeignet. Unter Mikroemulsionen versteht man besonders feinteilige Emulsionen, bei denen die Partikelgrößen der verteilten Flüssigkeitsteilchen vorwiegend im Nanometerbereich liegen, z.B. bei 40 nm.

[0020] Die Emulsionen können übliche ionische oder nichtionische Emulgatoren enthalten.

[0021] Die erfindungsgemäße Behandlung findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 180 bis 250°C statt, wobei Behandlungszeiten von 0,5 Sekunden bis 5 Minuten, insbesondere 10 Sekunden bis 20 Sekunden, bevorzugt werden. Die Behandlung an einer heißen Kontaktplatte ist besonders vorteilhaft.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich vorteilhaft kontinuierlich durchführen.

[0023] Die Behandlung der noch nicht getrockneten Fasern, Fäden, Filamenten, Garnen u.dgl. mit den reaktiven Polysiloxanen unter Bedingungen, bei denen im wesentlichen lediglich eine Selbstvernetzung des eingesetzten Siloxans stattfindet, kann auf verschiedene Weise geschehen. So kann man die Fasern durch ein Bad ziehen, welches aus der Siloxan-Dispersion bzw. -Lösung besteht. Eine weitere Möglichkeit, das reaktive Polysiloxan aufzubringen, besteht zum Beispiel darin, daß man die Dispersion oder die Lösung mit Hilfe entsprechender Vorrichtungen aufsprüht. Es ist aber auch eine Applikation mit Hilfe von Rollen möglich, über welche die Fasern geleitet werden, so daß sie das gelöste oder dispergierte Siloxan aufnehmen. Entsprechende Rollen, die auch über Rillen verfügen können, sind bekannt.

[0024] Nach dem Tränken, Aufsprühen oder Aufbringen des Siloxans wird die Faser zweckmäßigerweise zwischen zwei Walzen durchgeführt, um überschüssige Lösung oder Dispersion abzuquetschen. Die Faser wird sodann einer Zone zugeführt, in der eine erhöhte Temperatur herrscht. Vorzugsweise weist diese Strecke eine Temperatur von 180 bis 250°C auf. Diese Behandlung bei der erhöhten Temperatur beinhaltet gleichzeitig eine Trocknung der Fasern. In dieser Temperaturzone findet eine Vernetzung des aufgetragenen Siloxans statt, die im wesentlichen aus einer Selbstvernetzung besteht, d.h. eine Vernetzung des Polysiloxans mit den OH-Gruppen der Cellulose findet nicht oder nur in untergeordnetem Maße statt.

[0025] Es versteht sich von selbst, daß die Zeit, bei der die Selbstvernetzung stattfindet, von der Temperatur abhängig ist. So reicht eine Behandlung von 1 bis 20 Sekunden bei einer Temperatur von 250°C meistens völlig aus um die Selbstvernetzung zu bewirken.

[0026] Auf diese Weise ist eine sehr hohe Produktivität und Arbeitsgeschwindigkeit möglich.

[0027] Für die Behandlung bei höherer Temperatur kann ein üblicher mit heißer Luft betriebener Konvektionstrockner eingesetzt werden.

[0028] Es sind jedoch auch weitere Methoden möglich. So können die Fasern oder das Garn z.B. über eine Kontaktheizplatte geleitet werden, die auf eine Temperatur von beispielsweise 250°C eingestellt ist. Bei Verwendung von Kontaktheizplatten ist die Behandlungsdauer meistens noch kürzer, als das bei einem konventionellen Konvektionstrockner der Fall ist. So reichen schon Zeiten von etwa 0,5 bis 1 bis 2 Sekunden aus, um die Selbstvernetzung zu bewirken und die Faser zu trocknen.

[0029] Es ist auch möglich, zusätzlich zu der Kontaktheizplatte noch heiße Luft einzusetzen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß man die Fasern mit Strahlen behandelt, z.B. mit Mikrowellen, UV-Licht u.dgl.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

[0031] Ein Slurry bestehend aus ca. 13% Cellulose (80% Viskokraft ELV und 20% Viskokraft VHV, im Handel erhältliche Cellulose-produkte z.B. bei der Firma International Pulp Sales Comp., New York, USA), 87% wäßriger NMMO-Lösung mit einem Wassergehalt von ca. 20° wird kontinuierlich einem Extruder zugeführt, der eine Einrichtung enthält, um Wasser zu entziehen.

[0032] Durch teilweise Wasserabtrennung entsteht eine Spinnlösung der Zusammensetzung: Cellulose 14%, Was-

ser 11%, NMMO 74,86%. Die Spinnlösung enthält zusätzlich als Stabilisator 0,14% Gallussäurepropylester.

[0033] Diese Spinnlösung, welche eine Temperatur von 120°C besitzt, wird mittels einer Spinnpumpe durch eine Spinnöse mit 50 Löchern - der Einzelllochdurchmesser beträgt 130 µm - in einen Luftspalt gepreßt. Der Luftspalt hat eine Länge von 18 cm. In dem Luftspalt findet eine Verstreckung von 15,9 statt; anschließend werden die Filamente

[0034] Die Fäden werden aus dem Fällbad abgezogen und in eine Waschstrecke geführt, in der das im Faden noch verbliebene NMMO ausgewaschen wird. Nach Verlassen der Waschstrecke wird ein Teil des Wassers abgestreift; zusätzlich wird die Faser mit einem Luftstrahl von Zimmertemperatur angeblasen, so daß die Faser noch einen Restwassergehalt von ca. 300% aufweist. Über eine rotierende Galette wird eine wäßrige Dispersion des aktiven Siloxans aufgebracht. Nach Passieren einer Abquetschwalze wird die Faser durch einen Konvektionstrockner geleitet, der eine Temperatur von 250°C aufweist. Die Verweilzeit der Faser im Trockner beträgt 10 Sekunden.

[0035] Nach Verlassen des Trockners wird die Faser unter Verwendung einer Düse auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 11% eingestellt. Dabei wird gleichzeitig eine übliche Avivage aufgetragen.

[0036] Der vorstehende Versuch wurde mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen im Bad gefahren. Es kam stets ein Garn mit 50 Fäden und einem Gesamtiter von 75 dtex zum Einsatz. Zum Aufbringen des Vernetzungsmittels wurde eine wäßrige Mikroemulsion verwendet, die im Handel unter der Bezeichnung CT 96 E bei der Firma Wacker-Chemie GmbH, München erhältlich ist.

Tabelle 1

Garn 75f50	Vernetzerkonzentration/ Bad CT 96 E [Gew. %]	Reißzeiten [Min.]	Dehnung [%]	Fein. Kraft [cN/tex]	Modul 0.5-0.7% [cN/tex]	Anfärbbarkeit [L]
Blindversuch	-	0.9	7.0	32.1	1486	47.6
Versuchs- Nr.						
1	0.10	1.8	8.5	32.6	1496	47.1
2	0.25	2.1	8.3	32.4	1580	43.6
3	0.30	2.3	8.1	33.3	1567	46.5
4	0.50	3.1	9.0	33.7	1615	44.5
5	1.00	6.5	8.8	33.5	1558	44.1
6	1.50	7.5	9.0	33.4	1515	43.9
7	2.00	>15.0	8.6	33.2	1563	43.7
8	2.50	>15.0	8.5	31.8	1479	46.4

[0037] Oberflächenvernetzung **an nassen Garnen** mit CT 96 E bei 250°C für 10 Sekunden und die Ergebnisse bei den Textildaten und der Anfärbbarkeit

Tabelle 2

Garn 75f50	Vernetzerkonzentration/ Bad CT 96 E [Gew. %]	Reißzeiten [Min.]	Dehnung [%]	Fein. Kraft [cN/tex]	Modul 0.5-0.7% [cN/tex]	Anfärbbarkeit [L]
Blindversuch	-	0.7	5.6	33.5	1188	50.4
Versuchs- Nr.						
9	0.20	0.8	4.6	32.1	1313	51.2
10	0.5	0.7	4.7	32.2	1319	40.5
11	1.0	0.9	4.8	32.0	1380	49.6
12	1.5	2.1	4.6	31.6	1421	50.3
13	2.5	3.2	5.4	31.5	1337	49.8

[0038] Oberflächenvernetzung **an trockenen Garnen** mit CT 96 E bei 250°C für 10 Sekunden und die Ergebnisse bei den Textildaten und der Anfärbbarkeit

[0039] Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte zeigen, daß eine Selbstvernetzung am nassen Garn, das heißt, welches noch nicht getrocknet wurde und somit noch die Primärquellung besitzt, eine hervorragende Dehnung hat, d. h. die Dehnung ist nicht reduziert. Die Anfärbbarkeit ist hervorragend. Insbesondere die Reißzeiten sind sehr hoch

und gegenüber den Reißzeiten am unbehandelten Faden mindestens verdoppelt, wozu bereits eine sehr niedrige Konzentration des Vernetzers im Bad ausreicht. Bei Konzentrationen von 2% Vernetzer im Vernetzungsbad wird die Reißzeit von 0.9 Minuten auf mehr als 15 Minuten erhöht, d.h. um mehr als eine Größenordnung.

[0040] Zur Beurteilung der Anfärbbarkeit dient die Zahl L, die auf folgende Weise gemessen wurde:

Anfärbbarkeit:

[0041] Die Anfärbung der Faser wurde nach folgender Rezeptur durchgeführt:

I. Vorbereitung:

- a. Vorreinigung: 2 ml/l Elvapur N 90 (erhältlich bei der Firma Akzo Nobel Chemicals, Düren), 1 g/l Soda kalz., 20 Minuten bei 60°C behandeln
- b. Spülen: Permutitwasser, kalt

II. Färben: Flottenverhältnis 1:30 (Permutitwasser)

0.5 g/l Solophenylblau GL (erhältlich bei der Firma Ciba-Geigy, Basel, Schweiz), 250% bezogen auf Gewebebezug 5 g/l Glaubersalz kalz.

Dem 60°C warmen Färbebad wird der gut gelöste Farbstoff zugesetzt und das Gewebe 15 Minuten bei gleichbleibender Temperatur gefärbt. Dann werden 5 g/l Glaubersalz (mit kochendem Wasser gelöst) in 3 Portionen innerhalb 5 Minuten zugegeben und weitere 15 Minuten bei gleichbleibender Temperatur gefärbt. Die Gesamtfärbezeit beträgt 35 Minuten.

III. Nachbehandlung:

- a. Spülen: Mit Brunnenwasser gut spülen
- b. Trocknen: Gewebe auf Trockenrahmen ausspannen und bei Raumtemperatur trocknen

[0042] Die Messung der Anfärbbarkeit der Gewebe wurde mit Hilfe der Minolta Chroma-Meter Cr-300, Cr-310 und CR-331 durchgeführt.

[0043] Der Wert L ist ein Maß für die Helligkeit des gefärbten Produkts. Je niedriger dieser Wert ist, umso besser ist die Anfärbbarkeit.

[0044] In Tabelle 2 werden die Werte wiedergegeben, die an einem an sich gleichen Garn wie in Tabelle 1 erhalten worden sind mit dem Unterschied, daß die behandelten Garne bereits vor der Behandlung getrocknet worden sind, d. h. keine Primärquellung mehr besaßen. Die Reißzeiten sind gegenüber dem unbehandelten Garn bei den niedrigeren Konzentrationen praktisch unverändert. Erst bei erhöhten Konzentrationen ist eine Verbesserung festzustellen, die jedoch keineswegs an die Verbesserung heranreichen kann, welche bei noch nicht getrockneten Garnen erhalten werden.

[0045] Gegenstand der Erfindung sind ferner cellulosische Fasern und/oder Garne mit reduzierter Neigung zur Fibrillenbildung, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern oder Garne eine auf die noch die Primärquellung besitzenden Fasern aufgetragene Beschichtung aufweisen, die aus im wesentlichen selbstvernetzten, mindestens bifunktionellen reaktiven Siloxanen, wie in Anspruch 1 definiert, besteht. Vorzugsweise beträgt die Menge der Beschichtung 0,1 bis 1 Gew.% bezogen auf die cellulosischen Fasern bzw. Garne. Die Fasern sind weiter dadurch gekennzeichnet, daß sie eine, verglichen mit den nicht behandelten Fasern oder Garnen, keine oder nur unwesentliche Reduzierung der Dehnung und Anfärbbarkeit aufweisen. Sie sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß sie gegenüber den nicht behandelten Fasern eine mindestens doppelt so hohe Reißzeit aufweisen.

[0046] Vorzugsweise sind die Fasern oder Garne nach dem NMMO-Fadenbildungsprozeß hergestellt worden. Die Reißzeit ist ein Maß für die Fibrillierungstendenz der Fasern bzw. Garne (s. Tabellen I und II). Zur Messung der Reißzeit wird, wie in Figur 1 dargestellt, ein Bündel (1) aus 50 Filamenten, das an einem Ende mit einer Fadenklemme (2) fixiert ist, durch einen Fadenführer (3) geführt. Das Bündel (1) wird mit einem Y-Stück (4) in Bezug auf einen Ejektor (10) justiert. An den Ejektor (10) schließt sich ein Fadenführer (5) an, mit dem eine Umlenkung des Bündels (1) erfolgt, das an seinem zweiten Ende mit einem Gewicht 6 von 20 Gramm belastet wird. Der Abstand zwischen dem ersten Fadenführer (3) und dem Y-Stück (4), sowie zwischen dem Y-Stück (4) und dem Ejektoreintritt, beträgt jeweils ca. 3 cm. Der Abstand zwischen Ejektoraustritt und dem zweiten Fadenführer (5) beträgt etwa 11 cm. Der Ejektor (10) hat eine Länge von 22 mm.

[0047] Wie in Figur 2 perspektivisch dargestellt, weist der Ejektor (10) einen Eintrittsspalt (11) mit quadratischem Querschnitt für das Bündel (1) auf. Die Breite b_e und die Höhe h_e des Eintrittsspalts (11) betragen 1 mm. Im Abstand l_e von 8 mm vom Eintrittsspalt (11) weist der sich durch den gesamten Ejektor (10) erstreckende Fadenkanal (12) in

den beiden Seitenwänden (13, 13') sich gegenüberliegende Flüssigkeitszuführkanäle (14, 14') auf. Durch diese Flüssigkeitszuführkanäle (14, 14') strömt Wasser mit einer Temperatur von etwa 25°C unter einem Winkel α von 15° relativ zur Achse des Bündels (1). Das Wasser fließt mit einem Volumenstrom von insgesamt 45 l/h in den Fadenkanal (12) und tritt am Austrittsspalt (15) aus dem Ejektor (10) aus. Die Breite b_z der Flüssigkeitszuführkanäle (14, 14') beträgt 0,6 mm und ihre Höhe h_z 1 mm. Die Länge l_z der Zuführkanäle (14, 14') beträgt 6 mm. Die Breite b des Fadenkanals (12) von der Einmündung der Flüssigkeitszuführkanäle (14, 14') bis zum Austrittsspalt (15) beträgt 1,2 mm. Die Höhe h beträgt 1 mm. Die Speisung mit Wasser erfolgt durch Bohrungen (16, 16') mit einem Durchmesser von 4 mm von der Unterseite des Ejektors (10). Der Ejektor (10) ist von oben mit einem nicht dargestellten, plan aufliegenden Deckel verschlossen.

[0048] Zur Bestimmung der Reißzeit wird das Filamentbündel (1) gemäß Figur 1 in die Vorrichtungsteile eingelegt und mit dem Gewicht belastet. Die Wasserzuführung in dem Ejektor (10) stellt den Beginn der Zeitmessung dar. Die Zeitmessung wird zu dem Zeitpunkt beendet, in dem das Gewicht herabfällt, d.h. wenn das Bündel durchreißt. Für jedes Beispiel wurden 10 Einzelmessungen durchgeführt, und die angegebenen Daten für die Reißzeit stellen jeweils Mittelwerte aus diesen 10 Messungen dar. Je höher dieser Wert ist, desto geringer ist die Fibrillierung.

[0049] Funktionell reaktiv im Rahmen der Erfindung bedeutet, daß bei der Behandlung der Fasern mit dem Beschichtungsmittel, bei dem vorzugsweise eine erhöhte Temperatur angewandt wird, eine Vernetzung des aufgetragenen Mittels mit sich selbst stattfindet so etwa wie bei einer Selbstkondensation und daß praktisch keine Vernetzung mit der Cellulose, d.h. mit den Hydroxylgruppen der Cellulose stattfindet.

[0050] Da eine Vernetzung mit der Cellulose bei dieser Behandlung vermieden werden soll, kann die Selbstvernetzung prinzipiell in Abwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden.

[0051] Es kann zwar möglich sein, daß z.B. bei einer Lagerung eine Nachvernetzung stattfindet. Bisweilen ist dies sogar erwünscht und kann z.B. durch pH-Wert-Einstellung und/oder Katalysatoren gefördert werden. Diese Nachvernetzung unterscheidet sich jedoch von einer direkten Vernetzung, bei der die verschiedenen OH-Gruppen der Cellulosemoleküle brückenartig miteinander vernetzt werden, dadurch, daß das durch Selbstvernetzung entstandene Netzwerk nur noch an einzelnen Stellen mit Cellulose verbunden ist. Dabei entsteht sozusagen ein weitmaschiges elastisches Netzwerk, das nur an wenigen Stellen mit der Cellulose verankert ist.

[0052] Die Selbstvernetzung wird vorzugsweise bei pH-Werten von 4 bis 12 durchgeführt.

[0053] Reaktive Polysiloxane, die unter den Bedingungen der Selbstvernetzung verwendet werden können, werden z.B. in Textilveredlung 20 (1985) Nr. 1, Seiten 8 bis 12 beschrieben. Die amino-, polyalkylenoxid- und epoxid funktionell modifizierten reaktiven Siloxane werden in diesem Aufsatz beispielhaft durch Formeln wiedergegeben, die den Abbildungen 7, 9, 10 entsprechen. Carboxylfunktionell modifizierte Polysiloxane weisen als Seitenkettenmodifikation entsprechend die Carboxylgruppe auf. Es werden vorzugsweise die an der Seitenkette funktionell modifizierten Polysiloxane verwendet. Die Polysiloxane können einfach seitenkettenmodifiziert sein, d.h. sie weisen nur funktionelle Gruppen einer bestimmten Art auf, es ist aber auch möglich, zweifach modifizierte Siloxane einzusetzen, d.h. Polysiloxane, die unterschiedliche funktionelle Gruppen besitzen.

[0054] Die Endgruppen der modifizierten Polysiloxane sind vorzugsweise Hydroxyl-, Alkoxy- und gesättigte Alkylgruppen insbesondere die Methylgruppe. Polysiloxane mit der Vinylgruppe als Endgruppe sind im Rahmen der Erfindung weniger geeignet.

[0055] Die funktionell modifizierten Polysiloxane, welche erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind durchweg im Handel erhältliche Produkte. So werden z.B. in dem Prospekt der Firma Wacker Chemie GmbH, D81737 München "Textil und Silikone, Weichmacher und Elastomere" (Nr. 4696.3/93(8)) 90, Seite 10 aminofunktionelle Silikone dargestellt, wie sie erfindungsgemäß zum Einsatz gelangen können. Weitere verwendbare funktionelle Silikone sind dem Prospekt zu entnehmen. Geeignete Mikroemulsionen werden dort ebenfalls angeboten, z.B. die Silikonmikroemulsion CT96E auf Seite 14 des Prospekts.

[0056] Die erfindungsgemäß eingesetzten funktionellen reaktiven Polysiloxane werden bevorzugt mit weiteren üblichen Vernetzern, insbesondere in Kombination mit formaldehydarmen oder formaldehydfreien Vernetzern eingesetzt. Derartige mitverwendbare Vernetzer werden in folgenden Literaturstellen beschrieben, auf die sich hier ausdrücklich bezogen wird:

1. Stephen B. Sello

"Functional Finishes For Natural and Synthetic Fibres"

Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium 31, 229-249 (1977)

2. Clark M. Welch

"Durable Press Finishing without Formaldehyde"

Textile Chemist and Colorist, NMay 1990/Vol.22, No. 5, p. 13 - 16

3. Menachem Lewin and Stephen B. Sello

Handbook of Fiber Science and Technology: Volume II
Chemical Processing of Fibers and Fabrics

4. H. Mark

Chemical Aftertreatment of Textiles
John Wiley & Sons, Inc. 1971 ISBN 0-471-56989-5

[0057] Im Unterschied zu der erfindungsgemäßen Verwendung dienen die Silikone in dem dort angegebenen Aufsatz zum Vernetzen bei Cellulosefasern, die keine Primärquellung mehr aufweisen, d.h. bereits getrocknet worden sind, z. B. um den Fasern eine wasserabweisende Ausrüstung zu verleihen.

[0058] Die Behandlung unter Selbstvernetzungsbedingungen wird hingegen erfindungsgemäß an den Fasern, Fäden und Garnen zwischen der Waschstrecke, die sich an das Spinnbad anschließt und dem Trockner durchgeführt. Das heißt die Behandlung findet an den noch nicht getrockneten Fasern statt.

[0059] Unter Fasern sind im Rahmen der Erfindung auch Filamente, d.h. Endlos-Fasern zu verstehen.

[0060] Es war besonders überraschend, daß man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Fasern, Filamente und Garne erhält, die im wesentlichen noch ihre ursprüngliche Dehnung aufweisen und eine hervorragende Anfärbbarkeit besitzen und darüber hinaus eine unerwartet hohe Reduzierung der Neigung zur Fibrillenbildung besitzen. Die Fasern können in üblicher Weise weiterverarbeitet werden, d.h. aufgewickelt zu Garnen der verschiedensten Titer verarbeitet werden. Es können Gewebe, Gewirke und sonstige textile Flächengebilde hergestellt werden, die sich durch ihre niedrige Fibrillierneigung vorteilhaft gegenüber anderen Produkten auszeichnen.

[0061] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Fasern, Filamente und Garne aus allen üblichen cellulosischen Rohstoffen Produkten wie Baumwoll-Linters, Zellstoff u.dgl. herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Fasern oder Garnen mit reduzierter Neigung zur Fibrillenbildung durch Behandeln von nach dem Fadenbildungsprozeß gewaschenen aber noch nicht getrockneten Fasern oder Garnen mit einem Vernetzungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fasern oder Garne mit amino-, polyalkylenoxid-, epoxy- oder carboxylfunktionell modifizierten, reaktiven Polysiloxanen unter Selbstvernetzung derselben behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man seitenkettenmodifizierte reaktive Polysiloxane verwendet.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in Kombination mit an sich bekannten, insbesondere formaldehydarmen oder formaldehydfreien Vernetzern durchführt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Fasern oder Garne behandelt, welche durch einen Fadenbildungsprozeß nach dem NMMO-Verfahren gewonnen wurden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Behandeln der Fasern oder Garne eine wäßrige Dispersion oder eine Lösung in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.%, berechnet als reaktives Siloxan verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Behandlung der Fasern oder Garne eine wäßrige Mikroemulsion verwendet.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung bei einer Temperatur von 180 bis 250°C durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung an einer heißen Kontaktplatte durchführt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung an heißen Ga-

letten durchführt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in heißer Luft durchführt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in heißer Luft in Kombination mit einer heißen Kontaktplatte und/oder heißen Galetten durchführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren kontinuierlich durchführt.

13. Cellulosische Fasern oder Garne mit reduzierter Neigung zur Fibrillenbildung, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern oder Garne eine auf die noch eine Primärquellung besitzenden Fasern oder Garne aufgebrachte Beschichtung aufweisen, die aus im wesentlichen selbstvernetzten, amino-, polyalkylen-, epoxy- oder carboxylfunktionell modifizierten reaktiven Polysiloxanen besteht.

14. Fasern oder Garne nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch eine Beschichtungsaufgabe von 0,1 bis 1 Gew.% bezogen auf Gewicht cellulosische Faser, Filamente oder Garne.

15. Fasern, Fäden oder Garne nach Anspruch 13 oder 14, gekennzeichnet durch eine mindestens doppelt so hohe Reißzeit, bezogen auf die Reißzeit von gleichen Fasern oder Garnen, jedoch ohne Beschichten von selbstvernetzten, mindestens bifunktionellen reaktiven Siloxanen.

16. Cellulosische Fasern oder Garne nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern oder Garne nach dem NMMO-Fadenbildungsprozeß hergestellt worden sind.

Claims

1. Process for manufacturing cellulose fibers or yarns with a reduced tendency to form fibrils by treating fibers or yarns, which are washed after the filament forming process but not yet dried, with a cross-linking agent, characterized in that the fibers or yarns are treated with reactive polysiloxanes which are modified with amino, polyalkylene oxide, epoxy or carboxyl functional groups and which cross-link with themselves.

2. Process according to Claim 1, characterized in that reactive polysiloxanes are employed which are side chain modified.

3. Process according to one of Claims 1 to 2, characterized in that the treatment is carried out in combination with cross-linking agents known per se, in particular agents with low or no formaldehyde.

4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that fibers or yarns are treated which were obtained by filament formation according to the NMMO process.

5. Process according to one of the Claims 1 to 4, characterized in that an aqueous dispersion or a solution with a concentration of 0.1 to 5 per cent by weight, calculated as reactive siloxane, is used for the treatment of the fibers or yarns.

6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that an aqueous microemulsion is used for the treatment of the fibers or yarns.

7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the treatment is carried out at a temperature of 180 to 250°C.

8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the treatment is carried out on a hot contact plate.

9. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the treatment is carried out on hot galettes.

10. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the treatment is carried out in hot air.

11. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the treatment is carried out in hot air in combination with a hot contact plate and/or hot galettes.

12. Process according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the process is carried out continuously.

13. Cellulose fibers or yarns with a reduced tendency to form fibrils, characterized in that the fibers or yarns exhibit a coating which is applied to the fibers or yarns still exhibiting a primary swelling and which consists of reactive polysiloxanes which are modified with amino, polyalkylene, epoxy or carboxyl functional groups and which are essentially self cross-linked.

14. Fibers or yarns according to Claim 13, characterized by a coating thickness of 0.1 to 1 per cent by weight in relation to the weight of the cellulose fibers, filaments or yarns.

15. Fibers, filaments or yarns according to Claim 13 or 14, characterized by a breaking time which is at least twice as high compared to the breaking time of identical fibers or yarns which lack coating with self cross-linked, at least bifunctional reactive siloxanes.

16. Cellulose fibers or yarns according to one or more of Claims 13 to 15, characterized in that the fibers or yarns were produced according to the NMMO filament formation process.

Revendications

1. Procédé pour la fabrication de fibres ou fils cellulosiques ayant une tendance réduite à la fibrillation, par traitement des fibres ou fils lavés en sortie de l'étape de formation des fibres mais non encore séchés, avec un agent de réticulation, caractérisé par le fait que l'on traite les fibres ou fils avec des polysiloxanes réactifs fonctionnalisés par des groupes amino, polyalkylèneoxy, époxy ou carboxy, et l'autoréticulation de ceux-ci.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise des polysiloxanes réactifs fonctionnalisés au niveau des chaînes latérales.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement en utilisant en outre des agents de réticulation connus, en particulier des agents de réticulation pauvres en formaldéhyde ou exempts de formaldéhyde.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on traite des fibres ou fils obtenus par une étape de formation de fibres selon un procédé utilisant le N-oxyde de N-méthylmorpholine (procédé NMMO).

5. Procédé selon une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on utilise pour le traitement des fibres ou fils une dispersion aqueuse ou une solution ayant une concentration en siloxane réactif comprise entre 0,1 et 5 % en poids.

6. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise pour le traitement des fibres ou fils une microémulsion aqueuse.

7. Procédé selon une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement à une température allant de 180 à 250 °C.

8. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement sur une plaque de contact chaude.

9. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement sur des galettes chaudes.

10. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement dans de l'air chaud.

11. Procédé selon une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on réalise le traitement dans de l'air chaud en combinaison avec une plaque de contact chaude et/ou des galettes chaudes.

12. Procédé selon une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le traitement est un traitement en continu.

13. Fibres ou fils cellulosiques ayant une tendance réduite à la fibrillation, caractérisés par le fait que les fibres ou fils portent un revêtement appliqué sur les fibres ou fils présentant encore un gonflement primaire, lequel revêtement est constitué essentiellement de polysiloxanes réactifs fonctionnalisés par des groupes amino, polyalkylèneoxy, époxy ou carboxy.

14. Fibres ou fils selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le revêtement est présent à raison de 0,1 à 1 % en poids rapporté au poids des fibres, filaments ou fils cellulosiques.

15. Fibres, filaments ou fils selon la revendication 13 ou 14, caractérisés par un temps de rupture au moins deux fois plus long que le temps de rupture de fibres ou fils par ailleurs identiques mais ne portant pas de revêtement de siloxanes réactifs, au moins bifonctionnels, autoréticulés.

16. Fibres ou fils cellulosiques selon une ou plusieurs des revendications 13 à 15, caractérisés par le fait que les fibres ou fils ont été préparés selon un procédé de formation de fibres utilisant le N-oxyde de N-méthylmorpholine (procédé NMMO).

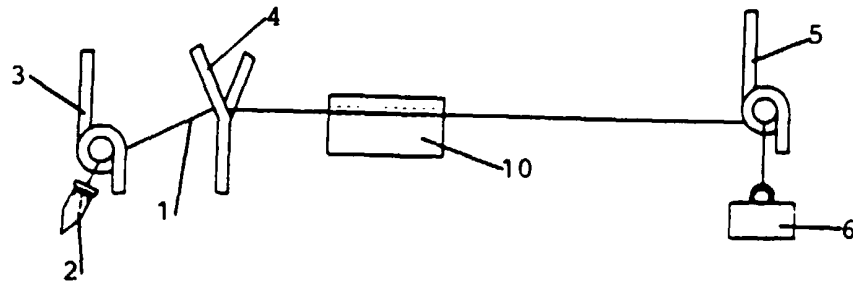


FIG. 1

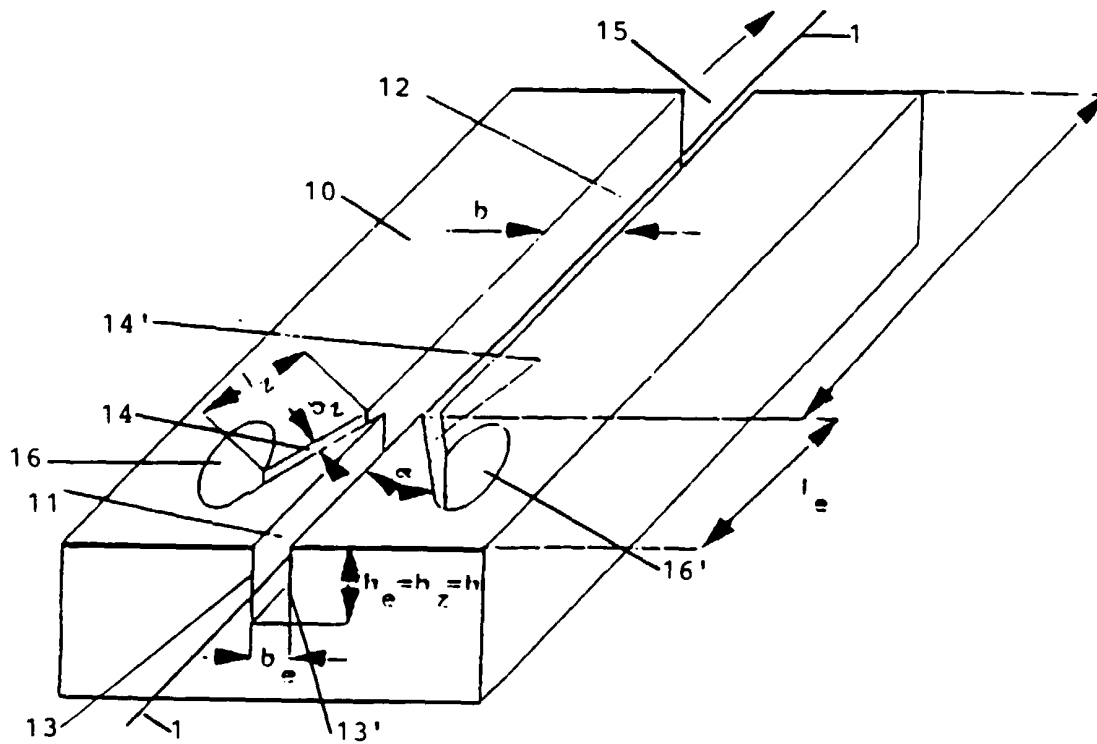


FIG. 2