

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 876 522 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.03.2001 Patentblatt 2001/12

(21) Anmeldenummer: **96945731.6**

(22) Anmeldetag: **13.11.1996**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE96/02190

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/25462 (17.07.1997 Gazette 1997/31)

(54) Verfahren zur Herstellung von Zellulosefasern

Process for producing cellulose fibres

Procédé de production de fibres de cellulose

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE GB

(30) Priorität: **09.01.1996 DE 19600572**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **FRIGGE, Konrad**
D-14478 Potsdam (DE)
• **FINK, Hans-Peter**
D-14513 Teltow (DE)

- **WEIGEL, Peter**
D-14532 Kleinmachnow (DE)
- **WALENTA, Ernst**
D-14482 Potsdam (DE)
- **REMDE, Helmut**
D-14480 Potsdam (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-92/14871 DE-C- 4 420 304

- **LENZINGER BERICHT**, Nr. 9, September 1994,
LENZING, AUSTRIA, Seiten 19-25, XP002030914
J LENZ ET AL: "Properties and structure of
lyocell and viscose-type fibres in the swollen
state" in der Anmeldung erwähnt
- **LENZINGER BERICHT**, Nr. 9, September 1994,
LENZING, AUSTRIA, Seiten 31-36, XP002030287
P WEIGEL ET AL: "Strukturbildung von
Cellulosefasern aus Aminoxidlösungen"

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 0 876 522 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern mit reduzierter Orientierung und reduziertem Modul.

[0002] Wegen hoher Investitionskosten und insbesondere wegen der hohen Umweltbelastung besteht ein erhebliches Interesse daran, Alternativen zum Viskoseverfahren, nach dem gegenwärtig der überwiegende Teil der Cellulose regeneratfasern hergestellt wird, zu finden. Zu den aussichtsreichsten Verfahren gehört das Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methyl-Morpholin-N-Oxid (NMMNO), nicht zuletzt deshalb, weil damit der umständliche Weg über eine Derivatisierung der Cellulose vermieden wird. Es ist aus der DE 28 30 685 und der DD 142 898 sowie der EP 0 490 870 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.

[0003] Obwohl das NMMNO-Verfahren bereits großtechnisch angewandt wird, und die damit erzeugten Fasern sich für einige textile Anwendungen als erfolgreich erwiesen haben, zeigen letztere eine Reihe von Unterschieden gegenüber den nach dem Viskoseverfahren hergestellten Fasern und sind daher im textilen Bereich nicht in üblicher Weise einsetzbar, sie zeigen u.a. Sprödigkeit und Fibrillierneigung im nassen Zustand. Auch können die erreichten Werte für die Bruchdehnung nicht befriedigen. Als nachteilig erweist sich auch, daß die Variationsbreite der textilphysikalischen Kennwerte bei Änderung der Herstellungsbedingungen gering ist.

[0004] 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 und die Anfangsmoduli in einem Bereich über ca. 1500 cN/tex. Das bedeutet, daß die Festigkeiten erfreulich hoch, oft sogar höher als erforderlich sind. Andererseits wird jedoch der hohe Modul in der Regel durch eine hohe Orientierung der Fasern verursacht, und die hohe Orientierung ist maßgeblich verantwortlich für eine starke Neigung der Fasern zum Fibrillieren. Diese hohe Fibrillierneigung wirkt sich jedoch für viele Anwendungen der Fasern im textilen Bereich ungünstig aus.

[0005] Eine Möglichkeit, den Modul in begrenztem Maße herabzusetzen und damit die Neigung der Fasern zum Fibrillieren zu verringern, besteht darin, anstelle des meist eingesetzten Fällbades aus einer wäßrigen NMMNO-Lösung eine Lösung von NMMNO in Isopropanol bzw. Amylalkohol zu verwenden (SU 1 224 362) oder sowohl der Spinnlösung als auch dem Fällbad bestimmte hydrophile Additive hinzuzusetzen (DE 95 104 358). Die dabei eintretende geringfügige Herabsetzung der Festigkeit kann toleriert werden, da die Fasern noch immer Festigkeiten aufweisen, die denen von Viskosefasern entsprechen. Insgesamt gesehen lassen diese Verfahren jedoch immer noch Wünsche offen sowohl hinsichtlich der Splittigkeit der Fasern als auch hinsichtlich der Möglichkeit, die textilphysikalischen Kennwerte der Fasern durch Änderung der Herstellungsbedingungen zu steuern.

[0006] Aus der DE-A-4420304 sind flexible Cellulosefasern bekannt, die über ein spezielles NMMNO-Verfahren hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden spezielle Additive zugesetzt.

[0007] Somit ist es weiterhin ein zentrales Problem, flexible Cellulosefasern mit geringer Fibrillierneigung aus NMMNO-Lösungen bereitzustellen und den Spinnprozeß so zu beeinflussen, daß damit Fasern, die den gesamten Einsatzbereich textiler Viskosefasern abdecken, hergestellt werden können.

[0008] Ausgehend hiervon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern mit reduzierter Sprödigkeit und Fibrillierneigung bereitzustellen.

[0009] Die Aufgabe in Bezug auf das Verfahren zur Herstellung der Fasern wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

[0010] Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern durch Verspinnen von Lösungen der Cellulose durch Spinnköpfe über eine Luftstrecke in ein aminoxidhaltiges Fällbad die spinnfeuchten Fäden vor der Trocknung durch mindestens ein Nachbehandlungsbad und mindestens ein Waschbad zu führen. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, daß durch diese vorstehend beschriebene Abwandlung des an und für sich bekannten Aminoxidverfahrens eine deutliche Reduzierung der Sprödigkeit und der Fibrillierneigung der mit diesem Verfahren hergestellten Fasern erreicht werden kann. Die Anfangsmoduli der Fasern zeigen hierbei sogar Werte von weniger als 1500 cN/tex und der Orientierungsgrad der amorphen Bereiche der Fasern ist im Vergleich zur herkömmlichen aus Aminoxidlösungen hergestellten Fasern deutlich herabgesetzt.

[0011] Es hat sich weiterhin gezeigt, daß der Grad der Orientierung, und zwar sowohl der kristallinen als auch der amorphen Bereiche, durch Zugbelastung und/oder Dehnung während des Trocknens der Fasern nochmals deutlich beeinflußt werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es somit sowohl durch geeignete Wahl der Nachbehandlungsbäder und der Waschbäder und durch Veränderung der Zugbelastung bzw. der Dehnung während des Trocknens die Orientierung der amorphen und der kristallinen Bereiche gezielt einzustellen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es daher auch bei aus Aminoxidlösungen hergestellten Cellulosefasern, die Eigenschaften in relativ weiten Grenzen zu variieren.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren wird dabei so durchgeführt, daß wie an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt, von einem Verspinnen von Lösungen der Cellulose in Aminoxiden, vorzugsweise in N-Methyl-Mor-

pholin-N-Oxid (NMMNO) ausgegangen wird.

[0013] Die besonderen Eigenschaften der nach dem Aminoxidprozeß hergestellten Fasern sind durch strukturelle Besonderheiten gekennzeichnet, wobei eine gegenüber textilen Viskosefasern kompaktere Fällungsstruktur mit erhöhter Kristallinität und Kettenorientierung sowie veränderter Kristallitform festzustellen ist. Insbesondere zeigt sich, daß mit zunehmender Orientierung der Modul und die Fibrillierneigung ansteigen. Es ist auch bekannt, daß Quellen im Wasser bei allen Fasertypen aus Regeneratcellulose (Modalfasern, Viskosefasern, Polynosic-Fasern) zur Herabsetzung von Festigkeit, Kristallinität und Orientierung führt. Dieser Effekt verstärkt sich noch - mit Ausnahme der Wirkung auf die Orientierung - beim Quellen in verdünnter Natronlauge. Dies gilt auch für aus NMMNO-Lösung gesponnene Fasern. Die genannten Strukturparameter verbleiben jedoch stets auf einem höheren Niveau als bei den anderen Fasern (J. Lenz, J. Schurz und D. Eichinger, Lenzinger Berichte 9/94, S. 19, Lenz, Schurz und Wrentschur, Colloid & Polymer Science 271, S. 460 (1993)). Die gleichen Autoren konnten auch zeigen, daß nicht nur die in der Regel bei röntgenographischen Untersuchungen bestimmte Orientierung der kristallinen Bereiche von Einfluß auf die Fasereigenschaften ist, sondern daß insbesondere die Orientierung der amorphen Bereiche, die sich nach "Hermans" (in "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres", Elsevier Publishing Company, New York, 1949) aus dem durch Doppelbrechung bestimmten Gesamtorientierungsgrad und aus Kristallorientierung und Kristallinitätsgrad, beide bestimmt mittels Röntgenuntersuchungen, berechnen läßt, ganz wesentlich die Festigkeit und den Modul der Fasern bestimmt.

[0014] Es ist daher auch für den Fachmann nicht vorhersehbar gewesen, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrensmaßnahmen, d.h. die Führung der spinnfeuchten Fasern durch ein Nachbehandlungs- und ein Waschbad zu einer Reduzierung der Anfangsmoduli auf weniger als 1500 cN/tex führen und daß der Orientierungsgrad der amorphen Bereiche der Fasern im Vergleich zu herkömmlichen aus Aminoxidlösung hergestellten Fasern deutlich herabgesetzt ist. Erfindungsgemäß wird mindestens ein Nachbehandlungsbad eingesetzt, das Wasser und mit Wasser mischbare Alkanole, Dirole, Triole enthält. Bevorzugt ist es hierbei, wenn diesem ersten Nachbehandlungsbad Alkali zugesetzt wird. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Mischung aus Alkanolen, bevorzugt aus Ethanol und Natronlauge erwiesen. Das Nachbehandlungsbad besteht dabei bevorzugt aus Ethanol und 1 bis 30 %, vorzugsweise 8 bis 20 % Natronlauge. Ein nachfolgendes Waschbad ist nötig, um Bestandteile des ersten Nachbehandlungsbad, die durch Trocknen der Fäden nicht entfernt werden können (z.B. Natronlauge) auszuwaschen. Überraschend zeigt sich jedoch, daß auch die Zusammensetzung dieses Waschbades die Eigenschaften der Fäden beeinflusst. Bevorzugt enthält dabei das Waschbad Wasser, ein Alkanol, ein Diol oder ein Triol oder eine Mischung davon. Besonders bevorzugt ist hierbei, wenn das Waschbad Ethanol enthält. So sind die Orientierung der amorphen Bereiche und der Modul der Fäden deutlich niedriger, wenn nach der Behandlung in einem Ethanol-/Natronlaugebad als Waschbad Ethanol anstelle von Wasser verwendet wird, während die Orientierung der kristallinen Bereiche nach beiden Behandlungsarten praktisch gleich ist.

[0015] Weiterhin wurde festgestellt, daß der Grad der Orientierung, und zwar sowohl der kristallinen als auch der amorphen Bereiche, durch Zugbelastung und/oder Dehnung während des Trocknens der Fasern nochmals deutlich beeinflusst werden kann. Die Zugbelastung kann dabei zwischen 0 und 60 %, bevorzugt zwischen 0 und 40 % betragen.

[0016] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

[0017] Eine Lösung, bestehend aus 9 % Cellulose, 79 % NMMNO und 12 % Wasser wird mittels eines Extruders durch eine 40-Loch-Düse mit einem Lochdurchmesser von 0,1 mm in ein wäßriges Fällbad gesponnen. Die ungetrockneten Fäden werden anschließend z.T. einer Nachbehandlung in einem speziellen Bad unterzogen, danach gewaschen und ohne Zugbelastung getrocknet.

Tabelle 1.1

Nachbehandlung der Proben		
	Nachbehandlungsbad	Waschbad
Probe a	---	Wasser
Probe b	---	Ethanol
Probe c	Ethanol/NaOH	Wasser
Probe d	Ethanol/NaOH	Ethanol

Tabelle 1.2

Orientierung und mechanische Eigenschaften der Proben				
	f_a	f_c	Modul [cN/tex]	Reißdehnung [%]
Probe a	0,653	0,925	2090	8,1
Probe b	0,502	0,935	1810	12,6
Probe c	0,347	0,945	1870	11,4
Probe d	0,230	0,927	955	11,3

[0018] f_a und f_c sind die Orientierungsfaktoren für den amorphen bzw. kristallinen Anteil nach "Hermans" (in "Physics and Chemistry of Cellulose Fibres", Elsevier Publishing Company, New York, 1949). Sie betragen jeweils 1 für ideale Orientierung und 0 für ideale Anisotropie.

Beispiel 2

[0019] Wie Beispiel 1, jedoch mit einer Zugbelastung beim Trocknen von 20 % der Naßfestigkeit.

Tabelle 2.1

Nachbehandlung der Proben		
	Nachbehandlungsbad	Waschbad
Probe e	---	Wasser
Probe f	Ethanol/NaOH	Ethanol

Tabelle 2.2

Orientierung und mechanische Eigenschaften der Proben				
	f_a	f_c	Modul [cN/tex]	Reißdehnung [%]
Probe e	0,707	0,944	2320	8,2
Probe f	0,331	0,936	1350	10,2

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von flexiblen Cellulosefasern durch Verspinnen von Lösungen der Cellulose durch Spinnndüsen über eine Luftstrecke in ein aminoxidhaltiges wäßriges und/oder alkoholisches Fällbad und nachfolgender Trocknung
dadurch **gekennzeichnet**, daß
die spinnfeuchten Fäden vor der Trocknung durch mindestens ein Nachbehandlungsbad, enthaltend Wasser und mit Wasser mischbare Alkanole, Dirole, Triole oder deren Mischungen und mindestens ein Waschbad, enthaltend Wasser, ein Alkanol, ein Diol oder ein Triol geführt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad alkalisch ist.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad aus einer Mischung von Alkanolen und Natronlauge besteht.
- Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsbad aus Ethanol und 1 bis 30 % Natronlauge besteht.
- Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß das Waschbad ein Alkanol enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Waschbad Ethanol enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern beim Trocknen einer Zugbelastung ausgesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Zugbelastung zwischen 0 und 60 % der Naßfestigkeit liegt.

Claims

1. Method of manufacturing flexible cellulose fibres by spinning cellulose solutions through nozzles over an air gap into an amino-oxide aqueous and/or alcoholic precipitation bath and subsequent drying
characterised in that
before drying, the moist spun threads are passed through at least one post-treatment bath containing water and water-miscible alkanols, diols, triols, or mixtures of same, and at least one wash bath containing water, an alkanol, a diol or a triol.
2. Method according to claim 1,
characterised in that the post-treatment bath is alkaline.
3. Method according to claim 1 or 2,
characterised in that the post-treatment bath comprises a mixture of alkanols and caustic soda.
4. Method according to claim 3,
characterised in that the post-treatment bath comprises ethanol and 1 to 30 % caustic soda.
5. Method according to at least one of claims 1 to 4,
characterised in that the wash bath contains an alkanol.
6. Method according to claim 5,
characterised in that the wash bath contains ethanol.
7. Method according to at least one of claims 1 to 6,
characterised in that during drying the fibres are exposed to a tensile load.
8. Method according to claim 7,
characterised in that the tensile load is between 0 and 60 % of the wet strength.

Revendications

1. Procédé de production de fibres de cellulose flexibles par filage des solutions de cellulose à travers des filières par l'intermédiaire d'une couche d'air dans un bain de régénération aqueux et/ou alcoolique contenant un oxyde d'amine et séchage subséquent,
caractérisé en ce que
les fils humides après filage sont conduits avant le séchage, à travers au moins un bain de retraitement contenant de l'eau et des alkanols, des diols, des triols, miscibles à l'eau ou leurs mélanges et au moins un bain de lavage contenant de l'eau, un alkanol, un diol ou un triol.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le bain de retraitement est alcalin.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,

EP 0 876 522 B1

caractérisé en ce que
le bain de retraitement consiste en un mélange d'alkanols et de lessive de soude.

5 4. Procédé selon la revendication 3,
caractérisé en ce que
le bain de retraitement consiste en de l'éthanol et de 1 à 30 % de lessive de soude.

10 5. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que
le bain de lavage contient un alkanol.

15 6. Procédé selon la revendication 5,
caractérisé en ce que
le bain de lavage contient de l'éthanol.

7. Procédé selon au moins l'une quelconque des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que
les fibres lors du séchage sont soumises à une charge de traction.

20 8. Procédé selon la revendication 7,
caractérisé en ce que
la charge de traction se situe entre 0 et 60 % de la résistance à l'état humide.

25

30

35

40

45

50

55