

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 901 533 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

13.09.2000 Patentblatt 2000/37

(51) Int Cl.7: **D06M 13/388**, D04H 1/64

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/AT98/00040

(21) Anmeldenummer: **98903942.5**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/38373 (03.09.1998 Gazette 1998/35)

(22) Anmeldetag: **25.02.1998**

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES VERFESTIGTEN FASERVERBUNDES

METHOD FOR PRODUCING A REINFORCED FIBER COMPOSITE

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE NAPPE DE FIBRES RENFORCEE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

• **SCHLOSSNIKL, Christian**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **JURKOVIC, Raimund**

A-4860 Lenzing (AT)

(30) Priorität: **25.02.1997 AT 31997**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

17.03.1999 Patentblatt 1999/11

(74) Vertreter: **Schwarz, Albin, Dr. et al**

Patentanwalt

Wipplingerstrasse 32/22

1010 Wien (AT)

(73) Patentinhaber: **LENZING**

AKTIENGESELLSCHAFT

4860 Lenzing (AT)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-95/07386

WO-A-96/31645

WO-A-96/37653

DE-C- 902 427

US-A- 3 447 956

(72) Erfinder:

• **RÜF, Hartmut**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **FIRGO, Heinrich**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **AMBROSCH, Siegfried**

A-4840 Vöcklabruck (AT)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 012, 26.Dezember 1996 -& JP 08 209535 A (UNITIKA LTD), 13.August 1996,**

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 0 901 533 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines verfestigten Faserverbundes, welcher cellulosische Fasern enthält. Wenn die Cellulose in der Kristallstruktur Cellulose II vorliegt, wird durch Kontaktieren des Faserverbundes mit einer wässrigen Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) bei erhöhter Temperatur und anschließendem Waschen des Faserverbundes eine Verfestigung des Verbundes erzielt, wenn definierte Bedingungen eingehalten werden.

[0002] Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und der vorliegenden Patentansprüche soll der Ausdruck "Faserverbund" jegliche Art von Gewebe, Vlies oder Gelege bezeichnen.

[0003] Als Alternative zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässrigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter "organisches Lösungsmittel" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

[0004] Bis heute hat sich jedoch nur ein einziges Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser der Gattung Lyocell bis zur industriellen Realisierung durchgesetzt, und zwar das Aminoxidverfahren. Bei diesem Verfahren wird als Lösungsmittel bevorzugt N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung wird für den Begriff "tertiäre Aminoxide" stellvertretend die Abkürzung "NMMO" verwendet, wobei NMMO noch zusätzlich für das heute vorzugsweise verwendete N-Methylmorpholin-N-oxid steht.

[0005] Tertiäre Aminoxide sind schon seit langem als alternative Lösungsmittel für Cellulose bekannt. Aus der US-PS 2,179,181 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Aminoxide hochwertigen Chemiezellstoff ohne Derivatisierung zu lösen vermögen und daß aus diesen Lösungen durch Fällung cellulosische Formkörper wie Fasern gewonnen werden können. In den US-PSen 3,447,939, 3,447,956 und 3,508,941 werden weitere Verfahren zur Herstellung cellulosischer Lösungen beschrieben, wobei als Lösungsmittel bevorzugt cyclische Aminoxide eingesetzt werden. Bei allen diesen Verfahren wird Cellulose bei erhöhter Temperatur physikalisch gelöst.

[0006] In der EP-A - 0 356 419 der Anmelderin wird ein Verfahren beschrieben, das vorzugsweise in einem Dünnschichtbehandlungsapparat durchgeführt wird, in welchem eine Suspension des zerkleinerten Zellstoffs in einem wässrigen tertiären Aminoxid, in Form einer dünnen Schicht ausgebreitet, über eine Heizfläche transportiert wird, wobei die Oberfläche dieser dünnen Schicht einem Vakuum ausgesetzt wird. Beim Transport der Suspension über die Heizfläche wird Wasser abgedampft und die Cellulose kann in Lösung gebracht werden, sodaß aus dem Dünnschichtbehandlungsapparat eine verspinnbare Celluloselösung ausgetragen wird.

[0007] Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Verspinnen von Celluloselösungen sind z.B. aus der WO 93/19230 der Anmelderin bekannt. Dabei wird die Spinnlösung in warmem Zustand versponnen und werden die erhaltenen Filamente in ein Fällbad eingebracht, um die enthaltene Cellulose zu fällen, wobei die Filamente vor dem Einbringen in das Fällbad abgekühlt werden. Die Kühlung wird unmittelbar nach dem Formen vorgenommen und besteht vorzugsweise in einem horizontalen Anblasen des cellulosischen Formkörpers mit Luft.

[0008] Die deutsche Patentschrift Nr. 902 427 beschreibt das Verfestigen eines Vlieses aus Cellulosefasern mittels eines Laugebades, welches 5 bis 15% NaOH enthält. Mit dem Laugebad werden die Cellulosefasern angequollen, wodurch eine Verfestigung stattfindet.

[0009] Aus der WO 95/07386 der Anmelderin ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier bekannt, bei welchem eine wässrige Suspension von zerkleinertem cellulosischem Material mechanisch behandelt und anschließend einem Blattbildungsvorgang unterzogen wird, wobei die Suspension ein tertiäres Aminoxid enthält. Dieses Verfahren gestattet die Herstellung von Papier hoher Festigkeit.

[0010] Ein Verfahren zum Verfestigen eines faserigen Materials ist aus der US-A - 3,447,956 bekannt. Die Verfestigung wird vorgenommen, indem das faserige Material mit einem Aminoxid getränkt und auf eine Temperatur erhitzt wird, bei welcher das Aminoxid das faserige Material verfestigen kann. Als faseriges Material werden Gewebe und Nonwovens, welche natürliche cellulosische Fasern, wie z.B. Zellstoff, Baumwolle, Leinen, aber auch synthetische Fasern, wie z.B. Rayon (Viskosefasern) beinhalten, vorgeschlagen. Insbesondere bevorzugt ist die Behandlung von Papier mit dem Aminoxid. NMMO wird dabei offenbar als Monohydrat in geschmolzener bzw. flüssiger Form oder in Lösung mit einem flüchtigen, eindampfbaren Lösungsmittel eingesetzt.

[0011] Aus der WO 96/37653 sind Faserverbunde bekannt, die mit einer cellulosischen Beschichtung, Imprägnierung oder Umhüllung versehen sind. Diese Faserverbunde werden hergestellt, indem der Faserverbund mit einer Lösung von Cellulose in einem wässrigen NMMO einseitig beschichtet wird, wonach die Schicht in einem Wasserbad koaguliert wird.

[0012] Die US-A - 4,196,282 beschreibt das Dreikomponentensystem NMMO/H₂O/Cellulose und das sogenannte "Lösefenster", also jene Bedingungen, unter denen sich die Cellulose im wässrigen NMMO auflöst.

[0013] Ferner ist bekannt, daß Cellulosefasern mit NMMO gequollen werden können (Chancy et al., "Swelling and Dissolution of Cellulose in Amine Oxide/Water Systems"; J.App.Pol.Sci: Appl.Pol.Symp. 37, 239-259 (1983)).

[0014] Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art bereitzustellen, bei welchem ein Faserverbund ohne aufwendiges Eindampfen eines flüchtigen Lösungsmittels bzw. ohne die Notwendigkeit, ein NMMO-Monohydrat einzusetzen bzw. durch Eindampfen herzustellen, verfestigt werden kann.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines verfestigten Faserverbundes, welcher cellulosische Fasern enthält, wobei die Cellulose in der Kristallstruktur Cellulose II vorliegt, durch Kontaktieren des Faserverbundes mit einer wässrigen Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) bei erhöhter Temperatur und anschließendem Waschen des Faserverbundes, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kontaktieren so ausgeführt wird, daß die Beziehung

$$-947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,046 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C$$

in welcher t die Zeit in Minuten bedeutet, die der Faserverbund mit der wässrigen NMMO-Lösung kontaktiert wird, T die Temperatur der wässrigen NMMO-Lösung in °C bedeutet, und C die Konzentration des NMMO in Masse-%, bezogen auf die wässrige NMMO-Lösung, bedeutet, eine Zahl im Bereich von 0,30 und 1,70, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1,5, und besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,2, ergibt, mit der Maßgabe, daß die Temperatur T kleiner als 130°C ist und die Konzentration C im Bereich von 70 bis 84 Masse-% liegt.

[0016] Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß zur Verfestigung eines Verbundes, z.B. eines Vlieses, aus Cellulosefasern offenbar die drei genannten Parameter, also die Konzentration der NMMO-Lösung, ihre Temperatur und die Imprägnierzeit, wesentlich und ausreichend sind und daß sie darüberhinaus noch so gewählt werden müssen, daß die obige Beziehung erfüllt wird. Werden diese Parameter hingegen so gewählt, daß die Beziehung einen kleineren Wert als 0,30 ergibt, so kann keine Verfestigung des Verbundes erzielt werden. Werden die Parameter andererseits so gewählt, daß die Beziehung einen Wert über 1,70 ergibt, so wird ein Auflösen des Faserverbundes in der NMMO-Lösung beobachtet.

[0017] Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Temperatur T bevorzugt kleiner als 100°C.

[0018] Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der Faserverbund vor dem Waschen verpreßt wird. Das Verpressen kann auf einfache Weise z.B. so vorgenommen werden, daß das Vlies zwischen zwei Walzen geführt wird, die einen Druck auf den Faserverbund ausüben.

[0019] Im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich der Einsatz eines Faserverbundes besonders bewährt, dessen Fasern zumindest teilweise nach dem Aminoxidverfahren oder dem Viskoseverfahren hergestellt wurden.

[0020] Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung noch näher beschrieben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

[0021] Schwach genadelte Viskosefaservliese mit einer Größe von jeweils 12 x 16 cm und einem Flächengewicht von etwa 70 g/cm² wurden zwischen zwei Sieben in eine wäßrige NMMO-Lösung getaucht und Imprägnieren gelassen, wonach die imprägnierten Vliese mittels einer Laborpresse verpreßt wurden (Preßdruck: 3 bar; entsprechend einem Liniendruck von 12,6 N/mm bei einer Vliesbreite von 12 cm). Anschließend wurden die verpreßten Vliese 15 Minuten mit Leitungswasser gewaschen.

Beispiele

[0022] Gemäß obiger allgemeiner Arbeitsvorschrift wurden mehrere Versuche durchgeführt, wobei die erfindungsgemäß einzustellenden Parameter, nämlich die Konzentration der jeweiligen NMMO-Lösung (in Masse-% NMMO, bezogen auf die Gesamtmasse der Lösung), ihre Temperatur (in °C) und die Imprägnierzeit (in Minuten) so gewählt wurden, wie sie in der folgenden Tabelle 1 angegeben sind. Sämtliche Beispiele erfüllen die oben angegebene Beziehung. Der sich mit den Parametern ergebende Wert ist ebenfalls in der Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Bsp.	NMMO-Konzentration	Temperatur	Zeit	Wert
1	84,0	80	0,08	0,95
2	82,0	80	0,08	1,30
3	82,0	70	0,17	0,94

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Bsp.	NMMO-Konzentration	Temperatur	Zeit	Wert
4	80,6	70	0,50	1,20
5	80,6	80	0,08	1,42
6	80,6	80	0,50	1,66
7	78,2	70	1,00	1,29
8	76,2	70	0,50	1,00
9	76,2	80	0,17	1,32
10	73,9	70	4,00	0,81
11	74,2	80	0,50	1,07
12	74,2	90	0,17	1,39
13	71,9	90	2,00	1,02
14	71,9	100	0,17	1,16
15	70,0	100	0,50	0,49

[0023] Die Beispiele 1 bis 15 sind erfindungsgemäß, da die sich mit der NMMO-Konzentration, der Temperatur und der Imprägnierzeit ergebenden Werte aus der oben genannten Beziehung im erfindungsgemäß angegebenen Bereich liegen. Sämtliche Vliese erwiesen sich nach der erfindungsgemäßen Behandlung als verfestigt.

[0024] Ähnlich gute Ergebnisse konnten mit einem Faservlies erhalten werden, welches aus Fasern bestand, die nach dem Aminoxidverfahren hergestellt worden waren.

Vergleichsbeispiele

[0025] Zum Vergleich wurden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift weitere Versuche durchgeführt, wobei jedoch die Parameter so gewählt wurden, daß die Beziehung nicht erfüllt wurde. Diese Beispiele sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Bsp.	NMMO-Konzentration	Temperatur	Zeit	Wert
16	82,0	90	0,17	1,86
17	80,6	80	1,00	1,75
18	80,6	90	0,08	1,88
19	78,2	80	2,00	1,84
20	78,2	90	0,08	1,88
21	76,2	90	0,50	1,92
22	76,2	100	0,08	2,14
23	74,2	100	0,08	1,75
24	72,2	70	4,00	0,29
25	72,2	120	4,00	2,59
26	70,0	80	12,0	-0,10
27	70,0	90	2,00	0,21
28	70,0	100	0,08	0,25

[0026] Im Fall der Beispiele 16 bis 23 und 25, deren Parameter einen Wert von größer als 1,70 ergeben, löste sich das Vlies in der NMMO-Lösung auf.

[0027] Im Fall der Beispiele 24 und 26 bis 28, deren Parameter einen Wert von kleiner als 0,30 ergeben, konnte keine Vliesverfestigung erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines verfestigten Faserverbundes, welcher cellulosische Fasern enthält, wobei die Cellulose in der Kristallstruktur cellulose II vorliegt, durch Kontaktieren des Faserverbundes mit einer wässrigen

Lösung von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) bei erhöhter Temperatur und anschließendem Waschen des Faserverbundes und wobei das Kontaktieren so ausgeführt wird, daß die Beziehung

$$-947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,046 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C$$

in welcher t die Zeit in Minuten bedeutet, die der Faserverbund mit der wässrigen NMMO-Lösung kontaktiert wird, T die Temperatur der wässrigen NMMO-Lösung in °C bedeutet, und C die Konzentration des NMMO in Masse-%, bezogen auf die wässrige NMMO-Lösung, bedeutet, eine Zahl im Bereich von 0,30 und 1,70 ergibt, mit der Maßgabe, daß die Temperatur T kleiner als 130°C ist und die Konzentration C im Bereich von 70 bis 84 Masse-% liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter t, T und C so gewählt werden, daß die Beziehung eine Zahl im Bereich von 0,5 bis 1,5 ergibt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Parameter t, T und C so gewählt werden, daß die Beziehung eine Zahl im Bereich von 0,8 bis 1,2 ergibt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur T kleiner als 100°C ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserverbund vor dem Waschen verpreßt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verfestigung ein Faserverbund eingesetzt wird, dessen Fasern zumindest teilweise nach dem Aminoxidverfahren hergestellt wurden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verfestigung ein Faserverbund eingesetzt wird, dessen Fasern zumindest teilweise nach dem Viskoseverfahren hergestellt wurden.

Claims

1. A process for producing a strengthened fiber assembly containing cellulosic fibers, wherein the cellulose is present in the crystalline structure of cellulose II, by contacting the fiber assembly with an aqueous solution of N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) at elevated temperature and subsequently washing the fiber assembly, and wherein contacting is effected in a manner that from the relation

$$-947 + 0.30 \times \log_{(10)} t + 0.046 \times T - 3.53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C$$

wherein t indicates the time in minutes during which the fiber assembly is contacted with the aqueous NMMO solution, T indicates the temperature of the aqueous NMMO solution in °C and C is the concentration of NMMO in % by mass, based on the aqueous NMMO solution, a number in the range of 0.30 to 1.70 results with the proviso that the temperature T is smaller than 130°C and the concentration C ranges between 70 and 84 % by mass.

2. A process according to claim 1, characterized in that the parameters t, T and C are chosen such that a number in the range of 0.5 to 1.5 results from the relation.
3. A process according to claim 2, characterized in that the parameters t, T and C are chosen such that a number in the range of 0.8 to 1.2 results from the relation.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the temperature T is smaller than 100°C.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the fiber assembly is pressed prior to washing.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that a fiber assembly whose fibers have at least

partially been produced according to the amine oxide process is used for strengthening.

7. A process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that a fiber assembly whose fibers have at least partially been produced according to the viscose process is used for strengthening.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau composite renforcé par des fibres, consolidé et contenant des fibres celluloses, la cellulose étant présente selon la structure cristalline Cellulose II, par une mise en contact du matériau composite à fibres et d'une solution aqueuse d'oxyde N de morpholine de méthyle N (NMMO) à température élevée puis par un lavage du matériau composite à fibres,
et dans lequel
on effectue la mise en contact de telle sorte que la relation

$$- 947 + 0,30 \times \log_{(10)} t + 0,46 \times T - 3,53 \times C + 645 \times \log_{(10)} C$$

dans laquelle t est le temps en minutes pendant lequel le matériau composite à fibres est mis en contact avec la solution aqueuse NMMO, T est la température de la solution aqueuse NMMO en °C et C est la concentration de NMMO en pourcentage de masse par rapport à la solution aqueuse NMMO, donne un nombre compris entre 0,30 et 1,70,
avec comme condition le fait que la température T est inférieure à 130 °C et que la concentration C est comprise entre 70 et 84 % en masse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit les paramètres t, T et C de telle sorte que la relation donne un nombre compris entre 0,5 et 1,5.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on choisit les paramètres t, T et C de telle sorte que la relation donne un nombre compris entre 0,8 et 1,2.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température T est inférieure à 100 °C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on comprime le matériau composite à fibres avant le lavage.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour la consolidation, on utilise un matériau composite à fibres dont les fibres ont été fabriquées au moins en partie selon le procédé aminoxyde.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour la consolidation, on utilise un matériau composite à fibres dont les fibres ont été fabriquées au moins en partie selon le procédé viscose.