

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 918 893 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

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

01.10.2003 Patentblatt 2003/40

(21) Anmeldenummer: **98925319.0**

(22) Anmeldetag: **17.06.1998**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT98/00150

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/058102 (23.12.1998 Gazette 1998/51)

(54) **CELLULOSISCHE MIKROFASER**

CELLULOSE MICROFIBRE

MICROFIBRE DE CELLULOSE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(30) Priorität: **17.06.1997 AT 105597**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.06.1999 Patentblatt 1999/22

(73) Patentinhaber: **LENZING
AKTIENGESELLSCHAFT
4860 Lenzing (AT)**

(72) Erfinder:

- **MÜLLEDER, Eduard
A-4030 Linz (AT)**

- **SCHREMPF, Christoph
A-4701 Bad Schallerbach (AT)**
- **RÜF, Hartmut
A-4840 Vöcklabruck (AT)**
- **FEILMAIR, Wilhelm
A-4860 Lenzing (AT)**

(74) Vertreter: **Schwarz, Albin, Dr. et al
Kopecky & Schwarz
Patentanwälte
Wipplingerstrasse 32/22
1010 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 854 215 WO-A-96/13071
WO-A-97/35054 WO-A-98/07911**

EP 0 918 893 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, wobei Zellstoff bzw. Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer spinnbaren Lösung gelöst wird, diese Lösung unter Verwendung einer Spinn Düse zu Filamenten versponnen wird, und die Filamente unter Verstreckung durch einen Luftspalt in ein Fällbad eingebracht werden, um den gelösten Zellstoff zu fällen.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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 Filmtruder eine verspinnbare Celluloselösung ausgetragen wird.

[0006] Verfahren zum Verspinnen von Celluloselösungen sind z.B. aus der EP-A - 0 671 492 und der EP-A - 0 659 219 der Anmelderin bekannt. Dabei wird die Spinnlösung durch eine Spinn Düse zu Filamenten extrudiert, die über einen Luftspalt in ein Fällbad geführt werden, in welchem die Cellulose ausfällt. Im Luftspalt werden die Filamente verstreckt. Dieses Verfahren ist als Trocken/Naß-Spinnverfahren allgemein bekannt.

[0007] Die WO 95/02082 der Anmelderin beschreibt ebenfalls ein Trocken/Naß-Spinnverfahren. Bei diesem Verfahren wird eine Kühlluft verwendet, die eine Temperatur zwischen 10°C und 60°C besitzt. Die Feuchtigkeit der zugeführten Kühlluft liegt pro Kilogramm zwischen 20 g H₂O und 40 g H₂O.

[0008] Die WO 94/28218 schlägt ganz allgemein die Verwendung von Spinn Düsen mit 500 bis 100.000 Löchern vor. Die Temperatur der Kühlluft liegt zwischen 0°C und 50°C. Der Fachmann kann dieser Literatur entnehmen, daß die Feuchtigkeit zwischen 5,5 g H₂O und 7,5 g H₂O pro Kilogramm Luft beträgt. Dies schafft somit ein relativ trockenes Klima im Luftspalt.

[0009] Auch die WO 96/17118 beschäftigt sich mit dem Klima im Luftspalt, wobei festgestellt wird, daß das Klima möglichst trocken sein sollte, nämlich 0,1 g H₂O bis 7 g H₂O pro Kilogramm Luft, bei einer relativen Feuchtigkeit von weniger als 85%. Als Temperatur für die Kühlluft wird 6°C bis 40°C vorgeschlagen.

[0010] Ähnliches ist auch der WO 96/18760 zu entnehmen, welche eine Luftspalttemperatur zwischen 10°C und 37°C und eine relative Feuchtigkeit 8,2% bis 19,3%, was 1 g H₂O bis 7,5 g H₂O pro Kilogramm Luft bedeutet, vorschlägt.

[0011] Die WO 96/21758 befaßt sich ebenfalls mit dem einzustellenden Klima im Luftspalt, wobei eine zweistufige Beblasung mit unterschiedlicher Kühlluft vorgeschlagen wird, und im oberen Bereich des Luftspaltes mit weniger feuchter und kühlerer Luft beblasen wird.

[0012] Die EP-A - 0 648 808 beschreibt ein Verfahren zur Formung einer Celluloselösung, wobei die cellulosischen Bestandteile der Lösung eine erste Komponente aus einer Cellulose mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) von 500 bis 2000 und eine zweite Komponente aus einer Cellulose mit einem DP von weniger als 90% des DP der ersten Komponente im Bereich von 350 bis 900 enthalten. Das Gewichtsverhältnis der ersten zur zweiten Komponente soll 95:5 bis 50:50 betragen.

[0013] Es ist bekannt, daß sich im Aminoxidverfahren nur schwierig Fasern mit einem Titer von kleiner als 1,7 dtex herstellen lassen.

[0014] Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern zur Verfügung zu stellen, wobei Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer spinnbaren Lösung gelöst wird, diese Lösung

unter Verwendung einer Spinn Düse zu Filamenten versponnen wird, und die Filamente unter Verstreckung durch einen Luftspalt in ein Fällbad eingebracht werden, um den gelösten Zellstoff zu fällen, welches Verfahren gestattet, Fasern mit einem Titer von maximal bzw. kleiner als 1 dtex herzustellen. Diese Fasern werden als Mikrofasern bezeichnet ("Lexikon der Textilveredelung", H.K. Rouette, Band 2, Seite 1250 ff; 1995; Laumann'sche Verlagsgesellschaft, ISBN 3-87466-228-4). Die Erfindung stellt sich insbesondere die Aufgabe, Stapelfasern der Gattung Lyocell mit einem Titer von maximal bzw. kleiner als 1 dtex zur Verfügung zu stellen.

[0015] Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß

(a) zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die weniger als 0,20 Masse-%, insbesondere weniger als 0,05 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 aufweist, und

(b) die Luft im Luftspalt einen Feuchtigkeitsgehalt von kleiner als 5 g Wasser/kg Luft aufweist.

[0016] Cellulosemoleküle mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 werden für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und Patentansprüche als "langkettig" bezeichnet.

[0017] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß sich bei Kombination der obigen Maßnahmen (a) und (b) Mikrofasern mit einem Titer von unter 1 dtex herstellen lassen. Bei Verwendung der in Maßnahme (a) spezifizierten Lösung wirkt sich der Feuchtigkeitsgehalt offenbar insofern auf die Spinnbarkeit aus, als diese umso besser wird, je geringer der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Luftspalt ist.

[0018] Dies zeigt sich besonders stark bei Beblasung der extrudierten Filamente mit trockener Luft, also einer Luft mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0%. Unter diesen Bedingungen lassen sich sogar Fasern mit einem Titer von bis zu 0,30 dtex herstellen. Der gleiche Zellstoff kann bei Beblasung mit feuchter Luft (mehr als 30 g H_2O /kg Luft) nicht einmal zu Fasern mit einem Titer von 1,7 dtex verarbeitet werden.

[0019] Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, daß die Filamente mit Luft beblasen werden, unmittelbar nachdem sie die Spinn Düse verlassen haben, und daß diese Luft einen Feuchtigkeitsgehalt von kleiner als 5 g Wasser/kg Luft aufweist.

[0020] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als tertiäres Aminoxid bevorzugt N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt.

[0021] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, die weniger als 0,20 Masse-%, insbesondere weniger als 0,05 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 aufweist, zur Herstellung cellulosischer Fasern mit einem Titer von maximal 1 dtex.

[0022] Als tertiäres Aminoxid hat sich N-Methyl-morpholin-N-oxid am besten bewährt.

[0023] Die Erfindung führt zu einer cellulosischen Faser der Gattung Lyocell, die einen Titer im Bereich von 1,0 dtex bis 0,3 dtex, insbesondere im Bereich von 1,0 dtex und 0,5 dtex, und bevorzugt im Bereich von 1,0 dtex und 0,8 dtex aufweist. Entsprechend können auch Stapelfasern mit einer Länge von insbesondere 1 cm bis 10 cm hergestellt werden.

[0024] Im erfindungsgemäßen Verfahren können naturgemäß alle Zellstoffe eingesetzt werden, die einen genügend geringen Anteil an langkettigen Cellulosemolekülen aufweisen, sodaß diese nach Auflösung im wässrigen Aminoxid unmittelbar vor dem Verspinnen nicht mehr als 0,20 Masse-% ausmachen. Zellstoffe mit einem höheren Anteil an langkettigen Molekülen können erst eingesetzt werden, nachdem der Anteil an diesen Molekülen herabgesetzt wurde, was beispielsweise durch Bestrahlen mit Elektronenstrahlung erzielt werden kann.

[0025] Nachfolgend wird die Erfindung noch näher beschrieben.

1. Allgemeine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtsprofils von Zellstoffen

[0026] Das Molekulargewichtsprofil eines Zellstoffs kann mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten werden, wobei in einem Diagramm die "Differential Weight Fraction" in [%] als Ordinate gegen das Molekulargewicht [g/mol; logarithmische Auftragung] aufgetragen wird.

[0027] Die Größe "Differential Weight Fraction" beschreibt dabei den prozentuellen Häufigkeitsanteil der Molmassenfraction.

[0028] Zur Untersuchung mittels GPC wird der Zellstoff in Dimethylacetamid/LiCl gelöst und chromatographiert. Detektiert wird mittels Brechungsindexmessung und sogenannter "MALLS"-(=Multi Angle Laser Light Scattering)-Messung (HPLC-Pumpe: Fa. Kontron; Probesammler: HP 1050, Fa. Hewlett Packard; Laufmittel: 9 g LiCl/L DMAC; RI-Detektor: Type F511, Fa. ERC; Laserwellenlänge: 488 nm; Inkrement dn/dc: 1,36 ml/g; Auswertesoftware; Astra 3d, Version 4.2, Fa. Wyatt; Säulenmaterial: 4 Stück Säulen, 300 mm x 7,5 mm, Füllmaterial: PL Gel 20 μ - Mixed - A, Fa. Polymer-Laboratories; Probenkonzentration: 1 g/l Laufmittel; Injektionsvolumen: 40 μ l, Flußrate: 1 ml/min.

[0029] Die Meßapparatur wird mittels dem Fachmann geläufigen Maßnahmen kalibriert.

[0030] Die Signalauswertung erfolgt nach Zimm, wobei die Zimm-Formel gegebenenfalls in der Auswertesoftware einzustellen ist.

[0031] Für den Zellstoff Viscokraft LV (Hersteller: International Paper) ist das Molekulargewichtsprofil in der Figur 1a beispielhaft dargestellt. Das Diagramm von Fig. 1a zeigt, daß dieser Zellstoff zu einem großen Teil aus Molekülen mit einem Molekulargewicht von etwa 100.000 besteht und daß dieser Zellstoff praktisch keine Anteile mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 besitzt. Eine 15%ige Celluloselösung von ausschließlich diesem Zellstoff (Herstellung siehe unten) in einem wässrigen Aminoxyd (=Spinnmasse) entspricht somit derjenigen, die erfindungsgemäß verwendet wird.

[0032] Als Vergleich dazu zeigt Fig. 1b das Molekulargewichtsprofil des Zellstoffs Alistaple LD 9.2 (Hersteller: Western Pulp). Bei diesem Zellstoff liegt ein Maximum der Molmassenhäufigkeit bei etwa 200.000, und das Diagramm zeigt ferner, daß dieser Zellstoff einen hohen Anteil (etwa 25%) an Molekülen mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 besitzt. Eine Spinnmasse, die ausschließlich einen derartigen Zellstoff zu 15 Masse-% enthält, besitzt etwa 4% (bezogen auf die Masse der Lösung; Abbau während der Lösungsherstellung nicht berücksichtigt) Cellulosemoleküle mit einem Molekulargewicht von größer als 500.000 und entspricht somit nicht derjenigen, die erfindungsgemäß verwendet wird.

2. Einfluß der Bestrahlung auf das Molekulargewichtsprofil

[0033] Um den günstigen Einfluß der Bestrahlung auf das Molekulargewichtsprofil zu zeigen, wurde der gleiche Zellstoff Alistaple LD 9.2 in einer 500 kV Elektronenbeschleunigungsapparatur mit einer Strahlungs-dosis von 20 kGy bestrahlt (Inertgas: Gemisch aus CO₂ und N₂; Temperatur: 25°C). Durch den Einfluß der Bestrahlung konnte der Anteil an langkettigen Molekülen drastisch gesenkt werden, und zwar in einen Bereich, der die Herstellung von erfindungsgemäß verwendeten Celluloselösungen gestattete.

3. Herstellung der Celluloselösung

[0034] Der zerkleinerte Zellstoff wird in wässrigem, 50%igem NMMO suspendiert, in einen Knetter (Type: IKA-Laborknetter HKD-T; Hersteller: IKA-Labortechnik) gegeben und eine Stunde imprägnieren gelassen. Anschließend wird durch Beheizung des Kneters mit einem auf 130°C temperierten Heizmedium und durch Verringerung des Drucks Wasser abgedampft, bis der Zellstoff vollständig in Lösung gegangen ist.

4. Verspinnung der Lösung und Bestimmung der maximalen Abzugsgeschwindigkeit

[0035] Als Spinnapparat wird ein in der Kunststoffverarbeitung gebräuchliches Schmelzindexgerät der Firma Davenport verwendet. Dieses Gerät besteht aus einem beheizbaren, temperaturregelbaren Stahlzylinder, in den die Spinnmasse eingefüllt wird. Mittels eines Kolbens, der mit einem Gewicht belastet wird, wird die Spinnmasse durch die an der Unterseite des Stahlzylinders angebrachte Spindüse, die ein Loch mit einem Durchmesser von 100 µm aufweist, extrudiert.

[0036] Für die Versuche wird die in den Spinnapparat eingebrachte Spinnmasse (Cellulosegehalt: 15%) durch das Spinnloch extrudiert und über einen Luftspalt mit einer Länge von 3 cm in ein wässriges Fällbad geführt, umgelenkt, über eine Galette abgezogen, die hinter dem Fällbad vorgesehen ist, und dadurch verstreckt. Der Spinnmasseausstoß durch die Düse beträgt 0,030 g/min. Die Spinnmasseausstoßtemperatur beträgt 80°C bis 120°C.

[0037] Zur Simulation des Spinnverhaltens wird der minimal verspinnbare Titer genommen. Dazu wird die maximale Abzugsgeschwindigkeit (m/min) ermittelt. Dazu wird die Abzugsgeschwindigkeit so lange gesteigert, bis der Faden reißt. Diese Geschwindigkeit wird notiert und zur Berechnung des Titers nach untenstehender Formel herangezogen. Je höher dieser Wert ist, desto besser ist das Spinnverhalten und umso feiner ist die erhaltene Faser.

[0038] Der Titer, der bei der maximalen Abzugsgeschwindigkeit gegeben ist, wird mit der folgenden allgemeinen Formel berechnet:

$$\text{Titer (dtex)} = \frac{1,21 \times K \times A \times 100}{G \times L}$$

wobei K die Cellulosekonzentration in Masse-% ist, A der Spinnmasseausstoß in g/Minute ist, G die Abzugsgeschwindigkeit in m/Minute ist, und L die Anzahl der Spinnlöcher der Spindüse ist. Für die nachfolgenden Beispiele ist die Konzentration an Cellulose 15%, ist A = 0,030 g/Minute, und ist L = 1.

5. Einstellung der Luftfeuchtigkeit im Luftspalt

[0039] Zur Einstellung der Feuchtigkeit der Luft im Luftspalt wird über eine Thermostateinrichtung mit Wasserdampf übersättigte Luft abgekühlt, auf die jeweilige Feuchtigkeit eingestellt und im rechten Winkel auf die gesamte Länge des Filamentes im Luftspalt geblasen.

Vergleichsbeispiele

[0040] Gemäß den oben beschriebenen Arbeitsweisen wurde mit dem (unbestrahlten) Zellstoff Alistaple LD 9.2 (Hersteller: Western Pulp), dessen Molekulargewichtsprofil in der Fig. 1b dargestellt ist, eine Spinnmasse hergestellt, bei verschiedenen Feuchtigkeiten im Luftspalt versponnen und dabei die maximale Abzugsgeschwindigkeit bzw. der minimalverspinnbare Titer ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

[0041] In der Tabelle 1 und in den nachfolgenden Tabellen steht "Temp." für die Temperatur in °C, steht "Feuchte" für die Luftfeuchtigkeit im Luftspalt in g Wasser/kg Luft, und steht "max. Abzugsgeschw." für die maximale Abzugsgeschwindigkeit in m/Minute. Der Titer wurde gemäß obiger Formel errechnet und besitzt die Einheit dtex.

Tabelle 1

Zellstoff	Temp.	Feuchte	max. Abzugsgeschw.	Titer
Alistaple LD 9.2				
"	105	0	31	1,78
"	105	20	40	1,37
"	105	47	62	0,87
"	115	0	38	1,43
"	115	20	42	1,29
"	115	47	83	0,66
"	120	0	40	1,35
"	120	20	59	0,92
"	120	47	83	0,66

[0042] Die in der Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse zeigen den Zusammenhang, daß die maximale Abzugsgeschwindigkeit und der minimale Titer mit zunehmender Feuchtigkeit im Luftspalt zunimmt bzw. abnimmt. Dies bedeutet, daß sich mit zunehmender Feuchtigkeit ein Faden mit kleinerem Titer spinnen läßt. Fasern mit einem Titer von kleiner als 1 dtex lassen sich allerdings nur schwierig und bei äußerst hoher Feuchtigkeit herstellen.

Erfindungsgemäße Beispiele

[0043] Gemäß den oben beschriebenen Arbeitsweisen wurde mit dem (unbestrahlten) Zellstoff Viscokraft LV (Hersteller: International Paper Corp.) dessen Molekulargewichtsprofil in der Fig. 1a dargestellt ist, eine Spinnmasse hergestellt und bei verschiedenen Temperaturen und Feuchtigkeiten im Luftspalt versponnen und dabei die maximale Abzugsgeschwindigkeit bzw. der minimalverspinnbare Titer ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Zellstoff	Temp.	Feuchte	max. Abzugsgeschw.	Titer
Viscokraft LV (unbestrahlt)	105	0	156	0,35
"	105	20	176	0,31
"	105	47	43	1,27
"	115	0	176	0,31
"	115	20	99	0,55
"	115	47	63	0,86

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Zellstoff	Temp.	Feuchte	max. Abzugsgeschw.	Titer
"	120	0	170	0,32
"	120	22	83	0,66
"	120	47	52	1,05

[0044] Die in der Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen den erfindungsgemäßen Zusammenhang, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Spinnmasse die maximale Abzugsgeschwindigkeit erhöht werden kann, wenn die Feuchtigkeit im Luftspalt herabgesetzt wird. Damit ist es möglich, feinere Fasern herzustellen. Ferner gelingt es, Fasern mit einem Titer von bis zu 0,3 dtex herzustellen.

[0045] Ähnlich gute Ergebnisse konnten auch mit dem oben genannten, bestrahlten Zellstoff Alistaple LD 9.2 erhalten werden.

6. Spinnverhalten von Celluloselösungen mit variierenden Anteilen an langkettigen Molekülen

[0046] Gemäß der oben beschriebenen Arbeitsweise wurde eine Spinnmasse mit 15 Masse-% einer Mischung aus 30% Alistaple LD 9.2 und 70% Viscokraft LV hergestellt. Die Zellstoffmischung wies unmittelbar vor dem Verspinnen eine Molekulargewichtsverteilung wie in Fig. 1c auf. Die Spinnmasse wurde bei einer Temperatur von 120°C bei verschiedenen Feuchten im Luftspalt versponnen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der nachstehenden Tabelle 3 angegeben:

Tabelle 3

Zellstoffmischung (Alistaple/Viscokraft)	Feuchte	max. /Abzugsgeschw.	Titer
30/70	30	116	0,47
30/70	50	118	0,46
30/70	70	127	0,43

[0047] Deutlich ist in der Tabelle 3 zu erkennen, daß im Unterschied zu einer Spinnmasse mit 15% des Zellstoffes Viscokraft keine Verschlechterung des minimal-erreichbaren Titers bei einer Erhöhung der Feuchte im Luftspalt, sondern sogar eine leichte Verbesserung erreichbar ist. Im Vergleich zu einer Spinnmasse mit 15% des Zellstoffes Alistaple lassen sich jedoch deutlich geringere Titer erzielen.

[0048] Fig. 2 zeigt das Spinnverhalten von Celluloselösungen mit variierenden Anteilen an langkettigen Molekülen, wobei als Ordinate der minimale Titer (dtex) und als Abszisse die Konzentration der jeweiligen Celluloselösung an Cellulosemolekülen mit einem Molekulargewicht von mindestens 500.000 aufgetragen ist. Die Konzentrationen wurden unmittelbar vor dem Verspinnen bestimmt.

[0049] Der Anteil an langkettigen Molekülen wurde durch Zumischen von entsprechenden Mengen an Alistaple LD 9.2 zu Viscokraft LV eingestellt. Die Cellulosekonzentration der Lösung betrug in allen Fällen 15 Masse-%.

[0050] Das Spinnverhalten wurde für jede Celluloselösung sowohl bei einer Feuchtigkeit im Luftspalt von 30 g H₂O (Kurve "a") als auch bei 0 g H₂O (trocken) (Gerade "b") bestimmt.

[0051] Der Fig. 2 kann entnommen werden:

- daß ein Zusammenhang zwischen Verspinnbarkeit und Konzentration an langkettigen Molekülen besteht;
- daß bei trockener Luft im Luftspalt (Gerade "b") die Verspinnbarkeit annähernd linear immer besser wird, wenn die Konzentration an langkettigen Molekülen abnimmt;
- daß bei feuchter Luft im Luftspalt (Kurve "a") die Verspinnbarkeit mit abnehmender Konzentration an langkettigen Molekülen zunächst auch immer besser wird, sich ab einer Konzentration von etwa 0,25 Masse-% jedoch wieder verschlechtert, wobei diese Verschlechterung ab 0,05 Masse-% besonders ausgeprägt ist.

[0052] Figur 2 zeigt, daß bei der Herstellung von Mikrofasern zwei kritische Größen beachtet werden müssen:

- die Konzentration an Cellulosemolekülen mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 , und
- der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Luftspalt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern, wobei Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer spinnbaren Lösung gelöst wird, diese Lösung unter Verwendung einer Spinndüse zu Filamenten versponnen wird, und die Filamente unter Verstreckung durch einen Luftspalt in ein Fällbad eingebracht werden, um die gelöste Cellulose zu fällen,
dadurch gekennzeichnet, daß
 - zum Verspinnen eine Lösung eingesetzt wird, die weniger als 0,20 Masse-%, insbesondere weniger als 0,05 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 aufweist, und
 - die Luft im Luftspalt einen Feuchtigkeitsgehalt von kleiner als 5 g Wasser/kg Luft aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Filamente mit Luft beblasen werden, unmittelbar nachdem sie die Spinndüse verlassen haben, und daß diese Luft einen Feuchtigkeitsgehalt von kleiner als 5 g Wasser/kg Luft aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** als tertiäres Aminoxid N-Methyl-morpholin-N-oxid eingesetzt wird.
4. Verwendung einer spinnbaren Lösung von Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid, welche weniger als 0,20 Masse-%, insbesondere weniger als 0,05 Masse-%, bezogen auf die Masse der Lösung, Cellulose mit einem Molekulargewicht von mindestens 5×10^5 aufweist, zur Herstellung cellulosischer Fasern mit einem Titer von maximal 1 dtex.

Claims

1. Method for the production of cellulose fibers, wherein cellulose is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide to obtain a spinnable solution, said solution is spun into filaments using a spinnerette and the filaments are introduced into a precipitation bath through an air gap under stretching in order to precipitate the dissolved cellulose,
characterized in that
 - a solution having a content of less than 0.20 % by mass, in particular less than 0.05 % by mass, based on the mass of the solution, of cellulose with a molecular weight of at least 5×10^5 is used for spinning, and
 - the air in the air gap has a moisture content of less than 5 g water/kg air.
2. Method according to claim 1, **characterized in that** the filaments are blown with air immediately upon leaving the spinnerette, and that said air has a moisture content of less than 5 g water/kg air.
3. Method according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** N-methyl-morpholine-N-oxide is used as the tertiary amine oxide.
4. Use of a spinnable solution of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide, said solution having less than 0.20 % by mass, in particular less than 0.05 % by mass, based on the mass of the solution, of cellulose with a molecular weight of at least 5×10^5 , for producing cellulose fibers having a titer of maximally 1 dtex.

Revendications

1. Procédé de fabrication de fibres cellulosiques, de la cellulose étant dissoute dans un oxyde aminé tertiaire aqueux pour donner une solution permettant d'effectuer un filage, cette solution étant filée en utilisant une filière pour produire des filaments, et les filaments étant introduits, en étant étirés en passant dans un interstice d'air, pour être immergés dans un bain de précipitation pour précipiter la cellulose dissoute,
caractérisé en ce qu'
 - on utilise pour le filage une solution présentant un pourcentage en masse inférieure à 20%, en particulier inférieure à 0,05% en se référant à la masse de la solution, en cellulose d'un poids moléculaire d'au moins

5×10^5 , et

- l'air se trouvant dans l'interstice d'air présente une teneur en humidité inférieure à 5 g d'eau/kg d'air.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les filaments sont soufflés à l'air, directement après avoir quitté la filière, et **en ce que** cet air présente une teneur en humidité inférieure à 5 g d'eau/kg d'air.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'on** utilise comme oxyde aminé tertiaire du N-méthyl-morpholine-N-oxyde.

4. Utilisation d'une solution filable de cellulose dans un oxyde aminé tertiaire aqueux, la solution présentant une teneur en poids inférieure à 20%, en particulier à 0,05% en se référant à la masse de la solution, en cellulose d'un poids moléculaire d'au moins 5×10^5 , pour la fabrication de fibres cellulosiques d'un titre maximal de 1 dtex.

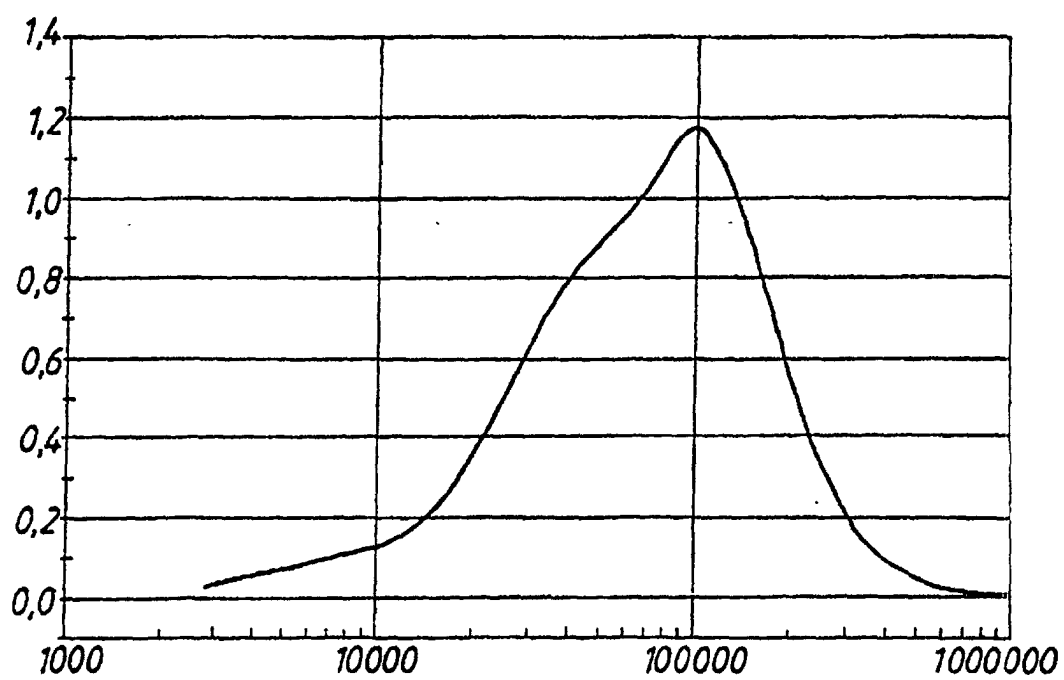


FIG. 1a

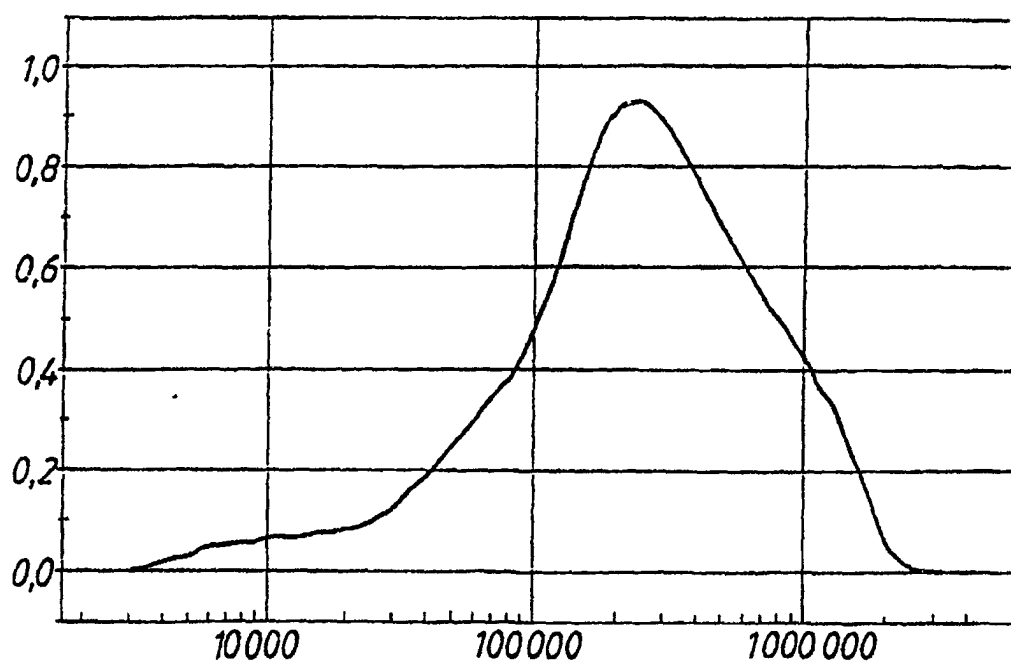


FIG. 1b

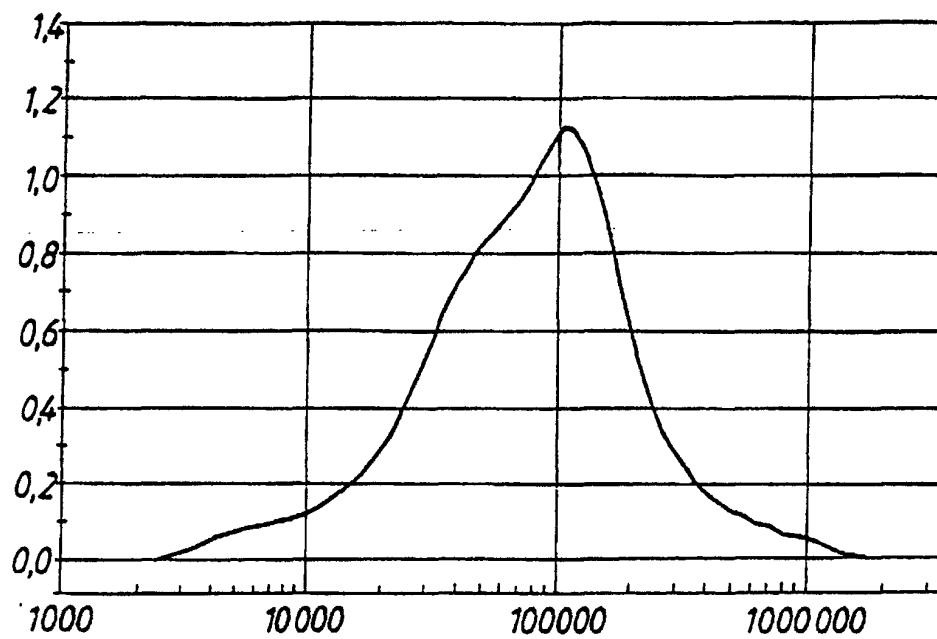


FIG. 1c

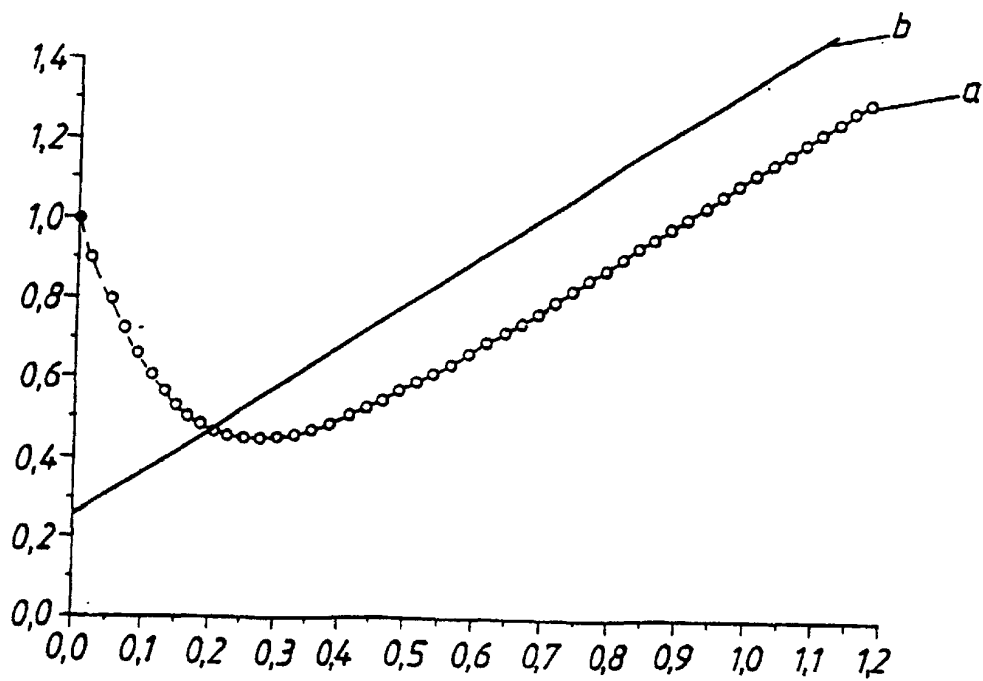


FIG. 2