



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 129 241 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(21) Anmeldenummer: **99947074.3**

(22) Anmeldetag: **28.09.1999**

(51) Int Cl.7: **D01F 2/00**, D01D 10/06

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT1999/000229

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/018991 (06.04.2000 Gazette 2000/14)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FASERN**

METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC FIBERS

PROCEDE DE PRODUCTION DE FIBRES CELLULOSIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **29.09.1998 AT 161498**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.2001 Patentblatt 2001/36

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

(72) Erfinder:
• **FEILMAIR, Wilhelm
A-4863 Seewalchen (AT)**

- **FIRGO, Heinrich
A-4840 Vöcklabruck (AT)**
- **MÄNNER, Johann
A-4852 Weyregg (AT)**
- **MANGENG, Bruno
4863 Seewalchen (AT)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 218 934 WO-A-96/05340
WO-A-97/25462 WO-A-97/45574
WO-A-98/02602 WO-A-98/03707**

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 1 129 241 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid.

[0002] In den letzten Jahrzehnten wurden bedingt durch die Umweltproblematik des bekannten Viskoseverfahrens zur Herstellung cellulosischer Fasern intensive Anstrengungen unternommen, alternative, umweltfreundlichere Verfahren zur Verfügung zu stellen. Als eine besonders interessante Möglichkeit hat sich dabei in den letzten Jahren herauskristallisiert, Cellulose ohne Ausbildung eines Derivates in einem organischen Lösungsmittel aufzulösen und aus dieser Lösung Formkörper zu extrudieren. Fasern, welche aus solchen Lösungen ersponnen werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardization of man made fibers) den Gattungsnamen Lyocell zugeteilt, wobei unter einem organischen Lösungsmittel ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden wird. Weiters sind solche Fasern auch unter dem Begriff "Lösungsmittelgesponnene Fasern" bekannt.

[0003] Es hat sich herausgestellt, daß sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser hervorragend zur Herstellung von Lyocell-Fasern bzw. anderen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei vorwiegend N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere geeignete Aminoxide sind in der EP-A 0 553 070 offenbart. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper aus einer Lösung der Cellulose in einem Gemisch aus NMMO und Wasser sind z.B. in der US-PS 4,246,221 oder in der PCT-WO 93/19230 offenbart. Dabei wird die Celluloselösung aus einer Spinn Düse extrudiert, in einem Luftspalt verstreckt und aus der Lösung in einem wässrigen Fällbad ausgefällt. Dieses Verfahren wird im folgenden als "Aminoxidverfahren" oder "Lyocellverfahren" bezeichnet, wobei mit der Abkürzung "NMMO" im folgenden sämtliche tertiäre Aminoxide gemeint sind, die Cellulose lösen können. Nach dem Aminoxidverfahren hergestellte Fasern zeichnen sich durch eine hohe Faserfestigkeit im konditionierten sowie im nassen Zustand, einen hohen Naßmodul und eine hohe Schlingenfestigkeit aus.

[0004] Aus der PCT-WO 97/14829 ist bekannt, daß die frisch ersponnenen Lyocellfasern nach dem Verlassen des Fällbades geschnitten und in Form eines Vlieses aus unregelmäßig orientierten Fasern gewaschen werden.

[0005] Die PCT-WO 92/14871 beschreibt ein Verfahren zur Wäsche von nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern. Dabei werden die noch nicht geschnittenen kontinuierlichen Fasern in Form eines Faserkabels durch mehrere Waschbäder geführt. Das Schneiden der Fasern zu Stapelfasern erfolgt erst in einer späteren Verfahrensstufe.

[0006] In der PCT-WO 92/14871 wird betont, daß der pH-Wert der Waschbäder unterhalb von 8,5 liegen muß, da sonst die resultierenden Fasern eine verstärkte Neigung zur Fibrillation aufweisen.

[0007] Die PCT-WO 92/14871 weist in diesem Zusammenhang darauf hin, daß es aus dem Viskoseverfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern bekannt ist, daß eine der Waschstufen als Bleichstufe ausgebildet ist, in welcher ein alkalischer pH-Wert vorherrscht. Es ist jedoch im Aminoxidverfahren bekannt, daß sämtliche Waschflüssigkeiten zur Rückgewinnung von NMMO im Kreislauf geführt werden. Es ist in diesem Zusammenhang auch aus der PCT-WO 92/14871 bekannt, daß die Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faserkabels bis zum ersten Waschbad geführt wird. Da der Eintrag zusätzlicher Chemikalien in größeren Mengen in diesen Kreislauf unerwünscht ist, kann im Aminoxidverfahren keine Bleichstufe in den Kreislauf der Waschflüssigkeit implementiert werden. Es ist lediglich möglich, ein Bleichbad unabhängig von den miteinander in Verbindung stehenden Waschbädern vorzusehen. Wenn somit im folgenden von "Waschbädern" die Rede ist, so ist damit ein solches unabhängiges Bleichbad nicht gemeint.

[0008] Ein weiteres Problem der Wäsche der nach dem Aminoxidverfahren hergestellten Fasern ist, daß anhaftendes NMMO zur Gänze von der Faser entfernt werden muß.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem mit möglichst geringem Aufwand das NMMO aus der Faser ausgewaschen werden kann.

[0010] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Aminoxid gelöst, wobei die extrudierten Fasern über ein Fällbad geführt und geschnitten werden und die geschnittenen Fasern in Form eines Vlieses über mehrere Waschbäder geführt und anschließend getrocknet werden, welche Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und wobei frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben wird und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses bis zum ersten Waschbad geführt wird, und welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der pH-Wert jedes der Waschbäder auf höher als 8,5 gehalten wird. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird im weiteren ein pH-Wert von mehr als 8,5 als "alkalischer pH-Wert" bezeichnet.

[0011] Die Erfindung bezieht sich dabei auf sogenannte "Waschstrecken" aus mehreren miteinander in Verbindung stehenden Waschbädern. Erfindungsgemäß muß der pH-Wert der Waschflüssigkeit jedes der miteinander in Verbindung stehenden Waschbäder höher als 8,5 gehalten werden. Bäder, die nicht mit den Waschbädern in Verbindung stehen und daher nicht mit der gleichen Waschflüssigkeit gespeist werden, wie z.B. separate Behandlungs- oder Bleichbäder, sind von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

[0012] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß ein alkalischer pH-Wert der Waschbäder im Falle einer Wäsche von frisch gesponnenen und geschnittenen Lyocell-Fasern in Vliesform im Unterschied zu einer Wäsche von kontinu-

ierlichen Fasern in Kabelform bewirkt, daß das NMMO in weniger Waschstufen zur Gänze aus der Faser entfernt werden kann. Damit kann der Bedarf an Waschwasser und Installationen deutlich verringert werden, was sich auf die Kosten des Verfahrens günstig auswirkt.

[0013] Weiters zeigt sich im Unterschied zu einer Wäsche der Fasern in Kabelform, daß ein alkalischer pH-Wert des bzw. der Waschbäder keinen negativen Einfluß auf die Fibrillationstendenz der resultierenden Fasern hat.

[0014] Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Waschbäder zwischen 9 und 11 gehalten wird. Weiters bevorzugt wird der pH-Wert der Waschbäder zwischen 10 und 11 gehalten.

[0015] Es zeigt sich, daß beim Auswaschen des NMMO aus den Fasern in den ersten Waschbädern die größte Menge an NMMO aus den Fasern entfernt wird. In den nachfolgenden Waschbädern sind nur mehr geringere Mengen an NMMO in den Fasern vorhanden, welche sich jedoch schwerer auswaschen lassen. Ein alkalischer pH-Wert der Waschflüssigkeit bewirkt insbesondere in diesen nachfolgenden Bädern eine Erhöhung der Rate, in welcher NMMO ausgewaschen wird.

[0016] In vorteilhafter Weise kann die Einstellung des pH-Wertes in den Waschbädern durch die Zugabe von basisch puffernden Substanzen erfolgen. Dabei ist insbesondere die Zugabe von Natronlauge bevorzugt. Die dabei notwendige Menge an Natronlauge, welche von Prozeßparametern wie z.B. dem pH-Wert des Vlieses bzw. der Feuchtigkeit im Vlies abhängt, läßt sich für den Fachmann anhand der jeweiligen Gegebenheiten einfach ermitteln. In einfacher Weise wird die Zugabemenge anhand des pH-Wertes der Waschbäder geregelt.

[0017] Die Natronlauge kann dabei nur in eines der Waschbäder oder aber auch an mehreren Stellen der Wäsche zudosiert werden. Es zeigt sich, daß die Zugabe von Alkali zu den Waschbädern keinen negativen Einfluß auf die nachfolgenden Prozeßschritte wie Reinigung der Waschbäder und Rückgewinnung des Lösungsmittels hat.

[0018] Insbesondere erweist es sich als vorteilhaft, die basisch puffernde Substanz im zweiten Drittel der aus den in miteinander in Verbindung stehenden Waschbädern bestehenden Waschstrecke zuzugeben. Damit wird gewährleistet, daß in den letzten Waschbädern, in denen ein alkalischer pH-Wert eine besonders große Rolle spielt, ausreichende Alkalinität vorhanden ist und andererseits nicht zu viel basisch puffernde Substanz mit den gewaschenen Fasern ausgetragen wird.

[0019] Es ist weiters vorteilhaft, wenn das Faservlies nach dem Verlassen eines Waschbades vor dem Eintritt in das folgende Waschbad abgepreßt wird. Damit wird eine Verschleppung von NMMO-belastetem Waschwasser in die folgende Waschstufe weitgehend vermieden.

[0020] Die Temperatur des Waschwassers liegt bevorzugt bei ca. 20°C bis 90°C.

[0021] Zur Wäsche des Vlieses kann dieses durch die mit Waschflüssigkeit gefüllten Waschbäder geführt werden. Die Waschbäder können auch dahingehend ausgestaltet sein, daß Waschflüssigkeit auf das Vlies aufgesprüht wird.

[0022] Das Gesamtflottenverhältnis der Waschflüssigkeit zum Faservlies beträgt vorteilhafterweise 1,5:1 bis 40:1.

[0023] Die Erfindung wird im folgenden durch die Figur und Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

[0024] Dabei bezeichnet die Figur 1 schematisch ein Verfahren zur Wäsche eines Faservlieses aus frisch ersponnenen geschnittenen Lyocellfasern.

[0025] Das Faservlies (10) wird dabei z.B. auf einem Siebband (nicht dargestellt) durch die verschiedenen Waschbäder (in der Figur 1 sind es 5 Waschbäder) geführt. In jedem Waschbad wird das Faservlies von oben mit Waschflüssigkeit aus einem unterhalb des Siebbandes befindlichen Behälter (1 bis 5) besprüht. Die Waschflüssigkeit fließt nach unten wieder in den jeweiligen Behälter ab. Frisches Waschwasser 13 wird dem letzten Bad (Behälter 5) zugeführt. Das Waschwasser zirkuliert in den jeweiligen Bädern, wobei die Rate der Zirkulation innerhalb eines Bades höher sein kann als die Rate der Zufuhr des frischen Waschwassers in das letzte Waschbad. Überschüssiges Waschwasser wird im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses dem jeweils vorgeschalteten Waschbad zugeführt. Das Faservlies wird nach jedem Waschbad mittels Walzenpaaren wie z.B. dem Walzenpaar (11, 12) abgepreßt. Nach dem Verlassen des letzten Waschbades wird das gewaschene Faservlies weiteren Nachbehandlungsstufen zugeführt bzw. getrocknet. Das Waschwasser des ersten Waschbades wird weiter dem Fällbad bzw. der Reinigung und Rückgewinnung von NMMO zugeführt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

[0026] In einem kontinuierlichen Pilotanlagenbetrieb wurde ein Faservlies von frisch ersponnenen Lyocellfasern in fünf Waschbädern unter Verwendung von leicht alkalischem Wasser als Waschflüssigkeit ohne zusätzliche Maßnahmen gemäß der oben angegebenen allgemeinen Verfahrensweise gewaschen.

[0027] Nach jedem Waschbad wurde das Vlies auf einen Wassergehalt von ca. 200 % abgepreßt. Nach dem letzten Waschbad wurde das Vlies auf einen Wassergehalt von ca. 100% abgepreßt und anschließend getrocknet.

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Verfahren):

[0028] Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde im Ablauf des vierten Waschbades 0,1M NaOH so zugegeben, daß im Zulauf des dritten Waschbades ein pH-Wert von ca. 11 resultierte.

[0029] Bei beiden Versuchen wurde das Ausmaß an pro Waschbad ausgewaschenem NMMO bestimmt. Dieses Ausmaß wird durch den Austragsfaktor f definiert, der nach der folgenden Formel ermittelt wird:

$$f = (c_1 - c_2) / c_1,$$

wobei c_1 die Konzentration an NMMO auf der Faser beim Eintritt in das Waschbad ist und c_2 die Konzentration an NMMO auf der Faser beim Verlassen des Waschbades ist. Ein höherer Wert für den Austragsfaktor f bedeutet ein vollständigeres Auswaschen des NMMO in dem betreffenden Waschbad.

[0030] In der folgenden Tabelle sind einander die jeweils in den Waschbädern gemessenen pH-Werte sowie die Austragsfaktoren gegenübergestellt:

Waschbad	Vergleichsbeispiel		Erfindungsgemäßes Verfahren	
	pH-Wert	Austragsfaktor f	pH-Wert	Austragsfaktor f
1	7,6	0,7	10,4	0,8
2	7,1	0,5	10,8	0,6
3	7,3	0,5	11,1	0,6
4	7,3	0,5	11,3	0,6
5	8,2	0,4	9,7	0,9

[0031] Aus dem Vergleich der Werte ergibt sich, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren der NMMO-Gehalt der Fasern innerhalb eines Waschbades in größerem Ausmaß verringert werden kann. Dies gilt insbesondere für die letzten Waschbäder, in welchen eine Entfernung der geringen Restgehalte an NMMO besonders schwierig ist. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist somit ein vollständiges Entfernen des NMMO mit deutlich weniger Waschbädern und somit mit geringeren Kosten möglich.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung cellulosischer Fasern aus Lösungen der Cellulose in einem wässrigen tertiären Amin-oxid, wobei die extrudierten Fasern über ein Fällbad geführt und geschnitten werden, und die geschnittenen Fasern in Form eines Vlieses über mehrere Waschbäder geführt und anschließend getrocknet werden, welche Waschbäder miteinander in Verbindung stehen und wobei frische Waschflüssigkeit im letzten Waschbad aufgegeben wird und im Gegenstrom zur Transportrichtung des Faservlieses bis zum ersten Waschbad geführt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** der pH-Wert jedes der Waschbäder auf höher als 8,5 gehalten wird.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der pH-Wert jedes der Waschbäder zwischen 9 und 11 gehalten wird.
- Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einstellung des pH-Wertes in den Waschbädern durch die Zugabe von basisch puffernden Substanzen erfolgt.
- Verfahren gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** zumindest einem der Waschbäder Natronlauge zugegeben wird.
- Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Faservlies nach dem Verlassen eines Waschbades vor dem Eintritt in das folgende Waschbad abgepreßt wird.
- Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur der Waschflüssigkeit 20°C bis 90°C beträgt.

Claims

1. A process for the production of cellulosic fibres from solutions of cellulose in an aqueous tertiary amine oxide, whereby the extruded fibres are led through a precipitating bath and cut and the cut fibres are passed through a series of wash baths in the form of a fleece and then dried, whereby the wash baths are connected one to the other and whereby fresh washing liquor is applied to the last wash bath and led in countercurrent with the transportation direction of the fibre fleece to the first wash bath, **characterized in that** the pH value of each of said wash baths is maintained higher than 8.5.
2. A process according to claim 1, **characterized in that** the pH value of each of the wash baths is maintained between 9 and 11.
3. A process according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the pH value in the wash baths is set by adding alkaline buffering substances.
4. A process according to claim 3, **characterized in that** sodium hydroxide is added to at least one of the wash baths.
5. A process according to any of the preceding claims, **characterized in that** liquor is forced out of the fibre fleece after the fleece leaves the wash bath and before it enters the following wash bath.
6. A process according to any of the preceding claims, **characterized in that** the temperature of the washing liquor equals 20°C to 90°C.

Revendications

1. Procédé de production de fibres cellulosiques, à partir de solutions de la cellulose dans un aminoxyde tertiaire, aqueux, les fibres extrudées étant guidées à travers un bain de précipitation et découpées, et les fibres découpées, ayant la forme d'un matelas, étant guidées à travers une pluralité de bains de lavage et étant ensuite séchées, lesdits bains de lavage étant reliés ensemble et du liquide de lavage neuf étant amené au dernier bain de lavage et guidé à contre-courant par rapport à la direction de transport du matelas de fibres, jusqu'au premier bain de lavage, **caractérisé en ce que** la valeur de pH de chacun des bains de lavage est maintenue à une valeur supérieure à 8,5.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur de pH de chacun des bains de lavage est maintenue entre 9 et 11
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le réglage de la valeur de pH dans les bains de lavage se fait par addition de substances à effet tampon et basique.
4. Procédé la revendication 3, **caractérisé en ce qu'une** lessive de soude est ajoutée à au moins l'un des bains de lavage.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matelas de fibres, après avoir quitté un bain de lavage, est exprimé avant d'entrer au bain de lavage suivant.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la température du liquide de lavage est dans la plage de 20°C à 90°C.

Figur 1

