(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 473 657 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.04.2014 Patentblatt 2014/18

(21) Anmeldenummer: **10754846.3**

(22) Anmeldetag: **27.07.2010**

(51) Int Cl.:
D01F 1/07 *(2006.01)* ***D01F 2/00*** *(2006.01)*
D01F 2/02 *(2006.01)* ***D01F 2/06*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2010/000273

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/026159 (10.03.2011 Gazette 2011/10)

(54) **FLAMMGEHEMMTE CELLULOSISCHE FASER, DEREN VERWENDUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

FIRE-RETARDANT CELLULOSE FIBER, USE THEREOF, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

FIBRES CELLULOSIQUES IGNIFUGÉES, LEUR UTILISATION AINSI QUE LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **01.09.2009 AT 13712009**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.2012 Patentblatt 2012/28

(73) Patentinhaber: **Lenzing AG**
4860 Lenzing (AT)

(72) Erfinder: **KRONER, Gert**
A-4860 Lenzing (AT)

(74) Vertreter: **Hanemann, Otto**
Lenzing AG
Werkstraße 2
A-4860 Lenzing (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 882 760
WO-A1-97/02315
DE-A1- 2 532 521
DE-A1-102006 019 509
US-A- 5 766 746

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 473 657 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind flammgehemmte cellulosische Regeneratfasern mit verbesserten Gebrauchseigenschaften für textile Anwendungen, die beispielsweise auch den Anforderungen einer industriellen Wäsche genügen, deren Verwendung zur Herstellung von Garnen und Flächengebilden sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Fasern.

Stand der Technik:

[0002] Als cellulosische Regeneratfasern sind heute vor allem Fasern nach dem Viskoseverfahren bekannt und werden weltweit für Standardanwendungen im Textil- und Nonwovens-Bereich mit einem Einzelfasertiter zwischen 0,8 und 16 dtex hergestellt. Zur flammhemmenden Ausrüstung von Viskosefasern werden in der Literatur verschiedenste Chemikalien beschrieben. Dabei kommen vor allem Flammschutzmittel auf Basis von Halogenen, Silizium und Phosphor zum Einsatz.

[0003] In der Patentschrift US2678330 wird für diesen Zweck der Einsatz eines bis(2,3-dichloropropyl)chlorophosphonats beschrieben. Die Veröffentlichung GB1158231 erwähnt den Einsatz eines tris(1-bromo-3-chloro-2-propyl)phosphats. Die Patentschrift FR2138400 beschreibt den Einsatz von flüssigen Polybrombenzolen und besonders bevorzugt Hexabrombenzol. Da flüssige Flammschutzmittel nur in die Struktur der Faser eingebettet werden, aber keine Bindung zur Cellulosekomponente aufbauen, ist die Migration dieser Chemikalien aus der Faser deutlich höher als bei festen Substanzen. Vor allem nach mehrmaligem Trocknen bei hohen Temperaturen (z.B. im Tunneltrockner) kann die flammhemmende Eigenschaft der Faser deutlich reduziert sein.

[0004] Auch das sowjetische Patent SU661047 beschreibt den Einsatz von halogenierte Verbindungen wie z.B. Hexachlorocyclohexan, halogenierten Benzolen und tris(dibromo-propyl)phosphat. Der Einsatz halogenhältiger Flammschutzmittel wurde in den letzten Jahren aufgrund ökologischer Bedenken stark reduziert und stellt auch für zukünftige Entwicklungen keine nachhaltige Lösung dar. Tris(dibromo-propyl)phosphat wird beispielsweise von der Oeko-Tex®-Gemeinschaft sogar als verbotenes Flammschutzmittel geführt.

[0005] Viskosefasern, deren flammhemmender Effekt auf dem Einsatz von Silikaten beruht- beschrieben z.B. in den Patenten WO9313249 oder CN1847476-sind ökologisch unbedenklich, erfüllen aber bei weitem nicht die Anforderungen der modernen Textilindustrie bezüglich der mechanischen Fasereigenschaften und der Waschbeständigkeit. Nach dem heutigen Stand des Wissens können nur komplett wasserunlösliche feste phosphorhältige Flammschutzmittel, die keine Halogene enthalten, alle gewünschten Anforderungen bezüglich Ökologie, flammhemmendem Verhalten, textilen Daten und sonstigen Gebrauchseigenschaften erfüllen.

[0006] Das Patent EP0836634 beschreibt eine flammgehemmte Regeneratfaser, die nach dem Lyocell-Prozess hergestellt wurde und die theoretisch die oben genannten Anforderungen erfüllen würde. Die Herstellung der dort verwendeten Phosphorverbindung ist jedoch nicht in einem großtechnischen Maßstab möglich und daher zu teuer, so dass diese Faser für die Praxis keine Alternative darstellt.

[0007] Die Herstellung von flammgehemmten Viskosefasern basierend auf der Inkorporation eines phosphorhaltigen Pigments in einem Standardviskoseverfahren wird auch in den chinesischen Patenten CN101215726, CN101037812 und CN1904156 beschrieben. Die in diesen Patenten beschriebenen Fasern genügen jedoch nicht den hohen Anforderungen der modernen Textilindustrie und deren Kunden, wie später anhand von Versuchen gezeigt wird (Tabelle 1).

[0008] Die Patente DE4128638A1 oder DE102004059221A1 beschreiben Flammschutzmitteldispersionen auf Basis eines 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfids unter Verwendung verschiedener Dispergiermittelsysteme und erwähnen auch die Verwendung dieser Dispersionen zur flammhemmenden Ausrüstung von Viskosefasern.

[0009] auch die EP1882760 beschreibt die Herstellung flammgehemmter Viskosefasern unter Verwendung von Flammschutzdispersionen auf Basis eines 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfids. Dort wird als wichtiges Merkmal der Erfindung beschrieben, dass die Partikelgröße maximal 10 μm betragen darf und dass die Spinnmasse daher vor dem Verspinnen durch Filter mit einer maximalen Maschenweite von 10 μm gereinigt werden muss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Kriterium nicht ausreicht, um Fasern herzustellen, die den hier beschriebenen Anforderungen genügen. Die in EP1882760 beschriebene maximale Partikelgröße von 10 μm ist vielleicht für Viskosefilamente, d. h. Endlosfilamente, ausreichend, entspricht aber bei weitem nicht mehr den Anforderungen einer modernen Stapelfaserproduktion mit Faserfeinheiten von ca. 1 bis 4 dtex; eine 1,3 dtex Faser hat einen Durchmesser von ca. 10 μm.

[0010] WO 97/02315 offenbart sowohl die Herstellung von-flammgehemmten Fasern nach dem Viskoseverfahren (Beispiel 2) als auch nach dem Lyocell-Verfahren (Beispiele 3 und 4). Während für die erhaltenen Lyocell-Fasern Phosphorgehalte und Bisfa-Module angegeben werden, offenbart WO 97/02315 derartige Werte für die Viskosefasern nicht.

[0011] DE 2532521 offenbart zwar die Herstellung von flammgehemmten Fasern nach dem Viskoseverfahren mit verschiedenen Flammschutzadditiven, aber keinerlei mechanische Eigenschaften der erhaltenen Fasern. US 5,766,746

offenbart die Herstellung von flammgehemmten Vliesstoffen aus flammgehemmten Viskosefasern. In den Beispielen wird eine flammgehemmte Viskosefaser mit einem Naßmodul von 3 cN/tex eingesetzt. Zur Herstellung dieser Faser verweist die US 5,766,746 auf die DE 2532521. Welche flammhemmende Verbindung wirklich eingesetzt wurde, lässt jedoch auch die Kombination ebenso offen wie den erreichten Phosphorgehalt in der fertigen Faser.

[0012] Standardviskosefasern werden heute in großem Ausmaß für leichte modische Textilien eingesetzt. Die geringe Festigkeit, vor allem im nassen Zustand, die hohe Dehnung und die hohe Flächenschrumpfung setzen dem Einsatz von Viskosefasern jedoch Grenzen. Diese textilen Eigenschaften erlauben beispielsweise keinen Einsatz in Segmenten, die ein oftmaliges Waschen (besonders in Industriewäschen) der Textilien erfordern. Ein Maß für die Waschtauglichkeit ist dabei die Flächenschrumpfung. Um die Flächenschrumpfung leicht quantitativ erfassen zu können, wird ihr Zusammenhang mit dem Naßmodul, gemessen nach den Vorschriften der BISFA und daher im Folgenden kurz BISFA-Naßmodul genannt, ausgenutzt (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, 2004 Edition).

[0013] Der Zusammenhang zwischen Flächenschrumpf (nach Wäsche) und dem BISFA-Naßmodul ist für Viskosefasern schon seit den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts bekannt (Szegö, L., Faserforsch. Text. Techn.; 21(10), 1970). Bei einem BISFA-Naßmodul von 2 kann von einem Waschschrumpf von 15-20% ausgegangen werden, bei einem BISFA-Naßmodul von 5 reduziert sich der Schrumpf bereits auf 4-7% (siehe Fig. 1).

[0014] Die im Stand der Technik, beschriebenen oder kommerziell erhältlichen Fasern werden sämtlich durch Standardviskoseverfahren hergestellt. Sie zeigen zwar für flammgehemmte Viskosefasern vergleichsweise gute mechanische Faserdaten, da die Phosphorgehalte sehr niedrig sind. Untersuchungen mit verschiedensten Flammschutzmittel auf der Basis von Phosphor haben jedoch gezeigt, dass erst ab einem Phosphorgehalt von über 2,8% eine ausreichende flammhemmende Wirkung erreicht wird. Die Flammhemmungsfähigkeit korreliert dabei sehr gut mit dem auf reinen Phosphor umgerechneten Gehalt an Flammschutzmittel.

[0015] Allerdings konnte festgestellt werden, dass beispielsweise die Inkorporation von großen Mengen (15-25%) eines flammhemmenden Pigments zu einer weiteren Verschlechterung der textilen Parameter der Viskosefaser führt. Daher gelten die bereits für die Standardviskosefasern erwähnten Einschränkungen der Anwendungsbereiche erst recht für flammgehemmte Viskosefasern.

[0016] Dies ist umso bedauerlicher, da flammgehemmte Fasern besonders vorteilhaft in Produkten eingesetzt werden könnten, die auch starken mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, beispielsweise in Arbeitskleidung für besonders gefährliche Tätigkeiten wie bei Feuerwehren, Gießereien, Militär, Erdöl- und Chemieindustrie. Für solche Produkte werden üblicherweise bereits synthetische Hochleistungsfasern wie (aromatische) Polyamide, Aramide, Polyimide und ähnliches eingesetzt. Diese Fasern weisen jedoch einen geringen Tragekomfort auf, da sie nicht in der Lage sind, in ausreichendem Maße Feuchtigkeit aufzunehmen. Eine Mischung dieser Fasern mit cellulosischen Fasern, die das Eigenschaftsspektrum um einen erhöhten Tragekomfort ergänzen, ohne die sonstigen Eigenschaften zu sehr zu verschlechtern, wäre also wünschenswert.

[0017] Zusammenfassend offenbart der Stand der Technik also lediglich flammgehemmte Fasern, die entweder mit ökologisch bedenklichen Chemikalien hergestellt wurden, keine ausreichende Festigkeit, BISFA-Naßmodule und textile Gebrauchseigenschaften aufweisen, bereits aufgrund Ihrer Herstellungsweise für textile Zwecke nicht verwendbar sind oder großtechnisch nicht hergestellt werden können. Einige Publikationen offenbaren genaugenommen nicht mehr als die Absicht der Verfasser, (auch) flammgemmte cellulosische Fasern herstellen zu wollen.

Aufgabenstellung:

[0018] Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe, eine flammgehemmte cellulosische Faser zur Verfügung zu stellen, die den heutigen Anforderungen an einen ökonomisch und ökologisch verantwortbaren Herstellungsprozess sowie den erhöhten textilmechanischen Ansprüchen genügt, wie sie beispielsweise bei einer industriellen Reinigung der daraus hergestellten Kleidungsstücke auftreten.

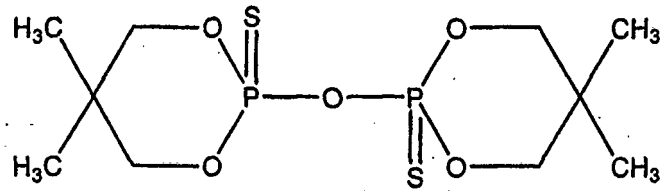
[0019] Die Anforderungen an eine flammgehemmte Faser für moderne textile Anwendungen können praxisnah durch das Produkt aus Phosphorgehalt (entspricht der Flammhemmungsfählgkeit) und Naßmodul, gemessen nach der Vorschrift der BISFA (korreliert mit dem Flächenschrumpf) beschrieben werden. Das Produkt von Phosphorgehalt und BISFA-Naßmodul soll daher Im Folgenden als "Gebrauchswert" bezeichnet werden.

[0020] Zusätzlich bestand die Aufgabe, ein geeignetes Herstellungsverfahren für diese Fasern zur Verfügung zu stellen.

[0021] Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch eine flammgehemmte Regeneratcellulosefaser für textile Anwendungen, die als flammhemmende Substanz eine eingesponnene, partlkelförmlge, Phosphorverbindung, bevorzugt eine Organophosphorverbindung enthält und einen Gebrauchswert zwischen 10 und 35 aufweist und nach einem Viskoseverfahren hergestellt wurde. Eine solche Faser konnte durch einen erfindungsgemäß abgewandelten Viskoseprozess erstmals hergestellt werden.

[0022] Diese flammhemmende Substanz hat vorzugsweise eine Partikelgrößenverteilung mit x_{50} kleiner 1,0 μm und x_{99} kleiner 5,0 μm.

[0023] Als Organophosphorverbindung wird bevorzugt 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfids (Formel I) eingesetzt. Diese Substanz ist unter anderem unter den Handelsnamen Exolit und Sandoflam in ausreichenden Mengen erhältlich und wird während des Herstellungsverfahrens und auch in der späteren Anwendung nicht aus den Fasern ausgewaschen:



(I)

[0024] Die erfindungsgemäße Faser enthält in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 2,8%, bevorzugt zwischen 3,2% und 6,0 %, besonders bevorzugt zwischen 3,5% und 6,0 % Phosphor, jeweils bezogen auf Cellulose. Geringere Phosphorgehalte als 2,8 % ergeben keine ausreichende flammhemmende Wirkung. Höhere Phosphorgehalte als 6 % verschlechtern die mechanischen Eigenschaften der Fasern und sind darüber hinaus nicht mehr wirtschaftlich:

Besonders geeignet ist eine erfindungsgemäße flammgehemmte Faser, die einen BISFA-Naßmodul B_m von größer oder gleich 0,5• (√T) •10/T bei einer Dehnung von 5 % im nassen Zustand aufweist. T ist darin der Titer einer einzelnen Faser, ausgedrückt in dtex; B_m wird in cN/tex ausgedrückt. Bevorzugt liegt die erfindungsgemäße Faser als Stapelfaser vor, d. h. sie wird im Verlauf des Herstellungsverfahrens auf eine einheitliche Länge geschnitten. Übliche Schnittlängen für Stapelfasern für den textilen Bereich: liegen zwischen ca. 20 und 150 mm. Erst eine solche einheitliche Länge aller Fasern erlaubt eine problemlose Verarbeitung auf den heute in der textilen Kette üblichen Maschinen mit-hoher Produktivität.

[0025] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Faser zur Herstellung eines Garnes. Ein solches Garn zeichnet sich gegenüber Garnen aus Fasern, die bisher verfügbar waren, durch eine deutlich höhere Festigkeit aus. Um für den jeweiligen Anwendungszweck passende Eigenschaften aufzuweisen, kann ein solches erfindungsgemäßes Garn neben den erfindungsgemäßen Fasern auch noch Fasern anderer Herkunft enthalten, beispielsweise Wolle, flammgehemmte Wolle, para- und meta-Aramide, Polybenzimidazol (PBI), p-Phenyl-2,6-Bezobisoxazol (PBO), Polyimid (P84®), Polyamidimid (Kermel®), Modacryl, Polyamide, flammgehemmte Polyamide, flammgehemmte Acrylfasern, Melaminfasern, Polyester, flammgehemmte Polyester, Polyphenylensulfid (PPS), Polytetrafluorethylen (PTFE), Glasfasern, Baumwolle, Seide, Carbonfasern, oxidierte thermisch stabilisierte Polyacrylnitrilfasern (PANOX®) und elektrisch leitfähige Fasern, sowie Mischungen dieser Fasern.

[0026] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Faser zur Herstellung eines textilen Flächengebildes. Neben den erfindungsgemäßen Fasern kann dieses Flächengebilde auch weitere Fasern enthalten, beispielsweise und insbesondere Wolle, flammgehemmte Wolle, para- und meta-Aramide, Polybenzimidazol (PBI), p-Phenyl-2,6-Bezobisoxazol (PBO), Polyimid (P84®), Polyamidimid (Kermel®), Modacryl, Polyamide, flammgehemmte Polyamide, flammgehemmte Acrylfasern, Melaminfasern, Polyester, flammgehemmte Polyester, Polyphenylensulfid (PPS), Polytetrafluorethylen (PTFE), Glasfasern, Baumwolle, Seide, Carbonfasern, oxidierte thermisch stabilisierte Polyacrylnitrilfasern (PANOX®) und elektrisch leitfähige Fasern, sowie Mischungen dieser Fasern.

[0027] Das Flächengebilde ist bevorzugt ein Gewebe, Gewirke oder Gestrick, kann aber grundsätzlich auch ein Vlies sein. Auch für hochwertige Vliese ist die Verwendung von Fasern mit hohem BISFA-Nassmodul und hoher Festigkeit von entscheidender Bedeutung. Im Falle eines Gewebes oder Gestrickes ist die Mischung der erfindungsgemäßen Fasern mit den weiteren Fasern entweder durch das Mischen vor der Garnherstellung, die sogenannte Intimmischung, oder durch gemeinsame Verwendung jeweils reiner Garne der verschiedenen Faserarten beim Weben, Wirken bzw. Stricken möglich.

[0028] Die erfindungsgemäße Faser kann durch einen erfindungsgemäß abgewandelten Viskoseprozess hergestellt werden, der ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist. Viskoseprozesse für Stapelfasern und Endlosfilamente sind prinzipiell seit vielen Jahren bekannt und beispielsweise ausführlich bei K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 1967, beschrieben. Die textilen Eigenschaften der daraus erhaltenen Fasern und Filamente werden jedoch von vielen Parametern erheblich beeinflusst. Zudem werden für viele Einflussgrößen durch die Auslegung der bestehenden Produktionsanlagen Grenzen vorgegeben, die aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht überschritten werden können, so dass beliebige Variationen der Parameter oft gar nicht möglich sind und daher der Fachmann hierzu gar nicht veranlasst wäre.

[0029] Es hat sich gezeigt, dass zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern eine Cellulosekonzentration von 4-7% bei Verwendung eines Zellstoffs mit einem R-18 Gehalt von 93-98% und ein Alkaliverhältnis (= Cellulosekonzen-

tration/ Natriumhydroxidkonzentration, jeweils in g/l) von 0,7 bis 1,5 die idealen Bedingungen darstellen. Jedoch müssen die Spinnparameter aufgrund der Zudosierung des flammhemmenden FR-Pigments entsprechend angepasst werden.

[0030] Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer flammgehemmten regenerierten Cellulosefaser für textile Anwendungen durch Spinnen einer Viskose mit einem Gehalt von 4 bis 7 % Cellulose, 5 bis 10% NaOH, 36 bis 42% (bezogen auf Cellulose) Schwefelkohlenstoff sowie 1 bis 5% (bezogen auf Cellulose) eines Modifizierungsmittels in ein Spinnbad, Abziehen der koagulierten Fäden, wobei eine Viskose verwendet wird, deren Spinngammawert 50 bis 68, vorzugsweise 55 bis 58, und deren

[0031] Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt; und dass die Temperatur des Spinnbades 34 bis 48°C beträgt, wobei

a. das Alkaliverhältnis (= Cellulosekonzentration/Alkaligehalt) der spinnfertigen Viskose 0,7 bis 1,5 beträgt,
b. folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden:

- H_2SO_4 68 - 90 g/l
- Na_2SO_4 90 - 160 g/l
- $ZnSO_4$ 30 - 65 g/l

c. der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt und
d. als flammhemmende Substanz eine pigmentförmige Organophosphorverbindung in Form einer Pigmentdispersion eingesponnen wird.

[0032] Zweckmäßig wird eine Viskose verwendet, der das Modifizierungsmittel erst kurz vor dem Verspinnen der Viskose zugegeben wird.

[0033] Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Maßnahmen der Einhaltung einer bestimmten Spinnreife, für die der Spinngammawert charakteristisch ist, der Einhaltung einer bestimmten Viskosität, für die die Kugelfallwerte charakteristisch sind, und der Einhaltung bestimmter Bedingungen im Spinnbad, bewirken zusammen die angestrebten Fasereigenschaften. Unter dem Spinngammawert versteht man den Anteil der an 100 Cellulosemolekülen gebundenen Schwefelkohlenstoffmoleküle. Der Spinngammawert wird bestimmt nach Zellcheming-Merkblattentwurf von R. Stahn [1958] bzw. Merkblatt III/F 2. Unter Kugelfall versteht man die nach der Kugelfall-Methode bestimmte Viskosität; sie wird in Kugelfallsekunden ausgedrückt. Die Bestimmung ist in K. Götze, Chemiefasern [1951], S. 175 angegeben.

[0034] Die flammhemmende Phosphorverbindung, die als Pigment hergestellt wird, wird erfindungsgemäß der Viskosespinnlösung in Form einer Pigmentdispersion zugegeben. Dabei wird soviel von der flammhemmenden Substanz eingesponnen, dass die fertige Faser mindestens 2,6%, bevorzugt zwischen 3,2% und 6,0 %, besonders bevorzugt zwischen 3,5% und 6,0 % Phosphor, bezogen auf Cellulose enthält.

[0035] Wie bereits weiter oben ausgeführt, ist eine besonders gut für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete flammhemmende Organophosphorverbindung das 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid.

[0036] Einen wesentlichen Einfluss auf die Fasereigenschaften hat insbesondere auch die Güte der Pigmentdispersion. Diese wird bestimmt durch die mittlere und maximale Teilchengröße der Pigmente, die Konzentration der Dispersion beim Einsatz, d. h. bei der Zugabe zur Viskosespinnlösung, sowie Art und Menge der Dispergierhilfsmittel.

[0037] Entgegen der in Patent EP1882760 beschriebenen möglichen oberen Partikelgröße von 10 μm wurde gefunden, dass eine mittlere Partikelgröße (x_{50}) kleiner 1 μm undeine maximale Partikelgröße (x_{99}) kleiner 5 μm notwendig sind. Fig. 2 zeigt eine Größenverteilung einer noch geeigneten Pigmentdispersion.

[0038] Vorzugsweise sollte die Pigmentdispersion zwischen 10 und 50 % der flammhemmenden Substanz enthalten.

[0039] In den meisten Dokumenten zum Stand der Technik wird der Einfluss des Dispergiermittels nicht so ausführlich beschrieben, wie es angemessen wäre. Viele Chemikalien, die eine hervorragend stabilisierte Flammschutzmitteldispersion liefern, haben jedoch negative Auswirkungen auf den Spinnprozess, da sie zwar ebenfalls eine modifizierende Wirkung im Viskosefaden bewirken, aber die Faserfestigkeit im Gegensatz zu den verwendeten Modifikatoren nicht positiv beeinflussen. Als ideale Dispergiermittel für die Flammschutzmitteldispersion zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fasern, die die Faserfestigkeit nicht negativ beeinflussen, haben sich insbesondere solche herausgestellt, die aus der Gruppe, enthaltend modifizierte Polycarboxylate, wasserlösliche Polyester, Alkyletherphosphate, endgruppenverschlossene Nonylphenolethoxylate, Rizinusölalkoxylester und carboxymethylierte Alkoholpolyglycolether ausgewählt wurden. Vorzugsweise sollte die Pigmentdispersion zwischen 1,5 und 13 % des Dispergierhilfsmittels enthalten.

[0040] Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen erläutert werden. Diese sind als mögliche Ausführungsformen der Erfindung zu verstehen. Keineswegs ist die Erfindung auf den Umfang dieser Beispiele eingeschränkt.

Beispiele:

Beispiel 1:

[0041] 6 Gewichts-Teile 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid, 6 Gewichts-Teile Wasser und 0,55 Gewichts-Teile Alkylpolyglykoletherphosphorsäureester werden mittels einem Dissolver homogenisiert und in einer Rührwerkskugelmühle (Drais, Typ Perl Mill PML-V/H) mit Zirkonoxidmahlkörpern bei einer Temperatur von 40-55 °C vermahlen, bis die fertige Dispersion ein $x_{99} < 1{,}50$ μm aufweist.
Buchenzellstoff (R18 = 97,5%) wurde mit Maischlauge, welche 240 g/l NaOH enthielt, bei 35°C unter Umrühren alkalisiert und zu einem Alkalicellulosevlies abgepresst. Das Alkalicellulosevlies wurde zerfasert, abgereift und sulfidiert. Das Xanthogenat wurde mit einer verdünnten Natronlauge zu einer Viskose mit 5,6% Cellulose, 6,8% NaOH und 39% CS_2, bezogen auf Cellulose, gelöst. Die Viskose wurde 4mal filtriert und entlüftet. Der Viskose wurden 1 h vor dem Verspinnen 3%, bezogen auf Cellulose, ethoxyliertes Amin, eines eine Mantelstruktur bewirkenden Modifizierungsmittels zudosiert. Die Viskose wurde auf einen Spinngammawert von 57 nachgereift. Die Viskosität betrug während des Verspinnens 80 Kugelfallsekunden. Die fertige Flammschutzmitteldispersion wird dieser spinnfertigen Viskose zugesetzt Die verwendeten Düsen weisen einen Düsenlochdurchmesser von 60 μm äuf. Das Spinnbad enthält 72 g/l Schwefelsäure, 120 g/l Natriumsulfat und 60 g/l Zinksulfat.
Die Spinnbadtemperatur betrug 38°C. Der koagulierte und teilweise regenerierte plastische Fadenstrang von blaßgelber Farbe wurde über eine Galette (G 1) in ein zweites Bad, dessen Temperatur 95 °C war, geführt und dort zwischen G 1 und einer zweiten Galette (G 2) um 120% verstreckt. Der Endabzug betrug 42 m/min. Das Spinnkabel wurde zu Stapeln von 40 mm Länge geschnitten, welche in verdünnter Schwefelsäure vollständig regeneriert, hierauf mit Heißwasser säurefrei gewaschen, mit verdünnter Natronlauge entschwefelt, abermals ausgewaschen, mit verdünnter Natriumhypochloritlösung gebleicht, abermals ausgewaschen, aviviert, abgepresst und getrocknet wurden.

Beispiel 2:

[0042] 6 Gewichts-Teile 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid, 6 Gewichts-Teile Wasser und 0,63 Gewichts-Teile carboxymethylierter Alkoholpolyglycolether werden analog Beispiel 1 verarbeitet zu einer spinnfertigen Viskose (Zusammensetzung: Cellulose 5,9%, NaOH 6,7%, 41% CS_2, bezogen auf Cellulose, 3,5 % ethoxyliertes Amin, bezogen auf Cellulose) und in ein wässriges Spinnbad versponnen. Die verwendeten Düsen weisen einen Düsenlochdurchmesser von 50 μm auf. Das Spinnbad enthält 74 g/l Schwefelsäure, 132 g/l Natriumsulfat und 65 g/l Zinksulfat.

Beispiel 3:

[0043] 6 Gewichts-Teile 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid, 6 Gewichts-Teile Wasser und 1,1 Gewichts-Teile ethoxylierte Phtalsäure werden analog Beispiel 1 verarbeitet zu einer spinnfertigen Viskose (Zusammensetzung: Cellulose 5,8%, NaOH 6,5%, 40% CS_2, bezogen auf Cellulose, als Modifizierungsmittel eine Mischung aus 2% DMA+1% PEG 2000, jeweils bezogen auf Cellulose) und in ein wässriges Spinnbad versponnen.
Die verwendeten Düsen weisen einen Düsenlochdurchmesser von 50 μm auf. Das Spinnbad enthält 73 g/l Schwefelsäure, 120 g/l Natriumsulfat und 58 g/l Zinksulfat.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

[0044] Eine Faser wurde gemäß der Lehre der CN101037812 hergestellt. Da in dieser Publikation keine Angaben zum Naßmodul gemacht werden, wurden die Bedingungen des dortigen Beispiels mit der höchsten Naßfestigkeit (Beispiel 2, 1,52 cN/tex) der erhaltenen Faser ausgewählt und dementsprechend folgende Verfahrensbedingungen eingestellt: Cellulose 8,86 %, NaOH 6,24%, 31% CS_2, bezogen auf Cellulose. Ein Modifikator wurde nicht zugegeben. Die Viskose wurde bei einer Viskosität von 42 Kugelfallsekunden versponnen.
Die in dieser Publikation angegebenen hohen Phosphorgehalte konnten nicht nachvollzogen werden. Um zu akzeptablen Festigkeiten zu gelangen, wurden unter den angegebenen Bedingungen mehrere Optimierungsversuche mit unterschiedlichen Gehalten an Flammschutzmittel durchgeführt. Erst bei der Reduzierung auf einen P-Gehalt von 2,1 % Gew.-%, bezogen auf Cellulose, konnten die angegebenen Eigenschaften erreicht werden.
Die verwendeten Düsen weisen einen Düsenlochdurchmesser von 60 μm auf. Das Spinnbad enthält 115 g/l Schwefelsäure, 330 g/l Natriumsulfat und 45 g/l Zinksulfat.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

[0045] Eine Faser wurde gemäß CN1904156 hergestellt, wobei die dort konkret empfohlenen Verfahrensbedingungen eingestellt wurden:

Cellulose 8,9 %, NaOH 5,2 %, 33%,CS_2, bezogen auf Cellulose. Ein Modifikator wurde nicht zugegeben. Die Viskose wurde bei einer Viskosität von 55 Kugelfallsekunden versponnen.

Auch die in dieser Publikation angegebenen hohen Phosphorgehalte konnten nicht nachvollzogen werden. Um zu akzeptablen Festigkeiten zu gelangen, wurden unter den angegebenen Bedingungen mehrere Optimierungsversuche mit unterschiedlichen Gehalten an Flammschutzmittel durchgeführt. Auch in diesem Beispiel konnten erst bei der Reduzierung auf einen P-Gehalt von 2,1 % Gew.-%, bezogen auf Cellulose, die angegebenen Eigenschaften erreicht werden.
Die verwendeten Düsen weisen einen Düsenlochdurchmesser von 60 µm auf. Das Spinnbad enthält 115 g/l Schwefelsäure, 350 g/l Natriumsulfat und 11 g/l Zinksulfat. Die Spinnbadtemperatur betrug 49°C.

Tabelle 1: Faserdaten:

Faser	Titer [dtex]	FFk [cN/tex]	FDk [%]	BISFA-Naßmodul [cN/tex]	P-Gehalt [%]	Gebrauchswert
Beispiel 1	1,7	28,7	13,3	5,2	3,5	18,2
Beispiel 2	1,7	28,8	14,1	5,3	3,5	18,6
Beispiel 3	1,7	27,3	13,5	5,1	3,5	17,9
Beispiel 4 (Vergleich)	2,2	18,3	20,2	2,0	2,1	4,2
Beispiel 5 (Vergleich)	2,4	18,5	19,3	1,8	2,1	3,8

[0046] Der Vergleich der Fasereigenschaften zeigt deutlich, dass flammgehemmte Viskosefasern, die nach Standard-Viskosebedingungen gemäß den Beispielen 4 bzw. 5 hergestellt wurden, deutlich schlechtere Gebrauchswerte als die erfindungsgemäß hergestellten aufweisen.

Patentansprüche

1. Flammgehemmte Regeneratcellulosefaser für textile Anwendungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als flammhemmende Substanz eine eingesponnene, partikelförmige Phosphorverbindung enthält und einen Gebrauchswert - definiert als Produkt aus dem Phosphorgehalt und dem Nassmodul, wobei der Nassmodul nach BISFA-Vorschrift (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, 2004 Edition) gemessen wird - zwischen 10 und 35 aufweist und nach einem Viskoseverfahren hergestellt wurde.

2. Flammgehemmte Faser gemäß Anspruch 1, die mindestens 2,8%, bevorzugt zwischen 3,2% und 6,0 %, besonders bevorzugt zwischen 3,5% und 6,0 % Phosphor, bezogen auf Cellulose enthält.

3. Flammgehemmte Faser gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Phosphorverbindung 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid (I) ist.

4. Flammgehemmte Faser gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, die einen BISFA-Naßmodul (B_m) $\geq 0{,}5 \bullet (\sqrt{T}) \bullet 10/T$ bei einer Dehnung von 5 % im nassen Zustand aufweist.

5. Flammgehemmte Faser gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flammhemmende Substanz eine Partikelgrößenverteilung mit x_{50} kleiner 1,0 µm und x_{99} kleiner 5,0 µm aufweist.

6. Flammgehemmte Faser gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flammschutzmitteldispersion ein Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend modifizierte Polycarboxylate, wasserlösliche

Polyester, Alkyletherphosphate, endgruppenverschlossene Nonylphenolethoxylate, Rizinusölalkoxylester und carboxymethylierte Alkoholpolyglycolether enthält.

7. Verwendung der Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung eines Garnes.

8. Verwendung der Fasern gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung eines textilen Flächengebildes.

9. Verfahren zur Herstellung einer flammgehemmten regenerierten Cellulosefaser für textile Anwendungen durch Spinnen einer Viskose mit einem Gehalt von 4 bis 7 % Cellulose, 5 bis 10% NaOH, 36 bis 42% (bezogen auf Cellulose) Schwefelkohlenstoff sowie 1 bis 5% (bezogen auf Cellulose) eines Modifizierungsmittels in ein Spinnbad, Abziehen der koagulierten Fäden wobei eine Viskose verwendet wird, deren Spinngammawert 50 bis 68, und deren Spinnviskosität 50 bis 120 Kugelfallsekunden beträgt; und dass die Temperatur des Spinnbades 34 bis 48°C beträgt, **dadurch gekennzeichnet, dass**

a. das Alkaliverhältnis (= Cellulosekonzentration/Alkaligehalt) der spinnfertigen Viskose 0,7 bis 1,5 beträgt,
b. folgende Spinnbadkonzentrationen eingesetzt werden:

- H_2SO_4 68 - 90 g/l
- Na_2SO_4 90 - 160 g/l
- $ZnSO_4$ 30 - 65 g/l

c. der Endabzug aus dem Spinnbad mit einer Geschwindigkeit zwischen 15 und 60 m/min erfolgt und
d. als flammhemmende Substanz eine pigmentförmige Phosphorverbindung in Form einer Pigmentdispersion eingesponnen wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei soviel von der flammhemmenden Substanz eingesponnen wird, dass die fertige Faser mindestens 2,8%, bevorzugt zwischen 3,2% und 6,0 %, besonders bevorzugt zwischen 3,5% und 6,0 % Phosphor, bezogen auf Cellulose enthält.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die Organophosphorverbindung 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2'disulfid (I) ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei die Pigmentdispersion zwischen 10 und 50% der flammhemmenden Substanz mit einer mittleren Teilchengröße (x_{90}) kleiner 1,0 μm und einer maximalen Teilchengröße (x_{99}) kleiner 5,0 μm und zwischen 1,5 und 20 % des Dispergierhilfsmittels enthält.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12 unter Verwendung eines Dispergiermittels für Flammschutzmitteldispersion, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend modifizierte Polycarboxylate, wasserlösliche Polyester, Alkyletherphosphate, endgruppenverschlossene Nonylphenolethoxylate, Rizinusölalkoxylester und carboxymethylierte Alkoholpolyglycolether.

Claims

1. A flame retarded regenerated cellulosic fiber for textile applications, **characterized in that** it contains, as a flame retardant substance, an incorporated particulate phosphorus compound and **in that** it has a use-value - defined as the product of the phosphorus content and the wet modulus, the wet modulus being measured according to BISFA rules (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, 2004 Edition) - between 10 and 35 and was produced according to a viscose process.

2. The flame retarded fiber as claimed in claim 1, containing, relative to cellulose, at least 2.8%, preferably between 3.2% and 6.0%, more preferably between 3.5% and 6.0% phosphorus.

3. The flame retarded fiber as claimed in claims 1 or 2, wherein the phosphorus compound is 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane] 2,2'disulfide (I).

4. The flame retarded fiber as claimed in claims 1 to 3, having a BISFA wet modulus $(B_m) \geq 0.5 \cdot (\sqrt{T}) \cdot 10/T$

at an elongation of 5% in the wet state.

5. The flame retarded fiber as claimed in claims 1 to 4, **characterized in that** the flame retardant substance has a particle size distribution with x_{50} less than 1.0 μm and x_{99} less than 5.0 μm.

6. The flame retarded fiber as claimed in claims 1 to 5, **characterized in that** the flame retardant dispersion contains a dispersant selected from the group comprising modified polycarboxylates, water soluble polyesters, alkyl ether phosphates, terminal group capped nonylphenol ethoxylates, castor oil alkoxyl esters, and carboxymethylated alcohol polyglycol ethers.

7. The use of the fibers of claims 1 to 6 for the production of a yarn.

8. The use of the fibers of claims 1 to 6 for the production of a fabric.

9. A method for the production of a flame retarded regenerated cellulosic fiber for textile applications by spinning viscose containing 4 to 7% cellulose, 5 to 10% NaOH, 36 to 42% (relative to cellulose) carbon disulfide as well as 1 to 5% (relative to cellulose) of a modifier into a spin bath, drawing off the coagulated threads, wherein viscose is used whose spinning gamma value is 50 to 68 and whose spin viscosity is 50 to 120 falling ball seconds; and wherein the temperature of the spin bath is 34 to 48°C, **characterized in that**:

a. the alkali ratio (= cellulose concentration/alkali content) of the ready-to-be-spun viscose is 0.7 to 1.5;
b. the following spin bath concentrations are used:

- H_2SO_4 68 - 90 g/l
- Na_2SO_4 90 - 160 g/l
- $ZnSO_4$ 30 - 65 g/l

c. the final drawing-off from the spin bath takes place at a rate between 15 and 60 m/min; and
d. a pigment-like phosphorus compound in the form of a pigment dispersion is incorporated as the flame retardant substance.

10. The method as claimed in claim 9, wherein the amount of the flame retardant substance that is incorporated is such that the finished fiber contains, relative to cellulose, at least 2.8%, preferably between 3.2% and 6.0%, more preferably between 3.5% and 6.0% phosphorus.

11. The method as claimed in claim 9, wherein the organophosphorus compound is 2,2'-oxybis[5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane] 2,2'disulfide (I).

12. The method as claimed in claim 9, wherein the pigment dispersion contains between 10 and 50% of the flame retardant substance having an average particle size (x_{90}) of less than 1.0 μm and a maximum particle size (x_{99}) of less than 5.0 μm and between 1.5 and 20% of the dispersant.

13. The method as claimed in claim 12 using a dispersant for a flame retardant dispersion, selected from the group comprising modified polycarboxylates, water soluble polyesters, alkyl ether phosphates, terminal group capped nonylphenol ethoxylates, castor oil alkoxyl esters, and carboxymethylated alcohol polyglycol ethers.

Revendications

1. Fibre de cellulose régénérée ignifugée pour applications textiles, **caractérisée en ce que**, en sa qualité de substance ignifuge, elle contient un composé phosphoré particulaire intégré, **en ce qu'**elle présente une valeur d'usage - définie comme le produit de la teneur en phosphore et du module humide, le module humide étant mesuré selon le règlement BISFA (BISFA, Testing methods viscose, modal, lyocell and acetate staple fibres and tows, 2004 Edition) - entre 10 et 35, et **en ce qu'**elle a été fabriquée selon un procédé viscose.

2. Fibre ignifugée selon la revendication 1 qui contient au moins 2,8 % de phosphore, de préférence entre 3,2 % et 6,0 %, ou mieux encore entre 3,5 % et 6,0 %, rapporté à la cellulose.

3. Fibre ignifugée selon la revendication 1 ou 2, le composé phosphore étant du disulfure de (diméthyle-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2)-oxybis-2,2' (1).

4. Fibre ignifugée selon les revendications 1 à 3 qui présente un module humide BISFA (Bm) $\geq 0{,}5 \cdot (\sqrt{T}) \cdot 10/T$ pour un allongement de 5 % à l'état humide.

5. Fibre ignifugée selon les revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la substance ignifuge présente une distribution granulométrique avec x_{50} inférieur à 1,0 μm et x_{99} inférieur à 5,0 μm.

6. Fibre ignifugée selon les revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la dispersion du retardateur de flamme contient un agent dispersant choisi dans le groupe comprenant des polycarboxylates modifiés, des polyesters solubles dans l'eau, des phosphates d'alkyléther, des éthoxylates de nonylphénol à groupe terminal fermé, des esters alkoxylés d'huile de ricin et des polyglycoléthers d'alcools carboxymethylés.

7. Utilisation des fibres selon les revendications 1 à 6 pour la production d'un fil.

8. Utilisation des fibres selon les revendications 1 à 6 pour la fabrication d'un produit textile.

9. Procédé de fabrication d'une fibre de cellulose régénérée ignifugée pour applications textiles par filage, dans un bain de coagulation, d'une viscose ayant une teneur de 4 à 7 % de cellulose, de 5 à 10 % de NaOH, de 36 à 42 % (rapportée à la cellulose) de sulfure de carbone, et de 1 à 5 % (rapportée à la cellulose) d'un agent de modification, et extraction des fils coagulés, la viscose utilisée ayant une valeur de filage gamma de 50 à 68, et une viscosité de filage de 50 à 120 secondes de chute de bille, et la température du bain de coagulation étant de 34 à 48°C ; **caractérisé en ce que**

   a. le rapport alcalin (= concentration en cellulose / teneur en alcalin) de la viscose prête à filer est de 0,7 à 1,5,
   b. les concentrations utilisées pour le bain de coagulation sont les suivantes :

   - H_2SO_4 68 - 90 g/l
   - Na_2SO_4 90 - 160 g/l
   - $ZnSO_4$ 30 - 65 g/l

   c. l'extraction finale du bain de coagulation se fait à une vitesse comprise entre 15 et 60 m/mn, et
   d. un composé phosphore sous forme de pigment est intégré, comme substance ignifuge, sous la forme d'une dispersion de pigment.

10. Procédé selon la revendication 9, seule une quantité de substance ignifuge y étant intégrée de manière à ce que la fibre finie contienne au moins 2,8 % de phosphore, de préférence entre 3,2 % et 6,0 %, ou mieux encore entre 3,5 % et 6,0 %, rapporté à la cellulose.

11. Procédé selon la revendication 9, le composé organophosphoré étant du disulfure de (diméthyle-5,5 dioxaphosphorinane-1,3,2)-oxybis-2,2' (I).

12. Procédé selon la revendication 9, le pigment de dispersion contenant entre 10 et 50 % de ladite substance ignifuge, avec une dimension moyenne des particules (x_{90}) inférieure à 1,0 μm et une dimension maximum des particules (x_{99}) inférieure à 5,0 μm, et entre 1,5 et 20 % dudit agent dispersant.

13. Procédé selon la revendication 12, en utilisant, pour la dispersion du retardateur de flamme, un agent dispersant choisi dans le groupe comprenant des polycarboxylates modifiés, des polyesters solubles dans l'eau, des phosphates d'alkyléther, des éthoxylates de nonylphénol à groupe terminal fermé, des esters alkoxylés d'huile de ricin et des polyglycoléthers d'alcools carboxymethylés.

Fig. 1

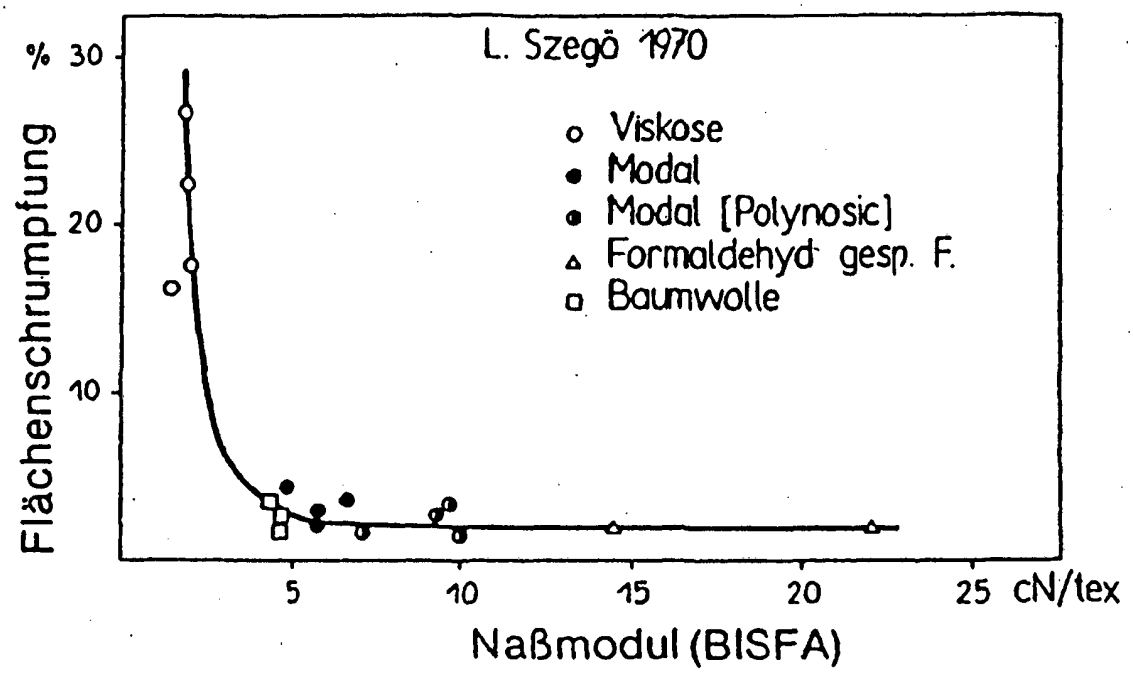
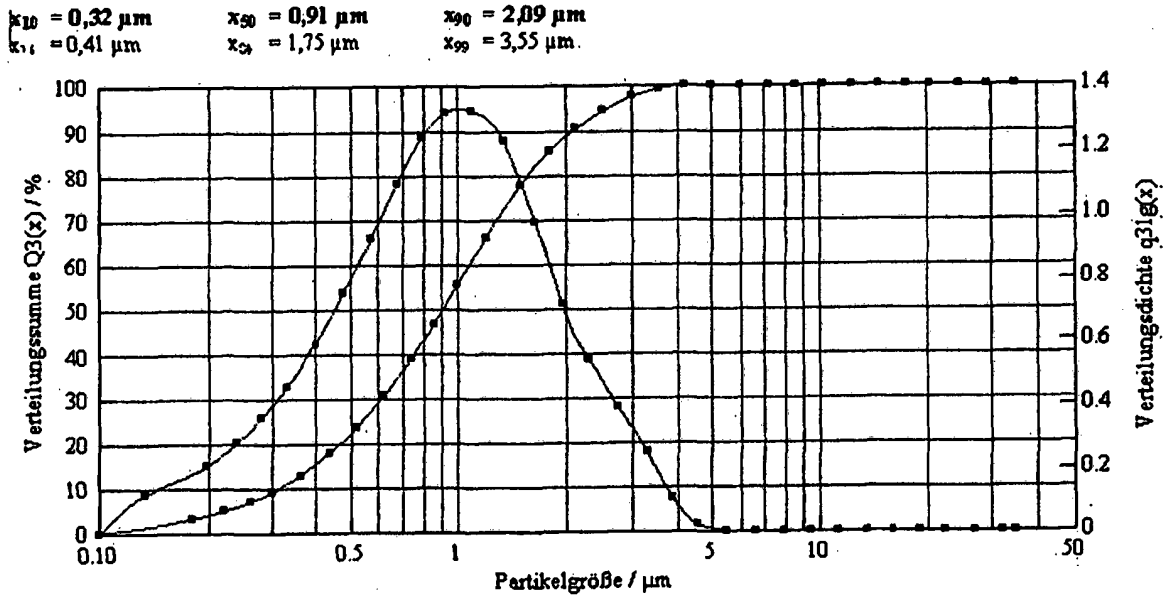

L. Szegö 1970
Viskose
Modal
Modal [Polynosic]
Formaldehyd gesp. F.
Baumwolle
% 30
20
10
Flächenschrumpfung
5
10
15
20
25 cN/tex
Naßmodul (BISFA)

Fig. 2


x10 = 0,32 µm
x16 = 0,41 µm
x50 = 0,91 µm
x84 = 1,75 µm
x90 = 2,09 µm
x99 = 3,55 µm
Verteilungssumme Q3(x) / %
Verteilungsdichte q3lg(x)
Partikelgröße / µm
0.10
0.5
1
5
10
50

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2678330 A **[0003]**
- GB 1158231 A **[0003]**
- FR 2138400 **[0003]**
- SU 661047 **[0004]**
- WO 9313249 A **[0005]**
- CN 1847476 **[0005]**
- EP 0836634 A **[0006]**
- CN 101215726 **[0007]**
- CN 101037812 **[0007] [0044]**
- CN 1904156 **[0007] [0045]**
- DE 4128638 A1 **[0008]**
- DE 102004059221 A1 **[0008]**
- EP 1882760 A **[0009] [0037]**
- WO 9702315 A **[0010]**
- DE 2532521 **[0011]**
- US 5766746 A **[0011]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **SZEGÖ, L.** *Faserforsch. Text. Techn.,* 1970, vol. 21 (10 **[0013]**
- **K. GÖTZE.** *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren,* 1967 **[0028]**
- **K. GÖTZE.** *Chemiefasern,* 1951, 175 **[0033]**