



(11)

**EP 2 664 697 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.03.2016 Patentblatt 2016/09**

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

(21) Anmeldenummer: **12007741.7**

(22) Anmeldetag: **15.11.2012**

**(54) Flammhemmende Celluloseregeneratfasern und Verfahren zu deren Herstellung**

Flame retardant cellulose regenerated fibers and process for their preparation

Fibres de cellulose régénérée ignifuges et procédé destiné à leur 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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **14.05.2012 PCT/EP2012/002069**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.11.2013 Patentblatt 2013/47**

(73) Patentinhaber: **Glanzstoff Bohemia s.r.o. 41017 Lovosice (CZ)**

(72) Erfinder:  
• **MÜLLER, Bernhard**  
**2500 Baden (AT)**  
• **GEBERT-GERM, Martin**  
**Horn (AT)**

(74) Vertreter: **Leinweber & Zimmermann Rosental 7, II. Aufgang 80331 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A1-2011/026159 US-A1- 2010 190 402**

• **CHOUDHARY M S ET AL: "Investigation of the action of flame retardants in cellulose. I. Investigation of the flame retardant action of 2,2-oxybis(5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinane-2,2-disulfide) in cellulose", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, US, Bd. 30, Nr. 11, 1. November 1985 (1985-11-01), Seiten 4345-4355, XP002479984, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.1985.070301113**

**EP 2 664 697 B1**

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).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf eine Celluloseregeneratfaser, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. WO 2011/026159 A1 offenbart flammgehemmte Celluloseregeneratfasern mit erhöhten Festigkeitseigenschaften.

**[0002]** Die Erfindung stellt eine flammgehemmte Celluloseregeneratfaser mit guten Trockenfestigkeitseigenschaften gemäß Anspruch 1 bereit. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen sowie Verfahrensaspekte sind in den nachfolgenden Ansprüchen angegeben.

**[0003]** Zunächst werden weitere Erläuterungen zur Erfindung oder dem Umfeld der Erfindung angegeben. Dazu zählen ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfaser, insbesondere einer Multifilamentfaser, bei dem der Viskose vor dem Nass-Spinnen noch ein Feststoff zugegeben wird, und bei dem nach dem zumindest teilweise Koagulieren der Filamente im Spinnbad folgend dem Extrudieren der Spinnmasse noch eine Verstreckung im Zweitbad stattfindet, aus welchem die Filamente mit einer Endabzugsgeschwindigkeit abgezogen werden.

**[0004]** Es hat sich herausgestellt, dass nach diesem Verfahren aus Viskose hergestellte Multifilamente entweder hinsichtlich ihrer Festigkeiten den modernen textilen Anforderungen nicht mehr genügen oder andernfalls, wenn sie den Anforderungen hinsichtlich der erzielbaren Festigkeiten genügen, Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung der Multifilamentgarne zu textilen Gebilden auftreten, insbesondere wenn das Multifilament als Kettmaterial eingesetzt werden soll.

**[0005]** Gegenwärtig hierzu verwendete Faserprodukte basieren insbesondere aufgrund der Marktknappheit an Alternativen vornehmlich auf Stapelfasergarnen unter Verwendung der Lenzing® FR-Faser. Gerade für den Einsatz als Kettmaterial sind diese Stapelfasergarne aber nur bedingt geeignet.

**[0006]** Ein weitergehender Aspekt liegt darin, ein Verfahren wie oben genannt so weiterzubilden, dass sich die Weiterverarbeitbarkeit der damit hergestellten Faserprodukte verbessert, insbesondere im Hinblick auf eine Verwendung als Kettmaterial, insbesondere für die Herstellung hochqualitativer Textilprodukte zur Anwendung beispielsweise als Schutzkleidung.

**[0007]** Bevorzugt ist eine Weiterbildung im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass ein aus dem Quotienten der in Prozent bemessenen Verstreckung und der in Meter pro Minute bemessenen Endabzugsgeschwindigkeit gebildeter dimensionsloser erster Parameter kleiner ist als 2,5, bevorzugt kleiner als 2,0, insbesondere kleiner als 1,67.

**[0008]** In diesem Rahmen ist nämlich erkannt worden, dass aufgrund einerseits der Feststoffzugabe (beispielsweise eines flammhemmenden Mittels) und andererseits durch die Verstreckung im Zweitbad (B-Bad) bei Anwendung bekannter Verfahrensparameter die Gefahr einer erhöhten Sprödigkeit der hergestellten Fasern besteht, welche sich unmittelbar negativ auf die Oberflächeneigenschaften der hergestellten Fasern und Garne auswirkt. Mit der erfindungsgemäßen Wahl des ersten Parameters werden dagegen trotz Feststoffzugabe und durch Verstreckung erzielter Festigkeit verbesserte Oberflächeneigenschaften der hergestellten Fasern erreicht, insbesondere glattere Faseroberflächen.

**[0009]** Auf diese Weise ist es nicht mehr erforderlich, ökonomisch wie ökologisch wenig attraktive Gegenmaßnahmen in Form zusätzlicher, die Oberfläche temporär modifizierenden Arbeitsschritte wie z.B. Schlichten und Schärölen heranzuziehen.

**[0010]** Mikroskopisch gesehen sind Brüche einzelner Kapillaren als Folge von Spinnfehlern eine wesentliche Ursache für eine sich verschlechternde Oberflächenqualität, die sich in Form von Dickstellen am Garn bemerkbar machen und landläufig als Flusen bezeichnet werden. Im Zuge der nachgelagerten textilen Arbeitsschritte, z.B. beim Zwirnen, Weben oder Stricken nehmen diese an Größe kontinuierlich zu. Durch die mechanische Beanspruchung des Garnes durch Reibung an z.B. Umlenkrollen, Ösen, Schärgattern usw. können sich diese losen Kapillaren aufschieben, wodurch die Flusen sukzessive an Größe zunehmen.

**[0011]** Quantitativ lässt sich die Oberflächenqualität der Endlosfaser somit durch die Anzahl der Flusen pro Mengeneinheit der Faser, beispielsweise pro 1000 Meter Länge (oder per Kilogramm Garn) bestimmen. Im vorliegenden Rahmen wird unter der Anzahl der Flusen pro 1000 Meter die Anzahl der durch ein Meßgerät feststellbaren Fehlstellen am Garn pro 1000 Meter Länge verstanden, wobei ein einziges gebrochenes Einzelfilament bereits eine solche Fehlstelle verursachen kann, zwei oder mehrere an der gleichen Stelle gebrochenen Einzelkapillaren jedoch nicht doppelt oder mehrfach gezählt werden. Ein geeignetes Meßgerät ist beispielsweise ein Elkometer III von der Firma Textechno.

**[0012]** Durch das erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren können Obergrenzen für ein ungezwirntes Garn von 4 Flusen/1000 Meter, aber auch 2 Flusen/1000 Meter, sogar 1,5 Flusen/1000 Meter erreicht und eingehalten werden. Dies gelingt auch mit eingesponnenen Pigmenten in einer Menge von mehr als 15%, insbesondere auch im Bereich von 18% bis 25%, wobei sich diese Prozentangaben auf Gewichtsprozente bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose beziehen. Des weiteren lassen sich mit dem erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren auch gezwirnte Garne mit Flusenwerten von 1 Fluse pro 1000 Meter oder weniger, insbesondere von 0,6 Flusen pro 1000 Meter oder weniger erreichen, und dies selbst bei einem eingesponnenen phosphorhaltigen Flammenschutzmittel bei einem auf Cellulose bezogenen Phosphorgehalt von 3% bis 4% und in industrieller Fertigung.

**[0013]** Zur Erläuterung dieses dimensionslosen ersten Parameters kann nachstehendes Kurzbeispiel herangezogen werden. Beispielsweise werde im Zweitbad eine Verstreckung um 80% vorgenommen, bei einer Endabzugsgeschwin-

digkeit von 70 Meter/Minute. Dann beträgt der erste Parameter  $80/70 = 1,14$ .

**[0014]** Bevorzugt ist der erste Parameter größer als 0,75, insbesondere größer als 1,0. Auch kann der erste Parameter weiter bevorzugt kleiner als 1,5 sein, bevorzugt kleiner als 1,33, insbesondere als 1,25. Damit lassen sich besonders gute Oberflächeneigenschaften der Fasern herstellen.

**[0015]** Bevorzugt ist ein dimensionsloser zweiter Parameter, der nicht wie der erste Parameter aus dem Quotienten sondern aus dem Produkt der beiden Größen gebildet ist, im Bereich von 3200 aufwärts, bevorzugt größer als 3600, insbesondere größer als 4000, allerdings bevorzugt im Bereich von kleiner als 8000, bevorzugt kleiner als 7500, insbesondere kleiner als 7000.

**[0016]** In diesem Zusammenhang ist vorgesehen, dass als Absolutwert für die Endabzugsgeschwindigkeit wenigstens ein Wert von 40 m/min, bevorzugt wenigstens 50, weiter bevorzugt wenigstens 60 und insbesondere wenigstens > 65 m/min erreicht wird. Hinsichtlich der Verstreckung soll um wenigstens 60%, vorzugsweise mit mehr als 70% verstreckt werden, aber bevorzugt um nicht mehr als 120%, insbesondere nicht mehr als 100%.

**[0017]** In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird der Titer des gebildeten Multifilaments spezifisch berücksichtigt. Dabei ist vorgesehen, dass ein aus dem Quotienten des zweiten Parameters und der Wurzel des in dtex gemessenen Titers des Multifilaments gebildeter dimensionsloser dritter Parameter nicht kleiner ist als 300, bevorzugt größer als 330, weiter bevorzugt größer als 360 ist und insbesondere größer als 400 ist. Die Titerangabe bezieht sich dabei auf den Gesamtiter des Multifilaments, beträgt dieser beispielsweise 225, und der zweite Parameter liegt bei 6300, so ergibt sich der dritte Parameter zu 420. Diese Werte des dritten Parameters beziehen allerdings vornehmlich auf Multifasern mit einem Gesamtiter von 330 dtex oder weniger, können jedoch auch noch für etwas höhere Titer bis etwa in den Bereich von 600 dtex herangezogen werden. Grundsätzlich ist allerdings für Gesamtiter von größer als 330 dtex, insbesondere von größer als 600 dtex oder sogar größer als 900 dtex eine Untergrenze für den dritten Parameter von 160, insbesondere 200 bevorzugt.

**[0018]** Als Obergrenze für den so gebildeten dritten Parameter wird der Wert 680 bevorzugt. Weiter bevorzugt soll der dritte Parameter 600 oder kleiner, weiter bevorzugt kleiner als 530 und insbesondere kleiner als 500 sein.

**[0019]** Hinsichtlich der zugegebenen Feststoffmenge soll die bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose in Prozent angegebene Gesamtmenge derartiger wasserunlöslicher Pigmente bevorzugt 25% nicht überschreiten. Des weiteren wird bevorzugt, dass sich die in Meter pro Minute bemessene Endabzugsgeschwindigkeit unter der Kurve  $95 - 0,025 x^2$ , bevorzugt unter der Kurve  $90 - 0,016 x^2$  bewegen.

**[0020]** Im Hinblick auf Anwendungen, die eine Feuerfestigkeit der aus der Faser hergestellten Gebilde erfordern, wird als Feststoff bevorzugt ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel zugegeben. Die Zugabe erfolgt bevorzugt durch Zugabe einer Dispersion der Partikel. Insbesondere kann die Zugabe zu der ansonsten bereits spinnfertigen Masse erfolgen. Die oben bereits genannten Dispersionsmittel können auch hier Anwendung finden.

**[0021]** Hinsichtlich des Gesamtiters der Multifilamentfaser wird eine Faserstärke von nicht unter 60 dtex bevorzugt. Des weiteren wird bevorzugt, dass der Gesamtiter der Faser nicht größer als 2500 dtex ist. Hinsichtlich der Kapillartiter wird ein Bereich von 1,8 bis 2,6 dtex als bevorzugt angesehen, insbesondere im Bereich von 2,2 bis 2,6 dtex, wobei letzteres insbesondere für Gesamtgarntiter von unter 330 dtex als vorteilhaft angesehen wird. Als durchschnittliche Durchmesser der Einzelfaser wird ein Bereich zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 11 und 20  $\mu\text{m}$  als vorteilhaft angesehen.

**[0022]** Des weiteren wird bevorzugt vorgesehen, dass sich die Menge  $x_{FR}$  des phosphorhaltigen flammhemmenden Feststoffes bei vorgegebenem Gesamtiter T des Multifilaments so zudosiert wird, dass sie in Prozent auf die  $\alpha$ -Cellulose bezogen überhalb von  $16,5 + (290-T)/90$ , bevorzugt über  $17 + (290-T)/90$  liegt, und insbesondere unter  $19 + (290-T)/90$ , weiter bevorzugt unter  $18,5 + (290-T)/90$ . Insbesondere wird an das in Anspruch 10 angegebene Flammenschutzmittel gedacht. Diese Mengen für  $x_{FR}$  gelten vornehmlich für Gesamtiter im Bereich von 330 oder kleiner. Für Gesamtiter im Bereich von 330 oder größer sollte  $x_{FR}$  bevorzugt im Bereich zwischen 17,5 bis 19,0% liegen.

**[0023]** Des weiteren wird unter diesem Aspekt ein aus Viskose gesponnenes und gezwirntes Multifilament vorgeschlagen, das insbesondere nach einem der oben beschriebenen Verfahrensaspekte hergestellt wurde, und bei dem zum einen eine Flusenzahl von 2 Flusen pro 1000 Meter Länge nicht überschritten ist, bevorzugt eine Flusenzahl von 1 Fluse pro 1000 Meter nicht überschritten ist, insbesondere von 0,5 Flusen pro 1000 Meter, und das zum anderen einen Phosphorgehalt bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose von 2,8% oder höher, bevorzugt 3% oder höher, insbesondere 3,2% oder höher aufweist sowie von 4,2% oder weniger, bevorzugt 4% oder weniger, insbesondere 3,8% oder weniger. Das Zwirnen erfolgt auf geeigneten Zwirnmaschinen, beispielsweise und bevorzugt auf Ringzwirnmaschinen der Marke Ratti auf S500.

**[0024]** Insbesondere wird bevorzugt, dass eine Obergrenze für das Produkt aus Flusenzahl pro 1000 Meter Länge und bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose in Prozent angegebenen Phosphorgehalt nicht größer als 8 ist, weiter bevorzugt nicht größer als 6 ist, nochmals weiter bevorzugt nicht größer als 4 ist und insbesondere nicht größer als 3 ist.

**[0025]** Es werden für die fertige Faser Trockenreißfestigkeiten im konditionierten Zustand im Bereich von über 25 cN/tex erreicht. Des weiteren bleibt das daraus hergestellte Gewebe nach dem initialen Schrumpfen (erste bis zweite Wäsche) nach weiteren 50 Wäschen bei unter 5% weiterem Schrumpfen.

**[0026]** Die Nassfestigkeit und damit auch die Waschbeständigkeit des hergestellten Multifilaments lässt sich beispielsweise durch den Chord-Modulus, nass im gezwirnten Zustand cN/tex mit den Dehnungspunkten  $E1=4\%$  und  $E2=3,5\%$  angeben, wie in der BISFA, Testing Methods for Viscose, Cupro, Acetate, Triacetate, and Lyocell Filament Yarns (Cellulosic Filament Yarns), 2007-Edition, Chapter 7 (7.6.1.3) definiert. Es wird bevorzugt, dass sich das Produkt aus dem in cN/tex angegebenen so gemessenen Chord-Modulus mit der Quadratwurzel des in dtex angegebenen Titers der Faser im Bereich von nicht geringer als 280 bewegt, bevorzugt nicht kleiner als 320, insbesondere nicht kleiner als 360. Desweiteren soll dieses Produkt bevorzugt 560 nicht überschreiten, weiter bevorzugt 520 und insbesondere 480 nicht überschreiten. Diese Produktwerte gelten insbesondere für Fasern mit Gesamtiter von 330 dtex oder kleiner. In Absolutwerten sollte der Chord-Modulus bevorzugt mindestens 20 cN/tex betragen für Garntiter  $\geq 200$  dtex, und wenigstens 30 cN/tex für Garntiter von 120 dtex oder weniger.

**[0027]** Die Walzentemperatur der Trockenwalzen liegt insbesondere bei diesem zweiten Erfindungsaspekt bevorzugt im Bereich von  $40^{\circ}\text{C}$  oder höher, bevorzugt  $45^{\circ}\text{C}$  oder höher, insbesondere  $50^{\circ}\text{C}$  oder höher, und vorzugsweise  $95^{\circ}\text{C}$  oder niedriger, bevorzugt  $80^{\circ}\text{C}$  oder niedriger, insbesondere  $70^{\circ}\text{C}$  oder niedriger.

**[0028]** Besonders bevorzugt soll als Zellstoff der Viskose ein Zellstoff mit einer Grenzviskosität von größer 560 ml/g und einem  $\alpha$ -Cellulosegehalt von größer als 97,5% mit insbesondere monomodaler Molekulargewichtsverteilung herangezogen werden, insbesondere ein Kraft-Nadelholz-Zellstoff. Die Grenzviskosität soll dabei nach ISO/FDIS 5351:2009 bestimmt sein (Limiting Viscosity Number  $[\eta]$ ).

**[0029]** Dazu ist anzumerken, dass Celluloseregeneratfasern ein durchaus hochwertiges Grundmaterial für flammfeste Fasern darstellen, da es sich durch per se bekannte Techniken ausgezeichnet flammfest ausrüsten lässt. Denn sie sind als hydrophiles, nichtthermoplastisches Polymer in der Lage, große Mengen Feuchtigkeit aufzunehmen.

**[0030]** Insbesondere weisen sie Vorteile von natürlich vorkommenden cellulosischen Fasern wie Baumwolle auf, mit dem zusätzlichen Vorteil, dass sie durch Zugabe von Flammfestmitteln in die Spinnlösung permanent flammfest ausrüstbar sind, und nicht nur oberflächlich, wie die Baumwolle.

**[0031]** Bevorzugt werden zur Erreichung gewünschter Festigkeiten Zellstoffe mit sehr hohen Reinheiten verwendet, bevorzugt wird insbesondere die Verwendung eines Zellstoffs mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung.

**[0032]** Grundsätzlich ist die Anwendung des Lyocell-Verfahrens (Direktlöseverfahren mit NMMO als Lösungsmittel) möglich, sehr hohe Festigkeiten bei niedriger Fibrillationsneigung werden allerdings bevorzugt mit dem Viskoseverfahren in seiner Ausprägung als Filamentspinnverfahren erreicht, wie oben beschrieben. Damit können die inhärenten Festigkeitseigenschaften der Cellulose bestmöglich ausgenutzt werden.

**[0033]** Zum einen kann hier ein hoher Verstreckungsgrad vorteilhaft sein, zum anderen aber auch eine Trocknung in nicht relaxiertem Zustand. Die sich dadurch ausbildende Mikromorphologie, der Kristallisationsgrad und der Grad der Ausrichtung der elementaren Cellulosestränge können für hohe Festigkeitseigenschaften vorteilhaft sein.

**[0034]** Für das Verspinnen von Stapelfasern wird bevorzugt eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche wie auch eine ausreichende Kräuselung/Krümmung/Verdrehung der Stapelfasern vorausgesetzt. Um diese Eigenschaften zu erreichen, werden Stapelfasern gebildet, indem in einem Naßspinnverfahren zunächst endlos hergestellte Fasern erzeugt, diese noch in feuchtem Zustand geschnitten und erst später in relaxiertem Zustand getrocknet werden.

**[0035]** Im Rahmen der Erfindung ist allerdings erkannt worden, dass zum einen ein Verspinnen aus Stapelfasern immer noch mit ausreichender Zuverlässigkeit möglich ist, auch wenn diese aus bereits getrocknetem Filamentgarn hergestellt werden. Dies ist verwunderlich, da die so hergestellten Fasern eine eher glatte und ebene Oberfläche aufweisen und allenfalls gering gekräuselt sind, so dass derartige Stapelfasern deutlich weniger zur Weiterverarbeitung geeignet sind wie die gewöhnlich im feuchten Zustand geschnittenen Stapelfasern. Es ist jedoch erkannt worden, dass dieser Nachteil bei der Verspinnbarkeit anderweitig dadurch ausgeglichen wird, dass überraschenderweise Festigkeitseigenschaften der Filamente wenigstens teilweise noch auf die Stapelfasern übertragen werden, wenn diese aus bereits getrockneten Filamenten erzeugt werden. Insbesondere durch Streckreißen der Filamente ("stretch-breaking") werden besonders gute Festigkeitseigenschaften erzeugt. Diese machen sich insbesondere durch eine im Vergleich zu herkömmlichen Stapelfasern deutlich höhere spezifische Höchstzugkraft trocken (durchaus 25 % Verbesserung erreichbar) sowie insbesondere einer verbesserten spezifischen Höchstzugkraft naß (40 % höhere Werte erreichbar) bemerkbar.

**[0036]** Bei dem Streckreißverfahren werden die Filamente zwischen Walzen, welche mit unterschiedlicher Geschwindigkeit rotieren, nochmals gestreckt und schließlich gerissen. Die Länge der so entstehenden Stapelfasern kann durch Verstellen der Parameter des Streckreißverfahrens eingestellt werden.

**[0037]** Ein weiteres bevorzugtes Merkmal betrifft das Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis (bzw. Querschnittsfläche zu Umfang, z.B. bestimmt durch optische Bildanalysesoftware ImageJ), wodurch weniger Angriffspunkte gegenüber mechanischer Belastung, aber auch gegenüber Hitzeeinwirkung geboten werden. Diesbezüglich ist herausgefunden worden, dass auch niedrigere durch das Einspinnen des Flammenschutzmittels generierte Phosphorgehalte in der Faser als herkömmlich ausreichen, wodurch neben einem ökonomischen noch ein ökologischer Vorteil entsteht. Jedenfalls werden phosphorhaltige, halogenfreie Mittel wie das weiter oben angegebene Sandoflam/Exolit bevorzugt.

**[0038]** Wie bereits gesagt, werden die erfindungsgemäßen Stapelfasern bevorzugt nach dem Viskosefilamentspinnverfahren hergestellt. Dabei wird eine Viskosespinnmasse in einem säurehaltigen Spinnbad oder säurehaltigen Spinn-

bädern zu Cellulose regeneriert und dabei verstreckt. Die anschließend erfolgende Trocknung der so hergestellten Filamente kann online oder offline erfolgen, wobei bevorzugt die Spannung in den Filamenten aufrechterhalten wird. Anschließend kann das Streckreißen der im nicht relaxierten Zustand getrockneten Fasern erfolgen.

**[0039]** Bevorzugte Einzeltiter der erfindungsgemäßen Garne liegen im Bereich zwischen 1,7 und 3,3 dtex, insbesondere jedoch größer als 2,0 dtex und/oder kleiner als 2,7 dtex.

**[0040]** Ebenfalls von der Erfindung unter Schutz gestellt wird ein textiles Flächengebilde, das unter Einbau einer Cellulose regeneratfaser, insbesondere einer Stapelfaser oder einem Multifilament nach einer der oben beschriebenen Eigenschaften hergestellt ist.

**[0041]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren der Zeichnung beispielhaft erläutert. Von diesem zeigt

**Fig. 1** einen schematischen Aufbau für eine Anlage zur Herstellung von Cellulose regeneratfasern,

**Fig. 2** eine REM-Aufnahme eines Multifilaments,

**Fig. 3** eine Kraft-Dehnungs-Kurve trocken für aus einem Multifilament hergestellte Stapelfasern,

**Fig. 4** eine Kraft-Dehnungs-Kurve naß für die Stapelfaser, und

**Fig. 5** eine Umrißanalyse der erfindungsgemäßen Fasern im Vergleich zu herkömmlichen Stapelfasern.

**[0042]** Anhand der Figuren 1 und 2 wird eine Herstellung einer flammgehemmten Faser mit der Besonderheit einer zur Spinnrichtung bevorzugter paralleler Vorzugsrichtung für die Partikelhauptachsen eines flammhemmenden eingesponnenen Feststoffes beschrieben. Dies ist jedoch jedenfalls für den Kern der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich. Vielmehr ist die insbesondere in den weiteren Ausführungsformen dargestellte Erfindung grundsätzlich unabhängig von der Form und der Art des Einspinnens eines flammhemmenden Feststoffes.

**[0043]** Aus einem Rührkessel 1 wird eine Dispersion von Partikeln eines flammhemmenden Feststoffes von einer Dosierpumpe 2 über eine Rückschlagklappe 5 einem statischen

**[0044]** Mischer 6 zugeführt. Außerdem wird dem statischen Mischer 6 über eine Viskoseförderpumpe 3 Viskose zugeführt. Aus dem statischen Mischer 6 strömt die darin gebildete Mischung aus Viskose und Dispersion in einen weiteren statischen Mischer 7 und wird dort weiterhin durchmischt.

**[0045]** Der den statischen Mischer 7 verlassende Förderstrom läuft durch einen Massendurchflußmesser 8 zu einer Spinnmaschine hin, in der die Cellulose regeneratfaser ersponnen wird. Ebenso läuft der dem statischen Mischer 6 zugeführte Förderstrom der Dispersion durch einen weiteren Massendurchflußmesser 9. Eine Regeleinheit 10 erzeugt ansprechend auf die Meßsignale der Massendurchflußmesser 8 und 9 ein Regelsignal für den Antrieb der Dosierpumpe 2, durch das das Massenverhältnis der beiden Förderströme auf einen gewünschten Wert geregelt wird.

**[0046]** Weiterhin wird der Druck des zur Spinnmaschine geförderten Förderstroms von einem Drucksensor 4 erfaßt und in Abhängigkeit von dessen Meßsignal die Förderrate der Viskoseförderpumpe 3 geregelt.

**[0047]** Fig. 2 ist eine REM-Aufnahme eines jedenfalls gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung hergestellten Multifilaments. Man erkennt, durch die Pfeile angedeutet, die Ausrichtung der Partikel-Hauptachse in der parallelen Vorzugsrichtung der Faser.

**[0048]** Ein Beispiel der Realisierung bevorzugter Merkmalskombinationen wird ohne Bezug auf Figuren wie folgt angegeben:

Es wird im industriellen Verfahren ein Multifilament mit Titer 200f76 mit kontinuierlicher Spinn Technologie hergestellt. Der Spinnmasse wurde noch das phosphorhaltige Flammenschutzpigment Viscofil Exolit 5060VP2988 zugegeben. An dieser Stelle und auch generell zu dieser Anmeldung wird unter einem industriellen Verfahren ein Verfahren verstanden, bei dem die eingesetzte Maschine eine Stundenproduktion von wenigstens 6 oder bevorzugt wenigstens 8, insbesondere wenigstens 10 kg pro Stunde erreicht.

**[0049]** Die Temperatur des Koagulations-Spinnbades liegt im Bereich von 58 bis 63°C, die des Verstreckungsbades im Bereich von 90 bis 94°C. Die Zugabe des Flammenschutzmittels erfolgt so, dass sich ein Feststoffgehalt im Garn (bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose) von 19,8% ergibt.

**[0050]** Im Verstreckungsbad wird um 85% verstreckt, der Endabzug erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 80 m/min. Daraus ergibt sich ein erster Parameter von 1,06.

**[0051]** Der dimensionslose zweite Parameter beträgt 6800, und der dimensionslose dritte Parameter beträgt 480.

**[0052]** Der Phosphorgehalt der Faser bezogen auf die  $\alpha$ -Cellulose liegt im Bereich von 3,5%. Dennoch behält die Faser im konditionierten Zustand eine Trockenreissfestigkeit ungezwirnt im Bereich von 265 bis 285 cN/100dtex.

**[0053]** Trotz der guten FlammSchutzwirkung und der hohen Festigkeit weist dieses Multifilamentgarn gezwirnt (S500)

nur noch 0,4 bis 0,6 Flusen pro 1000 Meter auf. Es eignet sich daher hervorragend für die weitere Verarbeitung, insbesondere als Kettmaterial.

**[0054]** Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist anhand der Figuren 3 und 4 erläutert. Dazu wurden Multifilamentfasern beispielsweise wie in dem zuvor beschriebenen Beispiel zu Stapelfasern geschnitten. Die Festigkeitseigenschaften dieser Stapelfasern ergeben sich aus den in den Figuren 3 und 4 dargestellten Kraft-Dehnungs-Kurven (Fig. 3: trocken, Fig. 4: naß). In diesen Figuren ist auf der Abszisse die relative Dehnung in Prozent und als Ordinate die in cN/tex gemessene Kraft angegeben.

**[0055]** Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist die Nullpunktsteigung der Meßwerte höher als die Steigung nach Erreichen einer Dehnkraft von ca. 10 cN/tex. Im darauffolgenden Bereich sind trotz der Abnahme der Steigung weiterhin ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften vorhanden, und eine mittlere Steigung beträgt hier 2 cN/tex/% im Bereich zwischen 2 und 7 % relativer Dehnung. Kraftmäßig entspricht dieser Bereich Werten zwischen etwa 10 und 20 cN/tex. Diesbezüglich sind die Festigkeitseigenschaften deutlich besser als bei vergleichbaren kommerziell erhältlichen Produkten wie etwa den bereits oben erwähnten Produkten.

**[0056]** Des weiteren geht aus Fig. 4 hervor, dass die beispielhafte Stapelfaser auch vorteilhafte Naßfestigkeitseigenschaften aufweist, insbesondere eine sehr hohe zum Zerreißen der Faser erforderliche Kraft, welche die herkömmlicher Fasern um über 40 % übertrifft.

**[0057]** Die den Figuren 3 und 4 zugrundeliegenden Kurven wurden für Stapelfasern mit Titer von 1,81 dtex ausgeführt, auf einem FAVIGRAPH mit einer Einspannlänge von 20,00 mm, einer Prüfgeschwindigkeit von 20,0 mm/min, einem Vorspanngewicht von 100,00 mg, einer Vorspannung von 0,60 cN/tex für die gegebene Nennfeinheit. Insgesamt beinhaltet die Darstellung der Figuren 3 und 4 fünfzig Versuche.

**[0058]** Schließlich ist in Fig. 5 noch dargestellt, dass sich die Stapelfasern dieses Ausführungsbeispiels von herkömmlichen Fasern auch noch in ihrer Struktur unterscheiden. Die in Fig. 1 rechts dargestellten Fasern weisen ein günstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf als herkömmliche flammresistente Stapelfasern.

**[0059]** Weitere Daten zu einem Ausführungsbeispiel für eine Faser sind:

Titer/dtex	Schnittlänge	Festigkeit [cN/tex]	Dehnung [%]	Festigkeit naß [cN/tex]	LOI %
1,8	50mm	30	14%	20	28

**[0060]** Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist ein Stapelfasergarn 200 dtex aus 70% Viscont FR Stapelfaser und 30% m-aramid (Conex):

Titer/dtex	Festigkeit kond. [cN/tex]	Dehnung [%]	Festigkeit nass [cN/tex]
200	17,4	9,2	13,9

**[0061]** Die Erfindung ist nicht auf die in den Ausführungsbeispielen einzeln gezeigten Merkmale eingeschränkt. Vielmehr können die Merkmale der nachfolgenden Ansprüche und der vorstehenden Beschreibung einzeln oder in Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

## Patentansprüche

1. Flammgehemmte Celluloseregeneratfaser, insbesondere Stapelfaser und insbesondere nach dem Viskoseverfahren hergestellt, mit erhöhten Trockenfestigkeitseigenschaften in Form einer im Bereich zwischen 2 und 7 % relativer Dehnung mittleren pro % Dehnung erforderlichen Kraft von 1,4 cN/tex oder höher, bevorzugt wenigstens 1,6 cN/tex oder höher, weiter bevorzugt wenigstens 1,8 cN/tex oder höher und insbesondere wenigstens 2,0 cN/tex oder höher.
2. Celluloseregeneratfaser nach Anspruch 1, mit einer Höchstzugkraft (trocken) von 26 cN/tex, bevorzugt von wenigstens 28 cN/tex, weiter bevorzugt von wenigstens 30 cN/tex.
3. Celluloseregeneratfaser nach Anspruch 1 oder 2, mit einer Höchstzugkraft (naß) von wenigstens 15 cN/tex, bevorzugt wenigstens 18 cN/tex, insbesondere wenigstens 20 cN/tex.
4. Celluloseregeneratfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die flammerschützende Wirkung durch Einspinnen eines insbesondere phosphorhaltigen Flammenschutzmittels bereitgestellt wird, wobei insbesondere ein bezogen auf die Cellulose in der Faser enthaltener Phosphorgehalt 3,4 % nicht übersteigt, bevorzugt 3,2 % nicht

übersteigt, insbesondere 3,0 % nicht übersteigt.

5. Celluloseregeneratfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem Verhältnis von in Pixeln abgezahlter Durchschnittsquerschnittsfläche zu in Pixeln abgezahltem Durchschnittsumfang von 16,6 oder kleiner, bevorzugt 16,2 oder kleiner, insbesondere 15,8 oder kleiner.
6. Celluloseregeneratfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die aus trockenem Filamentgarn hergestellt ist.
7. Celluloseregeneratfaser nach Anspruch 6, bei der die Stapelfaser durch Schneiden des Filamentgarns erzeugt wird.
8. Celluloseregeneratfaser nach Anspruch 6, wobei die Stapelfaser durch Streckreißen (stretch breaking) aus dem Filamentgarn erzeugt wird.
9. Celluloseregeneratfaser nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei der die Länge der Stapelfaser im Bereich zwischen 30 bis 150 mm liegt.
10. Celluloseregeneratfaser nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei deren Herstellung ein Quotient der in Prozent bemessenen Verstreckung im Zweitbad nach Fällung im Spinnbad und der in Meter pro Minute gemessenen Endabzugsgeschwindigkeit aus dem Zweitbad kleiner ist als 2,5, bevorzugt kleiner ist als 2,0, insbesondere kleiner ist als 1,67.
11. Stapelfasergarn, aufweisend eine Celluloseregeneratfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Form einer Stapelfaser, sowie einen weiteren Mischungspartner bevorzugt aus Aramidfaser, wobei der Anteil der Celluloseregeneratfaser bevorzugt wenigstens 20 Gew.-% (bezogen auf das Garn), weiter bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt wenigstens 70 Gew.-% beträgt.
12. Textiles Flächengebilde, hergestellt unter Einbau einer Celluloseregeneratfaser, insbesondere einer Faser und/oder eines Garns nach einem der Ansprüche 1 bis 11.
13. Verfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern mit erhöhten Trockenfestigkeitseigenschaften in Form einer im Bereich zwischen 2 und 7 % relativer Dehnung mittleren pro % Dehnung erforderlichen Kraft von 1,4 cN/tex oder höher, bevorzugt wenigstens 1,6 cN/tex oder höher, weiter bevorzugt wenigstens 1,8 cN/tex oder höher und insbesondere wenigstens 2,0 cN/tex oder höher, bei dem gemäß dem Viskosefilamentspinnverfahren hergestellte Filamente online oder offline getrocknet werden, bevorzugt unter Aufrechterhaltung der Spannung in den Filamenten, und aus den trockenen Filamenten Stapelfasern hergestellt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem Viskose nach Zugabe eines Feststoffes in einem bestimmten Mengenverhältnis vermischt und die dadurch entstandene Mischung gemäß bestimmten Parametern nassgesponnen und nach Fällung im Spinnbad in einem Zweitbad verstreckt und daraus endabgezogen wird, wobei ein aus dem Quotienten der in Prozent bemessenen Verstreckung und der in Meter pro Minute bemessenen Endabzugsgeschwindigkeit gebildeter dimensionsloser erster Parameter kleiner ist als 2,5, bevorzugt kleiner ist als 2,0, insbesondere kleiner ist als 1,67.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Herstellung der Stapelfasern aus dem Multifilament in trockenem Zustand durch Schneiden oder Streckreißen erfolgt.

## Claims

1. Flame-retardant regenerated cellulose fibres, in particular staple fibres, and in particular produced by the viscose process, with increased dry strength properties in the form of a force required in the range of between 2 and 7 % relative extension average percentage extension of 1.4 cN/tex or more, preferably at least 1.6 cN/tex or more, more preferably at least 1.8 cN/tex or more and in particular at least 2.0 cN/tex or more.
2. The regenerated cellulose fibres according to Claim 1 with a maximum tensile force (dry) of 26 cN/tex, preferably of at least 28 cN/tex, more preferably of at least 30 cN/tex.

3. The regenerated cellulose fibres according to Claim 1 or 2, with a maximum tensile force (wet) of at least 15 cN/tex, preferably at least cN/tex, in particular at least 20 cN/tex.
- 5 4. The regenerated cellulose fibres according to any of the preceding claims, wherein the flame-protection effect is provided by spinning in a flame protection means that is in particular phosphoric, a phosphorus content contained in the fibre in relation to the cellulose not exceeding 3.4 %, preferably not exceeding 3.2 %, in particular not exceeding 3.0 %.
- 10 5. The regenerated cellulose fibres according to any of the preceding claims, with a ratio of average cross-sectional area counted in pixels to average circumference counted in pixels of 16.6 or less, preferably 16.2 or less, in particular 15.8 or less.
6. The regenerated cellulose fibres according to any of the preceding claims, which are produced from dry filament yarn.
- 15 7. The regenerated cellulose fibres according to Claim 6, wherein the staple fibres are produced by cutting the filament yarn.
8. The regenerated cellulose fibres according to Claim 6, the staple fibres being produced by stretch breaking from the filament yarn.
- 20 9. The regenerated cellulose fibres according to any of Claims 6 to 8, wherein the length of the staple fibres comes within the range of between 30 and 150 mm.
- 25 10. The regenerated cellulose fibres according to any of the preceding claims, in the manufacture of which a quotient of the extension measured as a percentage in the second bath after precipitation in the spinning bath and the final removal speed from the second bath measured in metres per minute is less than 2.5, preferably less than 2.0, in particular less than 1.67.
- 30 11. A staple fibre yarn, comprising a regenerated cellulose fibre according to any of Claims 1 to 10 in the form of a staple fibre, and another mixture partner preferably made of aramid fibre, the proportion of regenerated cellulose fibre preferably being at least 20 % by weight (in relation to the yarn), more preferably at least 50 % by weight, particularly preferably at least 70 % by weight.
- 35 12. A textile fabric, produced by the incorporation of a regenerated cellulose fibre, in particular a fibre and/or a yarn according to any of Claims 1 to 11.
- 40 13. A process for the production of regenerated cellulose fibres with increased dry strength properties in the form of a force required in the range of between 2 and 7 % relative extension average percentage extension of 1.4 cN/tex or more, preferably at least 1.6 cN/tex or more, more preferably at least 1.8 cN/tex or more and in particular at least 2.0 cN/tex or more, wherein filaments produced by the viscose filament spinning process are dried on-line or off-line, preferably by maintaining the tension in the filaments, and staple fibres are produced from the dry filaments.
- 45 14. The process according to Claim 13, wherein viscose is mixed in a specified proportion after the addition of a solid, and the mixture produced in this way is wet spun according to specific parameters and is extended in the spinning bath in a second bath after precipitation and is finally removed from the latter, a dimension-free first parameter formed from the quotient of the extension measured as a percentage and the final removal speed measured in metres per minute being less than 2.5, preferably less than 2.0, in particular less than 1.67.
- 50 15. The process according to Claim 13 or 14, wherein the staple fibres are produced from the multifilament in the dry state by cutting or stretch breaking.

## Revendications

- 55 1. Fibre de cellulose régénérée ignifuge, notamment fibre coupée et notamment fabriquée selon le procédé de production de la viscose, présentant des propriétés de résistance à sec accrues sous la forme d'une force moyenne nécessaire par % d'allongement, dans la plage d'allongement relatif allant de 2 à 7 %, qui est de 1,4 cN/tex ou plus, de préférence d'au moins 1,6 cN/tex ou plus, plus préférentiellement d'au moins 1,8 cN/tex ou plus et notamment d'au



moins 2,0 cN/tex ou plus.

2. Fibre de cellulose régénérée selon la revendication 1, présentant une résistance maximale à la traction (à sec) de 26 cN/tex, de préférence d'au moins 28 cN/tex, plus préférablement d'au moins 30 cN/tex.
3. Fibre de cellulose régénérée selon la revendication 1 ou 2, présentant une résistance maximale à la traction (humide) d'au moins 15 cN/tex, de préférence d'au moins 18 cN/tex, notamment d'au moins 20 cN/tex.
4. Fibre de cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'effet ignifugeant est assuré par l'intégration par filage d'un agent ignifugeant, notamment d'un ignifugeant contenant du phosphore, la teneur en phosphore rapportée à la cellulose présente dans la fibre ne dépassant pas 3,4 %, ne dépassant de préférence pas 3,2 % et ne dépassant notamment pas 3,0 %.
5. Fibre de cellulose régénérée, présentant un rapport entre la surface transversale moyenne exprimée en pixels et la circonférence moyenne exprimée en pixels de 16,6 ou moins, de préférence de 16,2 ou moins, notamment de 15,8 ou moins.
6. Fibre de cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications précédentes, fabriquée à partir d'un fil continu sec.
7. Fibre de cellulose régénérée selon la revendication 6, dans laquelle la fibre coupée est fabriquée par coupure du fil continu.
8. Fibre de cellulose régénérée selon la revendication 6, dans laquelle la fibre coupée est fabriquée par rupture par étirement (stretch breaking) du fil continu.
9. Fibre de cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans laquelle la longueur de la fibre coupée se situe dans la plage allant de 30 à 150 mm.
10. Fibre de cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la fabrication met en oeuvre un quotient de l'étirement dans le bain secondaire, mesuré en pourcentage, après précipitation dans le bain de filage par la vitesse de dévidage finale hors du bain secondaire mesurée en mètre par minute qui est inférieur à 2,5, de préférence inférieur à 2,0, notamment inférieur à 1,67.
11. Fil à base de fibres coupées, présentant une fibre de cellulose régénérée selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 sous la forme d'une fibre coupée, ainsi qu'un autre composant de préférence à base de fibre d'aramide, dans lequel la proportion de fibre de cellulose régénérée est de préférence d'au moins 20 % en poids (par rapport audit fil), plus préférablement d'au moins 50 % en poids, tout préférablement d'au moins 70 % en poids.
12. Structure textile produite par incorporation d'une fibre de cellulose régénérée, notamment d'une fibre et/ou d'un fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
13. Procédé de fabrication de fibres de cellulose régénérées présentant des propriétés de résistance à sec accrues sous la forme d'une force moyenne nécessaire par % d'allongement, dans la plage d'allongement relatif allant de 2 à 7 %, qui est de 1,4 cN/tex ou plus, de préférence d'au moins 1,6 cN/tex ou plus, plus préférablement d'au moins 1,8 cN/tex ou plus et notamment d'au moins 2,0 cN/tex ou plus, dans lequel des filaments fabriqués selon le procédé de filage de filaments de viscose sont séchés « online » ou « offline », de préférence en maintenant la tension dans les filaments, et des fibres coupées sont fabriquées à partir des filaments secs.
14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel de la viscose est mélangée après ajout d'un solide selon un rapport quantitatif précis et le mélange ainsi produit est filé par voie humide selon des paramètres précis et, après précipitation dans le bain de filage, est étiré dans un bain secondaire d'où il est finalement dévidé, dans lequel un premier paramètre adimensionnel formé à partir du quotient de l'étirement mesuré en pourcentage par la vitesse de dévidage finale mesurée en mètre par minute est inférieur à 2,5, de préférence inférieur à 2,0, notamment inférieur à 1,67.
15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel la fabrication des fibres coupées à partir du multifilament se produit à l'état sec par coupure ou par rupture par étirement.

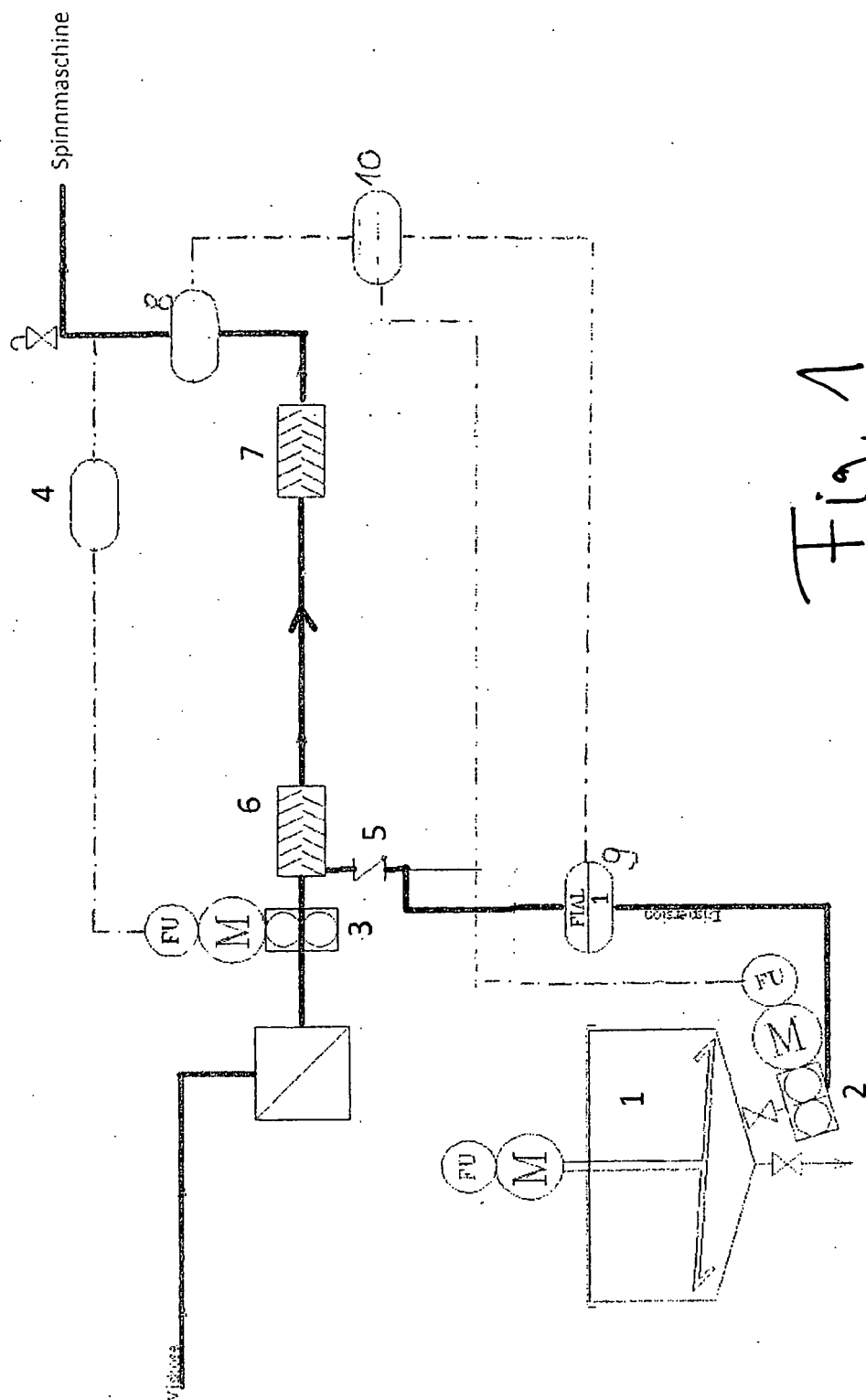


Fig. 1

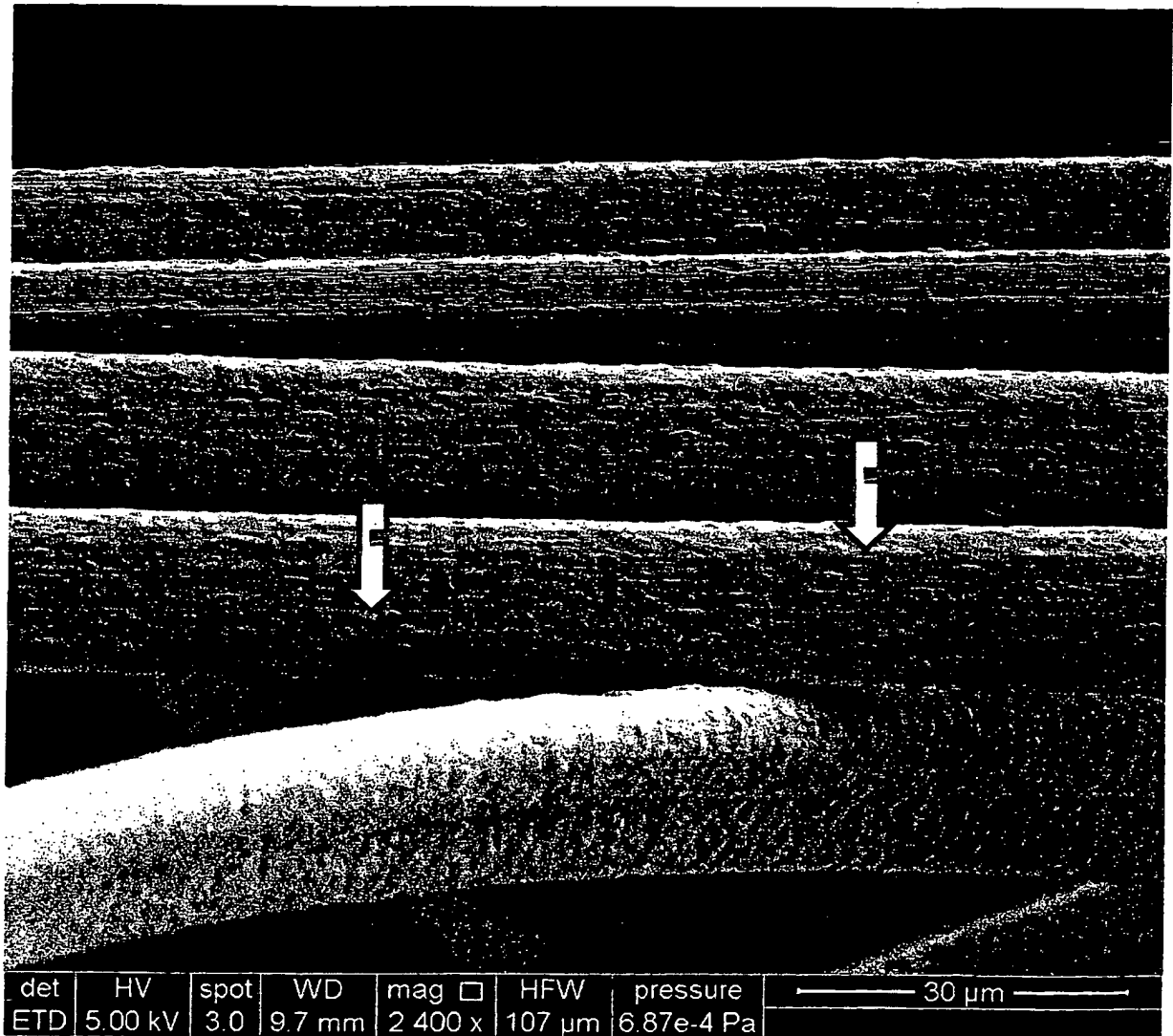


Fig. 2

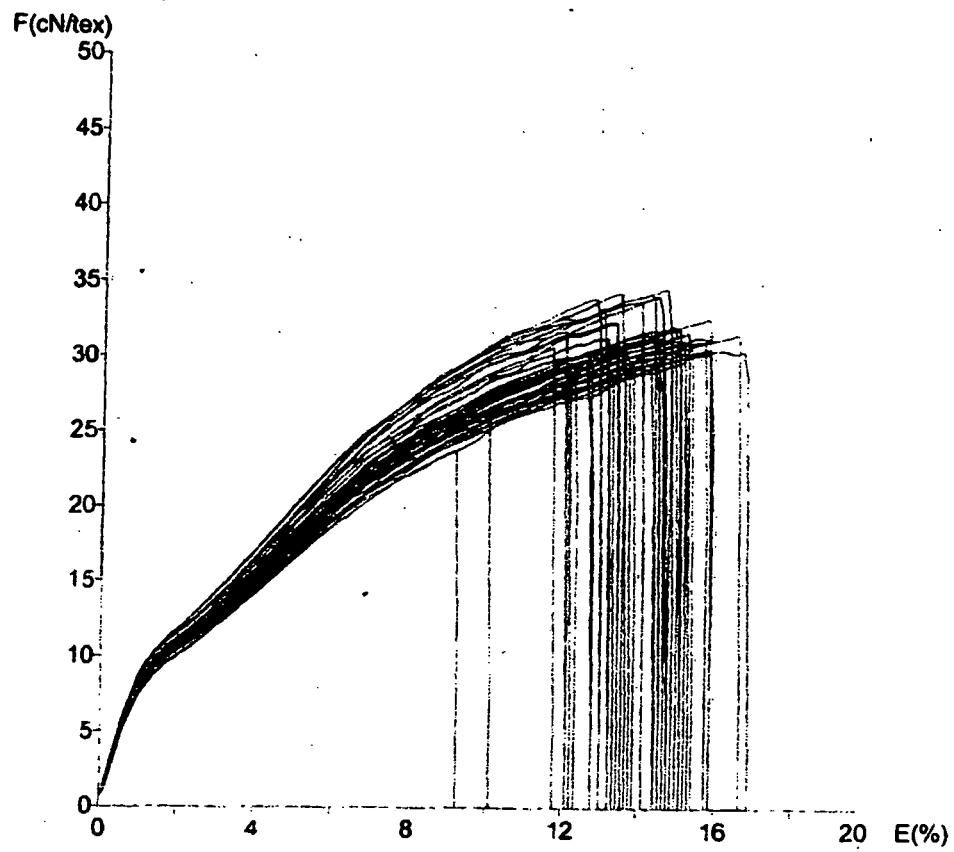


Fig. 3

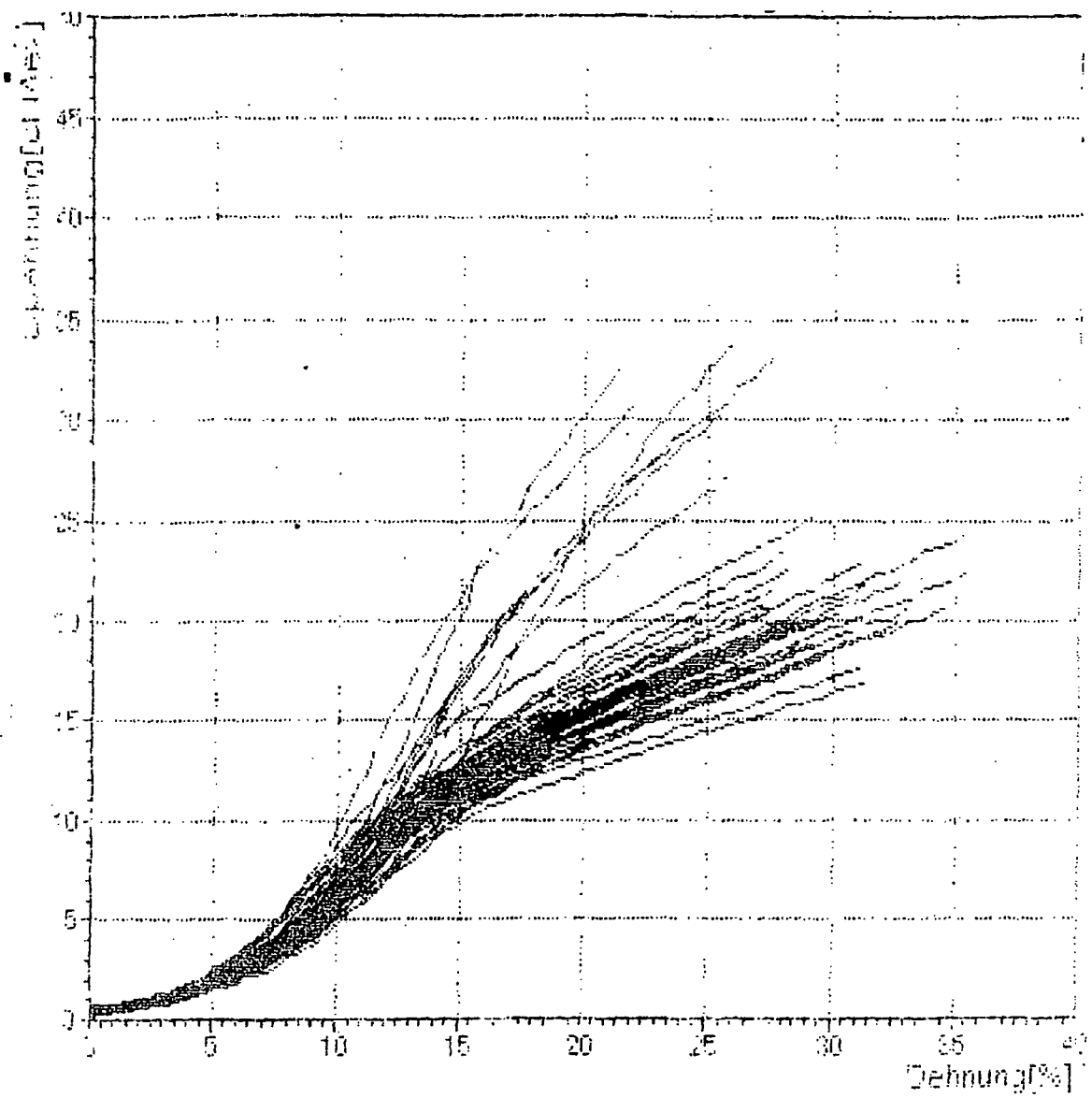


Fig. 4

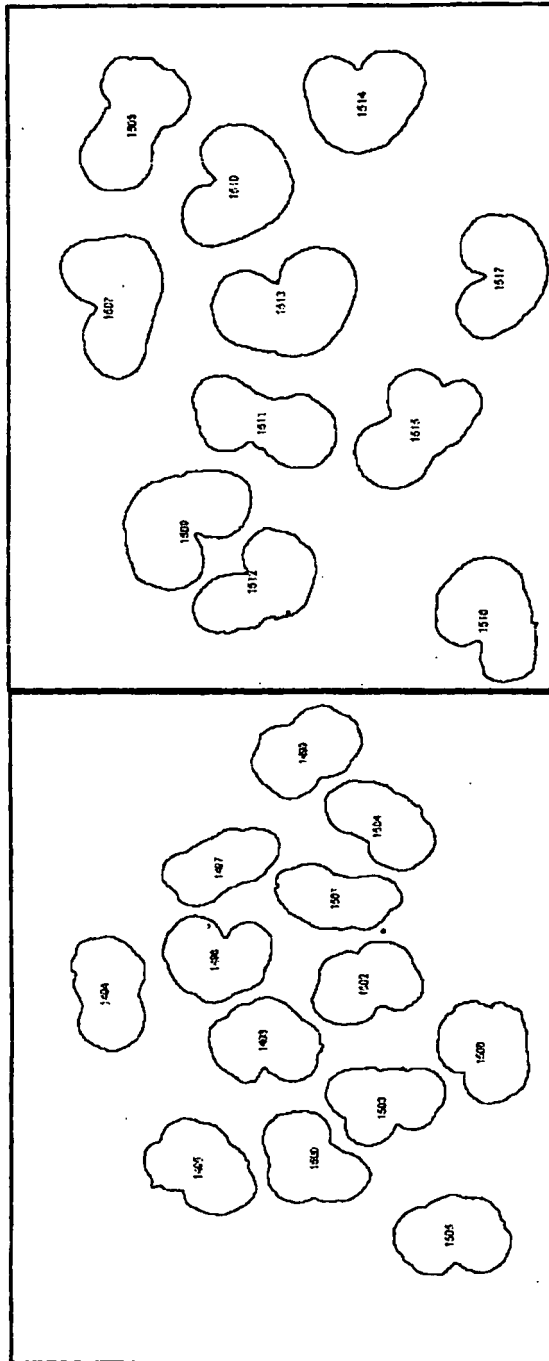


Fig. 5

**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**

- WO 2011026159 A1 [0001]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- BISFA, Testing Methods for Viscose, Cupro, Acetate, Triacetate, and Lyocell Filament Yarns (Cellulosic Filament Yarns). 2007 [0026]