

(12)

Patentschrift

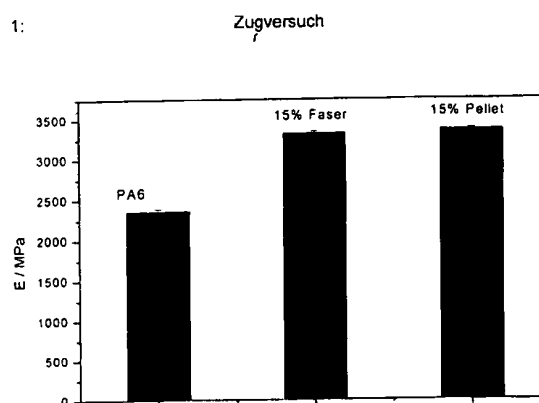
(21) Anmeldenummer: A 2103/2007 (51) Int. Cl.⁸: **B29B 9/14**
(22) Anmeldetag: 2007-12-21
(43) Veröffentlicht am: 2009-06-15

(73) Patentinhaber:
LENZING AG
A-4860 LENZING (AT)

(54) PRESSLINGE AUS CELLULOSISCHEN SPINNFASERN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft gut dosierbare Presslinge aus cellulosischen Spinnfasern, deren Verwendung zur Herstellung von Verbundmaterialien durch Einmischen in eine Polymerschmelze sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Presslinge, indem die Spinnfasern in einer Formgebungseinrichtung durch Formgebungskanäle gepresst werden.

Fig. 1:



Die Erfindung betrifft gut dosierbare Formkörper aus cellulosischen Fasern, deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Verbundmaterialien durch Dosierung der cellulosischen Fasern in Schmelzen, insbesondere mittels Mischaggregaten.

- 5 Cellulosische Fasern werden in zunehmendem Maße zur Verstärkung von Matrixmaterialien wie Polypropylen oder anderen Polymeren in Verbundwerkstoffen verwendet und ersetzen dort beispielsweise Glasfasern. Die Vorteile von cellulosischen Fasern gegenüber Glasfasern liegen in deren geringerem spezifischen Gewicht sowie in der verbesserten Entsorgbarkeit, da sie sich beispielsweise zusammen mit dem Matrixmaterial leicht verbrennen lassen oder im Falle biologisch abbaubarer Matrixmaterialien zusammen mit diesen abgebaut werden.

- 15 Geeignete cellulosische Fasern können auf unterschiedlichem Wege hergestellt werden. Am einfachsten ist die Verwendung von Baumwolle und anderen Naturfasern wie Hanf oder Flachs, die bereits von Natur aus faserförmig vorliegen. Problematisch ist dabei jedoch die den Naturprodukten inhärente Ungleichmäßigkeit der Fasern bei Dicke, Länge und Oberflächenbeschaffenheit. Diese Ungleichmäßigkeiten verursachen eine aufwendigere Verarbeitung. So müssen sie gegebenenfalls auf eine gleichmäßige Länge geschnitten werden. Abgesehen von der Baumwolle sind die Naturfasern für Hochleistungsverbundwerkstoffe außerdem zu grob, so dass sich keine einheitliche Verteilung im Matrix-Werkstoff und keine ausreichende Oberfläche zwischen Faser und Matrix ergibt. Viele der Naturfasern neigen zusätzlich zu starkem Vergilben oder weisen einen unangenehmen Geruch auf.

- 20 Ebenso ist die Verwendung von Zellstofffasern möglich, die auf bekanntem Wege mittels Zellstoffkochverfahren aus Holz hergestellt werden.

- 25 Handelsübliche Zellstoffe werden jedoch nach der Herstellung in Blätter bzw. Rollen verpreßt und getrocknet. Die Fasern lassen sich anschließend sehr schlecht aus dem verpreßten Blatt vereinzeln. Zudem hängt die Reinheit des Zellstoffes von der Art der Kochung ab sowie davon, ob Papier- oder Chemiezellstoff verwendet wird. Dies wiederum wirkt sich auf die Festigkeiten sowohl der Einzelfaser als auch des fertigen Verbundwerkstoffs aus. Lignin als Begleitstoff insbesondere in billigen Zellstoffen stört, da sich ein so hergestellter Verbundwerkstoff dunkelbraun verfärben kann. Weiterhin zersetzt sich das Lignin, das thermisch nur bis etwa 150°C im Verformungsprozess stabil ist, und führt zu Emissionen, welche diese Verbundwerkstoffe von vielen Anwendungen, z.B. im Automotive Innenraum, ausschließen.

- 35 Durch ebenfalls bekannte Spinnverfahren lassen sich dagegen besser definierte und in ihren Eigenschaften verbesserte und an den Verwendungszweck angepasste cellulosische Kunstfasern wie Viskose oder Lyocell herstellen.

- 40 Die cellulosischen Fasern werden üblicherweise über eine Dosierschnecke in einen Extruder eingebracht und dort mit dem Polymer gemischt. Aufgrund der guten Faser-Faser-Haftung sind die einzelnen Fasern jedoch nur schlecht rieselfähig und es kann beispielsweise zur sogenannten Brückenbildung im Dosiertrichter der Dosierschnecke und nachfolgender Verstopfung kommen. Das hat zur Folge, dass die Fasern nur sehr ungleichmäßig dosiert werden können, was wiederum zur Folge hat, dass es erhebliche Qualitätsschwankungen beim faserverstärkten Polymer gibt.

- 50 Es gab daher bereits Ansätze zur Verbesserung der Dosierfähigkeit dieser cellulosischen Fasern. So beschreibt beispielsweise die WO 2006/032406 die Behandlung eines Spinnfaserstrangs mit einer wässrigen Dispersion zum Aufbringen einer Schlichte. Mit dieser Schlichte wird ein Zusammenhalt der einzelnen Fasern geschaffen. Anschließend wird dieser schlichtehaltige Strang zu rieselfähigen Faserbündeln zerkleinert. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass mit den Faserbündeln ein zusätzlicher Stoff, nämlich die Schlichte, in die Verbundwerkstoffe eingebracht wird. Dort kann sie die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Faser-Matrix-Wechselwirkungen, die für die Wirksamkeit der Faserverstärkung wesentlich sind, in

unerwünschtem Maß beeinflussen. Zudem erfordert das Verfahren der WO 2006/032406 umfangreiche Eingriffe direkt an der Spinnmaschine wie beispielsweise das Aufbringen und Trocknen der Schlichte oder das Zusammenführen und Verdrillen mehrerer Spinnfaserstränge vor der Schneidemaschine. Durch das Verdrillen verschlechtert sich die Öffnungswilligkeit der Bündel.

Eine ebenfalls bekannte Oberflächenbeschichtung der Fasern dient dazu, die Faser-Faser-Haftung zu vermindern. Dazu werden die Fasern mit einer gleitfähigkeitserhöhenden Avivage, meist einem Silikonöl, beschichtet. Diese avivierten Fasern lassen sich zwar besser dosieren als nicht avivierte, ansonsten aber vergleichbare Fasern und sie lassen sich auch besser in dem Matrix-Polymer verteilen. Aber auch diese Avivage kann sich nachteilig auf die Faser-Matrix-Wechselwirkungen auswirken und muss daher speziell für diesen Anwendungszweck abgestimmt werden. Außerdem bleiben weitere Nachteile von einzelnen Kurzfasern bestehen, wie z. B. das staubartige Verfliegen beim Schütten, die geringe Schüttdichte, etc.

Die EP 1436130 sowie die WO 03/016011 offenbaren sogenannte Pultrusionsverfahren, in denen ein Spinnfaserstrang zunächst gemeinsam mit dem Matrixpolymer durch eine Düsenöffnung austritt, dabei mit dem Matrixpolymer ummantelt wird und der erstarrte Strang anschließend zu Granulat zerkleinert wird, das sich gut dosieren lassen soll. Diese Pultrusionsverfahren erfordern neben einem erheblichen Aufwand für die Pultrusionseinheit auch eine frühe Festlegung auf das Matrix-Polymer, dem die cellulosische Faser zugemischt werden soll.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, cellulosische Fasern in einer solchen Art und Weise zur Verfügung zu stellen, dass die cellulosischen Fasern im Vergleich zum bekannten Stand der Technik besser dosierbar sind und gleichzeitig die Verstärkungseigenschaften dieser Fasern im Verbundmaterial verbessert werden, ohne größere Mengen an unerwünschten Zusatzstoffen in das Verbundmaterial einzuschleppen.

Diese Aufgabe konnte überraschend gelöst werden durch Presslinge, sogenannte Pellets, aus cellulosischen Spinnfasern, wobei die Spinnfasern einen Titer im Bereich 0,1 bis 15,0 dtex und eine Schnittlänge im Bereich 0,5 bis 15,0 mm aufweisen und die Presslinge einen Durchmesser von 2,0 bis 10,0 mm aufweisen.

Die Länge der Presslinge ist für den Erfolg der Erfindung nicht entscheidend. Bei dem unten beschriebenen Verfahren zur Herstellung der Presslinge entstehen diese jedoch meist in einer Länge von 1,0 - 30,0 mm. Da sie nicht durch Bindemittel oder Schlichte zusammengehalten werden, können sie sogar zu Stäbchen kürzerer Länge zerbrechen, ohne dass dies die spätere Dosierfähigkeit beeinträchtigt.

Die Spinnfasern können vor dem Verpressen mit einer Gleitavivage überzogen werden. Dabei ist auf einen möglichst geringen Avivagegehalt zu achten, um wie oben beschrieben die späteren Verbundmaterialeigenschaften möglichst wenig zu beeinflussen. Im Allgemeinen sollte ein Avivagegehalt von 1 %, bezogen auf die Gesamtmasse der trockenen, avivierten Fasern nicht überschritten werden. Außerdem richtet sich die Art der Gleitavivage nach dem jeweils vorgesehenen Matrixpolymeren. So ist beispielsweise eine apolare Avivage für die Verwendung in apolaren thermoplastischen Matrixpolymeren sehr gut geeignet. Überraschenderweise können aus den mit Gleitavivage versehenen Spinnfasern die erfindungsgemäßen Pellets hergestellt werden, die trotz der Gleitavivage nicht sofort wieder zerfallen.

Für spezielle Anwendungen kann bereits bei der Herstellung der Presslinge ein Anteil eines Polymeren und/oder auch eines oder mehrerer anderer Additive wie beispielsweise Haftvermittler zugegeben werden. Als Haftvermittler zwischen Cellulose und Polypropylen eignet sich unter anderem MAPP (Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen). Weitere Beispiele für mögliche Additive sind alle in der Kunststoffverarbeitung üblichen Zusatzstoffe, wie z.B. Stabilisatoren, Farbstoffe, UV-Schutz, Pigmente und Eigenschaftsverbesserer wie z.B. Schlagzähigkeits-

modifikatoren.

Hauptsächlich ist die Erfindung auf Presslinge gerichtet, die noch keinen Anteil eines Matrixpolymeren enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Presslingen aus cellulosischen Spinnfasern, die im Vergleich zum bekannten Stand der Technik besser dosierbar sind und gleichzeitig die Verstärkungseigenschaften dieser Fasern im Verbundmaterial verbessern.

Dieses Verfahren besteht darin, dass cellulosische Spinnfasern mit einem Titer im Bereich 0,1 bis 15,0 dtex und einer Schnittlänge im Bereich 0,5 bis 15,0 mm in einer Formgebungseinrichtung durch Formgebungskanäle gepresst werden. Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das L/D-Verhältnis dieser Formgebungskanäle. Es sollte zwischen 1:1 und 3:1 betragen, wobei L die Länge und D der Durchmesser des zylindrischen Teils eines Formgebungskanals ohne Einlauf- und Entlastungskonus ist. Dieses L/D-Verhältnis beeinflusst wesentlich die Verdichtung, die die Spinnfasern im Pressling erfahren. Dies hat Auswirkungen auf die Wiederauflösbarkeit der Presslinge sowie auf die beim Pressen stattfindende Faserschädigung. Die erhaltenen Presslinge weisen einen Durchmesser von 2,0 bis 10,0 mm sowie eine Länge von meistens 1,0 - 30,0 mm auf.

Die cellulosischen Spinnfasern können nach jedem der hierfür allgemein bekannten Verfahren ersponnen werden. Nach den jeweils erforderlichen Koagulations-, Wasch- und eventuell weiteren Nachbehandlungsschritten wird der Faserstrang mittels dem Fachmann bekannter Stapelfaserschneidmaschinen auf die gewünschte Länge geschnitten und auf den erforderlichen Feuchtegehalt getrocknet. Je nach den Gegebenheiten vor Ort werden die Fasern, beispielsweise für einen Transport, auch auf geringe Feuchtegehalte getrocknet und vor dem Verpressen wieder auf den notwendigen Wert befeuchtet, beispielsweise durch Besprühen. Je nach Erfordernis wird auf die Fasern eine Gleitavivage aufgebracht.

Bevorzugt werden die cellulosischen Spinnfasern nach dem Viskose-, Modal- oder Lyocell-Verfahren hergestellt. Auch Mischungen aus mindestens zwei dieser Faserarten können gemeinsam zu Presslingen verarbeitet werden.

Um die Schädigung der Spinnfasern gering und die Wiederauflösbarkeit beim Einmischen in das Matrix-Polymer hoch zu halten, ist in den Fasern vor dem Pelletiervorgang eine Feuchte von 30 bis 80 Gew.-% Wasser einzustellen. Das Wasser wird nur zur Herstellung der Pellets verwendet. Es dient sozusagen als Weichmacher für die Fasern. Das Wasser trocknet teilweise beim Pelletiervorgang, der aufgrund der wirkenden mechanischen Kräfte und Reibung Wärme entwickelt, wieder ab. Die Pellets werden im Anschluß auf Konditionierfeuchte getrocknet.

Die Kurzschnittfasern können mit einer grob arbeitenden Dosiereinrichtung, deren Genauigkeit und Gleichmäßigkeit nicht für die Herstellung von Verbundwerkstoffen geeignet wäre, die aber gegen Verstopfungen durch die Fasern nicht empfindlich ist, in die Formgebungseinrichtung eindosiert werden. Als Formgebungseinrichtung ist beispielsweise eine Flachmatrizenpresse geeignet, wobei die Fasern, zum Beispiel mittels eines Kollergangs durch eine Matrize, d. h. eine Platte mit regelmäßig angeordneten Formgebungskanälen gepresst werden.

In einer solchen Flachmatrizenpresse werden die zu pelletierenden Fasern in den Pressenraum gegeben und bilden auf der Matrize eine Materialsicht. Durch die Rollen des Kollergangs wird die Faserschicht vorverdichtet und in die Formgebungskanäle gedrückt. In diesen Formgebungskanälen findet die Verdichtung zu den Pellets statt. Der Abstand zwischen den Rollen des Kollergangs und der Matrize sollte verstellbar sein, um eine Anpassung auf unterschiedliche Fasern sowie einen Ausgleich der Materialabnutzung zu ermöglichen. In den Formgebungskanälen werden die Fasern weiter verdichtet und zu zylindrischen Strängen geformt, die unterhalb

der Matrize austreten. Dort wird der Strang, beispielsweise durch ein rotierendes Messer auf die gewünschte Länge abgeschnitten und die so erhaltenen Pellets aus der Formgebungseinrichtung ausgetragen.

- 5 Die aus der Formgebungseinrichtung austretenden Presslinge können unmittelbar oder nach geeigneter Zwischenlagerung, Transport etc. mittels bekannter Dosiereinrichtungen für Granulate etc. in einen Schmelzextruder eindosiert und dort mit dem jeweiligen Matrixpolymer gemischt werden. Durch die in einem solchen Extruder auftretenden Scherkräfte werden die Presslinge schnell vollständig zerteilt und die Einzelfasern können dadurch sehr homogen im Matrixpolymer verteilt werden.

Ein zusätzlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass aufgrund der guten Verteilung der Einzelfasern im Matrix-Polymeren eine geringere Menge an Einzelfasern notwendig ist, um die gleichen mechanischen Eigenschaften zu erzielen.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von erfindungsgemäß hergestellten Presslingen zur Herstellung von Verbundmaterialien durch Einmischen in eine Polymerschmelze. Bevorzugt erfolgt diese Einmischung in einem entsprechend ausgerüsteten Extruder oder Knetter. Geeignete Apparate hierfür sowie geeignete Dosiereinrichtungen sind dem Fachmann bekannt. Als Dosiereinrichtungen eignen sich vor allem gravimetrisch arbeitende, für Granulate ausgelegte Geräte, beispielsweise gravimetrische Schneckendosierer.

- 25 Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels beschrieben. Die Erfindung ist jedoch ausdrücklich nicht auf dieses Beispiel beschränkt, sondern umfasst auch alle anderen Ausführungsformen, die auf dem gleichen erfinderischen Konzept beruhen.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

- 30 Lyocellfasern mit einem Titer von 2,8 dtex wurden auf die bekannte Weise ersponnen und im Faserkabel gewaschen, nachbehandelt, mit einer Standard-Textilavivage behandelt und getrocknet. Erst im getrockneten Zustand wurden diese Fasern mit einer Guillotine-Schneidmaschine auf eine Stapellänge von 5 mm geschnitten. Dadurch wurden sogenannte Stapel erhalten. Das sind Faserbündel, die an der Schnittstelle durch die Schneidmaschine so weit verpresst sind, dass sich ein gewisser Zusammenhalt der Einzelfasern ergibt. Diese Stapel ließen sich zwar deutlich schlechter dosieren als die erfindungsgemäß hergestellten Pellets, aber eine Dosierung war mit der eingesetzten Versuchsvorrichtung immerhin grundsätzlich möglich. Diese Stapel wurden daher ohne zwischengeschaltetes Verpressen bei ansonsten gleichbleibenden Versuchsbedingungen in den Schmelzextruder dosiert und Probekörper für Zugversuche hergestellt. Tabelle 1 sowie die Figuren 1 - 3 zeigen die Messergebnisse („Faser“).

- 45 Dieser Vergleichsversuch ohne Pelletierung wurde in einer Versuchsanlage durchgeführt, um einen quantitativen Vergleich hinsichtlich z. B. der Faserschädigung durch das erfindungsgemäße Verfahren machen zu können. Es muss ausdrücklich betont werden, dass diese Faserstapel für eine großtechnische Verarbeitung in der Kunststoffindustrie nicht geeignet sind, da beispielsweise die Dosierung nicht über übliche Standardschnecken erfolgt und wegen der geringen Schüttdichte der Fasern im Durchsatz stark begrenzt ist. Die Dosierung dieser Faserstapel ist gravimetrisch nicht durchführbar, so dass mit einer konstanten Dosierschneckendrehzahl und somit einer inhärenten Ungleichmäßigkeit der Dosierung gearbeitet werden muss. Diese Art der Dosierung ist daher sehr wenig praktikabel, was eine Umsetzung in der Kunststoffindustrie ausschließt.

Beispiel 2:

- 55 Wie in Beispiel 1 wurden Lyocellfasern mit einem Titer von 2,8 dtex ersponnen und Stapel mit

einer Länge von 5 mm hergestellt.

Die Stapel wurden durch Besprühen mit Wasser auf einen Wassergehalt von 50 % befeuchtet, von Hand in eine Flachmatrizenpresse des Herstellers Fa. Amandus Kahl, Hamburg eingefüllt und dort zu Presslingen geformt. Die Matrizenplatte dieser Formgebungseinrichtung wies 240 Formgebungskanäle mit einem Durchmesser von 4 mm und einem L/D-Verhältnis von 1,5:1 auf. Dementsprechend wurden Presslinge mit einem Durchmesser von 4 mm sowie einer Länge zwischen 2 mm und 6 mm erhalten.

Diese Presslinge wurden mittels einer gravimetrischen Zweischneckendosierung (Typ Process Control, Granulatschnecke $d = 20$ mm) in einen Doppelschneckenextruder (Thermo-Prism TSE24HC) eindosiert und dort bei einer Maximaltemperatur von 220 °C mit einem Durchsatz von 10 kg/h und bei einer Schneckendrehzahl von 400 U/min mit zuvor aus Granulat aufgeschmolzenem Polyamid-6 (Typ Durethan B30S von Lanxess) gemischt. Das Mengenverhältnis betrug 15 Gew.-% reine Cellulose (vorgetrocknete Cellulose, max. 2% Wassergehalt) zu 85 Gew.-% Polyamid. Aus dem erhaltenen Verbundmaterial wurden mittels Spritzguss Universalprüfkörper (ISO-3167) für Zugversuche (ISO-527) und Schlagbiegeversuche (ISO-179) hergestellt. Tabelle 1 sowie die Figuren 1 - 3 zeigen die Messergebnisse von Zug- und Schlagbiegeversuchen („Pellet“).

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich, dass die Pelletierung der Fasern keinen nennenswerten Einfluss auf die Eigenschaften der Fasern im Verbund (E-Modul, maximale Dehnung) zeigt, also insbesondere keine nennenswerte Schädigung der Fasern. Der geringe Unterschied in der Festigkeit liegt unter 2% und ist somit ebenfalls vernachlässigbar. Auffallend ist die höhere Schlagzähigkeit bei den Verbundwerkstoffen aus den Pellets, was durch die gleichmäßigere Verteilung der Fasern in dem Matrixpolymer erklärt werden kann. Zum Vergleich sind die Werte für einen Probekörper aus dem reinen PA-6 der Beispiele 1 und 2 in die Diagramme für die Zugversuche (Fig. 1 und Fig. 2) eingefügt. Im Schlagbiegeversuch bricht PA-6 nicht ungekerbt. Daher ist in diesem Diagramm (Fig. 3) kein Wert für reines PA-6 dargestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Pelletierung über die Flachmatrizenpresse die Verarbeitung erleichtert, da diese Pellets mit Standardequipment der Kunststofftechnik gut verarbeitbar sind, wodurch auch eine Prozessoptimierung hinsichtlich Wirtschaftlichkeit (maximaler Durchsatz) und Produktqualität ermöglicht wird.

Tabelle 1

Cellulose	PA6	E / MPa	σ_{Max} / MPa	ϵ / %	a_{Cue} / kJ/m ²
15wt% Faser	85wt%	3322	63,54	4,56	28,29
15wt% Pellet	85wt%	3368	62,53	4,74	33,63
0wt%	100wt%	2357	60,29	16,9	-

Patentansprüche:

1. Pressling aus cellulosischen Spinnfasern, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Spinnfasern einen Titer im Bereich 0,1 bis 15,0 dtex und eine Schnittlänge im Bereich 0,5 bis 15,0 mm aufweisen und der Pressling einen Durchmesser von 2,0 bis 10,0 mm aufweist.
2. Pressling gemäß Anspruch 1, in dem die Spinnfasern eine Gleitavivage enthalten.

3. Pressling gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Spinnfasern Lyocell-, Viskose- oder Modalfasern oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Faserarten sind.
- 5 4. Verfahren zur Herstellung von Presslingen aus cellulosischen Spinnfasern, *dadurch gekennzeichnet*, dass cellulosische Spinnfasern mit einem Titer im Bereich 0,1 bis 15,0 dtex und einer Schnittlänge im Bereich 0,5 bis 15,0 mm in einer Formgebungseinrichtung durch Formgebungskanäle gepresst werden.
- 10 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei das L/D-Verhältnis der Formgebungskanäle zwischen 1:1 und 3:1 beträgt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Formgebungseinrichtung eine Flachmatrizenpresse ist.
- 15 7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei die Spinnfasern vor dem Verpressen auf eine Feuchte von 30 bis 80 Gew.-% Wasser gebracht werden.
8. Verwendung von Presslingen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Verbundmaterialien durch Einmischen in eine Polymerschmelze.
- 20 9. Verwendung gemäß Anspruch 8, wobei die Einmischung in einem Extruder erfolgt.
10. Verwendung gemäß Anspruch 8, wobei die Einmischung in einem Knetter erfolgt.

25

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

30

35

40

45

50

55



Fig. 1:

Zugversuch

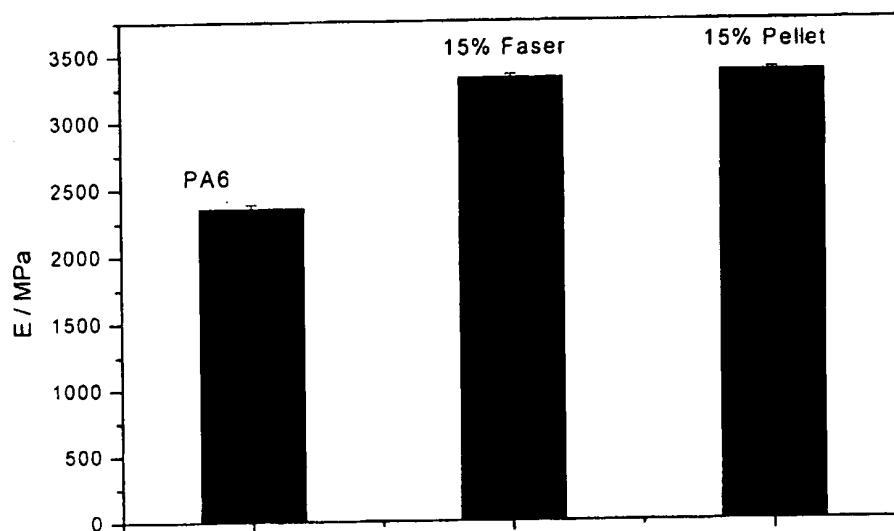


Fig. 2:

Zugversuch

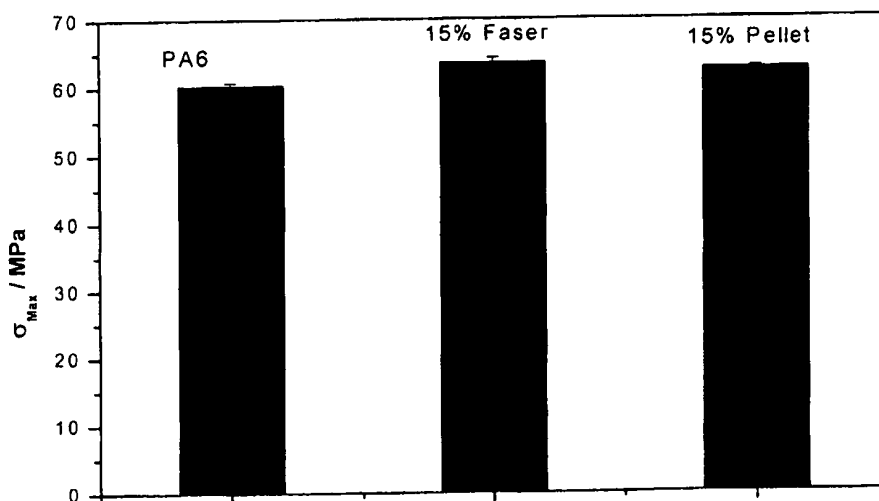




Fig. 3:

Schlagbiegeversuch

