

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
28. August 2014 (28.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/128128 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
D01D 5/06 (2006.01) *D01D 13/02* (2006.01)
D01F 2/00 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/053151
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
18. Februar 2014 (18.02.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2013 002 833.7
19. Februar 2013 (19.02.2013) DE
- (71) **Anmelder:** DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL-
UND FASERFORSCHUNG DENKENDORF [DE/DE];
Körschtalstraße 26, 73770 Denkendorf (DE).
- (72) **Erfinder:** INGILDEEV, Denis; Im Hofstätt 10, 70736
Fellbach (DE). HERMANNUTZ, Frank; August-Lämmle-
Weg 18/5, 71229 Leonberg (DE).
- (74) **Anwalt:** HAGEMANN, Heinrich; Meissner, Bolte &
Partner GbR, Widenmayerstrasse 47-50, 80538 München
(DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** REGENERATED CELLULOSE FIBRES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung :** CELLULOSEREGENERATFASERN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to regenerated cellulose fibres in the form of non-fibrillating cellulose filaments, in particular of a titre of 0.5 to 10.0 dtex, with a wet fibrillation value of 1 or 2, a loss of tensile strength in the wet state of less than 40%, in particular less than 30% relative to tensile strength in the dry state, each measured according to DIN 53816. The invention further relates to a method for producing regenerated cellulose fibres, in particular of the aforescribed kind, wherein cellulose is dissolved in a direct solvent in order to produce a spinning dope, and the spinning dope is wet-spun or dry-wet spun in a precipitation bath, wherein the precipitation bath contains a non-solvent of the cellulose and a carbohydrate, which is soluble in the non-solvent, whereby coagulation is retarded. The thus described regenerated cellulose fibres obtainable from this method lend themselves to multifarious uses, such as in textiles fabrics and for producing carbon fibres.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Cellulosegeneratfasern in Form von nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamenten, insbesondere eines Titers von 0,5 bis 10,0 dtex, mit einer Nassfibrillationsnote von 1 oder 2, einem Verlust der Zugfestigkeit im nassen Zustand gegenüber der im trockenen Zustand, jeweils gemessen nach DIN 53816, von weniger als 40%, insbesondere weniger als 30%. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosegeneratfasern, insbesondere der vorstehend beschriebenen, wobei Cellulose in einem Direktlösungsmittel zur Herstellung einer Spinnlösung gelöst wird und diese Spinnlösung in einem Fällbad nass- oder trocken-nass-versponnen wird, wobei das Fällbad einen Nichtlöser der Cellulose sowie ein im Nichtlöser lösliches Kohlenhydrat enthält und hierdurch die Koagulation verzögert wird. Die beschriebenen und nach diesem Verfahren erhältlichen Cellulosegeneratfasern lassen sich vielfältigen Verwendungen zuführen, so in textilen Gebilden und zur Herstellung von Carbonfasern.



WO 2014/128128 A1

10

Celluloseregeneratfasern, deren Herstellung und Verwendung

15

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Celluloseregeneratfasern, ein Verfahren zu deren Herstellung mittels Nass- oder Trocken-Nass-Spinnen sowie deren Verwendung zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern sowie von textilen Gebilden.

Als Alternativen zum Viskoseverfahren wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Verfahren beschrieben, bei denen Cellulose ohne Bildung eines Derivats in einem organischen Lösungsmittel, einer Kombination eines organischen Lösungsmittels mit einem anorganischen Salz oder in wässrigen Salzlösungen gelöst wird. Cellulosefasern, die aus solchen Lösungen hergestellt werden, erhielten von der BISFA (The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres) den Gattungsnamen Lyocell. Als Lyocell wird von der BISFA eine Cellulosefaser definiert, die durch ein Spinnverfahren aus einem organischen Lösungsmittel erhalten wird. Unter einem "*organischen Lösungsmittel*" wird von der BISFA ein Gemisch aus einer organischen Chemikalie und Wasser verstanden.

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Fasern ist ihre ausgeprägte Neigung, im nassen Zustand zu fibrillieren. Die Fibrillierneigung ist die örtlich begrenzte Abspaltung der fibrillären Elemente an der Faseroberfläche im nassen Zustand, die

in der Morphologie der Cellulosefasern begründet liegt. Dies ist zum einen ein gewünschter Effekt; denn dadurch lassen sich neuartige Griff- und Optikeffekte erzielen, andererseits birgt die Fibrillation auch Nachteile, wie z.B. die allgemeine Vergrauung bei der Haushaltswäsche durch Voranschreiten der Fibrillation. Als Ursache für die Fibrillierung wird angenommen, dass durch die Anwendung der hohen Reckung und der daraus resultierenden hohen Orientierung der Polymerketten im Spinnprozess die Faser aus in Faserrichtung angeordneten Fibrillen besteht, zwischen denen nur in geringem Ausmaß eine Quervernetzung vorhanden ist. Der hohe Reckungsgrad, definiert durch den Geschwindigkeitsunterschied zwischen der Ausspritz- und Abzugsgeschwindigkeit der Filamente, ist notwendig um die benötigten Endfilamentfeinheitstiter zu erreichen.

Das direkte Spinnen von Celluloseregeneratfasern mit den für textile Anwendungen geeigneten textilmechanischen Eigenschaften mittels *Nass-Spinnverfahren* erfordert eine homogene Reckung der Filamente im Spinnbad. Verfahrenstechnische Lösungen für die Reckung der aus ionischen Flüssigkeiten gesponnenen Fadenbündel im Spinnprozess sind bislang nicht vorhanden.

Bei dem Nass-Spinnverfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern aus ionischen Flüssigkeiten werden die aus den Spindüsenöffnungen austretenden Celluloselösung in ein Bad gepresst, in dem Nichtlöser wie z.B. Wasser enthalten sind, durch das Cellulose ausgefällt wird. Das Lösungsmittel mischt sich dabei mit dem Nichtlöser. Der Nichtlöser oder die Nichtlöser/ionische Flüssigkeitsmischungen können allein nicht als Spinnbad verwendet werden, weil dann aufgrund des starken ionischen Charakters der ionischen Flüssigkeiten die Fadenbildung zu schnell in dem Fadenbündel verläuft, dass aus der Düse austritt. Solche Fäden sind stark gequollen und weisen schlechte textil mechanische Eigenschaften auf. Dieser Nachteil lässt sich durch den Einsatz von Mischungen wie z.B. Wasser mit ionischen Flüssigkeiten bzw. Alkohol und Alkoholemischungen mit ionischen Flüssigkeiten nicht ausreichend beseitigen. Damit die Fasern gute mechanische Eigenschaften bekommen, muss ihre Struktur möglichst gleichmäßig und angemessen geordnet sein.

Für die Gleichmäßigkeit der Faserstruktur sind zwei Faktoren ausschlaggebend: die Größe, Dichte und Einheitlichkeit der übermolekularen Struktur sowie der Orientierung der Polymerketten in der Richtung der Faserachse. Die übermolekulare Struktur ist von den Spinnbedingungen, von der Zellstoffprovenienz, des Lösungsmittelsystems und von der Cellulosekonzentration in der Spinnlösung abhängig. Darüber hinaus werden die Gesamtorientierung der Polymerketten und die übermolekulare Struktur durch die Spinn- und Nachbehandlungsbedingungen bestimmt. Um Fasern mit den für textile Anwendungen geeigneten Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, die Filamente während ihrer Herstellung zu recken. Die Reckung wird zwischen dem Spinnbad und der Aufnahmevorrichtung durchgeführt. Durch die Reckung werden die Makromoleküle in Richtung der Faserachse geordnet, was zu einer Verbesserung der mechanischen Fasereigenschaften führt. Die Orientierung der Makromoleküle ist unter der Einwirkung der Zugkräfte, die beim Recken angelegt werden, nur dann möglich, wenn sich der Faden noch in einem gewissen plastischen Zustand befindet, d.h. wenn die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen noch klein ist. Die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen bzw. ihren Aggregaten nimmt während der Koagulation ständig zu. Dadurch werden die Fäden immer weniger plastisch, bis die Kräfte, die bei der Reckung üblicherweise angelegt werden, für die Orientierung nicht mehr ausreichen. Deshalb müssen die Spinnbedingungen und die Zusammensetzung des Spinnbades so gewählt werden, dass sich sogar die Außenschichten des Filaments noch im plastischen Zustand befinden, wenn es das Spinnbad im Fadenbündel verlässt. Nur dann lassen sich die Makromolekülaggregate beim Recken noch angemessen orientieren. Dieser Forderung wird entsprochen, wenn die Diffusion des Nichtlösers aus dem Koagulationsbad in die Filamente während der Koagulation verlangsamt bzw. ganz unterbunden wird. Die vollständige Koagulation erfolgt erst dann, wenn sich der Faden bereits auf der Haspel bzw. auf der Spule befindet.

30

Die gleichmäßige Fadenbildung und somit auch die Herstellung von Fasern mit bestmöglichen Eigenschaften ist nur dann zu erreichen, wenn Cellulose über den

gesamten Fadenquerschnitt mit gleicher möglichst geringer Geschwindigkeit koagulierte wird. Dadurch erzielt man die größte Gleichmäßigkeit der Orientierung der Makromolekülaggregate und der Anordnung der Kristallite im Faden. Bei der direkten Herstellung von Celluloseregeneratfasern aus ionischen Lösungsmittelsystemen, wie ionische Flüssigkeiten bzw. NMMO-Hydrat, werden solche Bedingungen allerdings nicht eingestellt. Aufgrund der raschen Phaseninversion im Fällbad sind die gebildeten Einzelfilamente beim Recken nicht plastisch und können nicht mehr nachverstreckt werden.

Als Folge davon ist, dass die Struktur der Cellulosefasern, die unter Verwendung von Spinnbädern üblicher Zusammensetzung erhalten werden, wenig orientiert und uneinheitlich ist. Die Makromolekülaggregate sind in solchen Fasern wenig orientiert und undichter gepackt als es notwendig ist. Die Faserstruktur ist in der Regel umso einheitlicher, je weniger gequollen die Filamente beim Austritt aus dem Spinnbad sind. Im Wesentlichen hängt der Quellungsgrad der Fasern wie auch die Dicke der Mantelschicht von zwei Faktoren ab: der Zusammensetzung des Spinnbades und der Spinnlösung sowie von der Temperatur des Spinnbades und der Spinnlösung. Am stärksten wird der Koagulations- bzw. Regenerationsprozess bzw. Phaseninversionsprozess durch die Temperatur und die Zusammensetzung des Spinnbades beeinflusst.

Die Verwendung der nach dem Trocken-Nass-Spinnverfahren gemäß dem Stand der Technik hergestellten Celluloseregeneratfasern wird durch die ausgeprägte Fibrillierneigung im nassen Zustand stark eingeschränkt. Die Fibrillation steigt mit zunehmender Reckung der Filamente im Luftspalt und liegt in der Morphologie der cellulosischen Faser begründet. Es wird angenommen, dass die Cellulosefaser aus in Faserrichtung angeordneten fibrillären Elementen besteht, zwischen denen nur in geringem Ausmaß eine Quervernetzung vorhanden ist. Dabei sind insbesondere folgende eigenschaftsrelevanten Faktoren und Strukturparameter zu nennen: Grad der Orientierung der Bauelemente der Faser in Bezug auf die Faserachse (Orientierung der Polymerketten), die räumliche Anordnung und Größe der die Faser aufbauenden Cellulosemoleküle innerhalb der morphologischen

Bauelemente (Kristallitdimensionen, Kristallitorientierung), morphologische Faserstruktur (Rasterelektronenmikroskopie) und textilphysikalische Eigenschaften (Zugprüfung, Fibrillierneigungstest).

- 5 Im Ergebnis hat es sich gezeigt, dass der Stand der Technik noch keinen zufriedenstellenden Vorschlag macht, wie vorteilhafte Celluloseregeneratfasern aus direkten Lösungsmittelsystemen mit der wünschenswerten Nassfibrillationsnote erhalten werden können.
- 10 Ausgehend von dem vorstehend bezeichneten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Celluloseregeneratfasern in Form von Cellulose-Filamenten vorzuschlagen, die für textile Anwendungen geeignete Fasereigenschaften aufweisen und zudem weitgehend nicht-fibrillierend sind. Hierzu soll die Erfindung ein geeignetes *direktes* Herstellungsverfahren vorschlagen, insbesondere für Celluloseregeneratfasern im etablierten Feinheitsbereich, so auch für Mikro- und Supermikrofilamente, wobei im Vergleich zu den aktuellen Technologien eine große Variationsbreite in der Verfahrensführung und damit die Möglichkeit bestehen soll, die textilphysikalischen Fasereigenschaften in einem großen Parameterbereich zu variieren. Darüber hinaus soll es die Erfindung ermöglichen, nicht nur
- 15 zufriedienstehend nicht-fibrillierende Cellulose-Filamente bereitzustellen, sondern auch solche, bei denen der Verlust der Zugfestigkeit in nassem Zustand gegenüber der in trockenem Zustand verbessert ist.
- 20

Erfindungsgemäß wird die obige Aufgabe gelöst durch Celluloseregeneratfasern in Form von nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamenten, insbesondere eines Titers von

25 0,5 bis 10,0 dtex, mit einer Nassfibrillationsnote von weniger oder gleich 2, einem Verlust der Zugfestigkeit im nassen Zustand gegenüber der im trockenen Zustand, jeweils gemessen nach DIN 53816, von weniger als 40%, insbesondere weniger als 30%.

30

Gegenstand der Erfindung ist des Weiteren auch ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern, insbesondere von erfindungsgemäßen Cellulosere-

generatfasern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Cellulose in einem Direktlösungsmittel zur Herstellung einer Spinnlösung gelöst wird und diese Spinnlösung in einem Fällbad nass- oder trocken-nass-versponnen wird, wobei das Fällbad einen Nichtlöser der Cellulose sowie ein im Nichtlöser lösliches Kohlenhydrat enthält und hierdurch die Koagulation verzögert wird.

Wenn im Rahmen der Erfindung von "*nicht-fibrillierend*" gesprochen wird, dann ist das so zu verstehen, dass in Verbindung mit der Einwirkung von Feuchtigkeit eine Scheuerbeanspruchung für die Strukturelemente der Faser wirksam wird und die Faser keine bzw. nur geringe Abspaltung der Fibrillen an der Faseroberfläche aufweist, wobei insbesondere eine Nassfibrillationsnote von weniger oder gleich 2, insbesondere 1, eingehalten werden sollte. Die erfindungsgemäßen Cellulose-regeneratfasern werden also in diesem Sinne als "*nicht-fibrillierend*" bezeichnet. Dies bedarf der weitergehenden Erläuterung: Nach dem NMMO-Verfahren hergestellten Lycocellfasern besitzen einen runden bis ovalen Faserquerschnitt und weisen im Gegensatz zu den Viskose- und Modalfasern eine ausgeprägte fibrillare Struktur auf, die weitgehend homogen über den Faserquerschnitt ist. Es liegen Makrofibrillen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 1,0 μm vor, die relevant für die auffällige und in der Technik meist störende Nassfibrillation und das Pilling sind. Eine Einstufung der Fibrillation kann anhand eines nachfolgend beschriebenen Fibrilliertests durchgeführt werden:

Es werden aus dem Probenmaterial 8 Filamente separiert. Die Fasern werden gerade auf einen Objektträger gelegt und an den Enden mit Doppelklebeband fixiert. Der Zuschnitt der Fasern auf 2 cm Länge erfolgt mittels Skalpell auf dem Objektträger. Die 8 Fasern werden mit 4 ml demineralisiertem Wasser in ein zylindrisches 20 ml-Glasgefäß (Höhe 50 mm, Durchmesser 30 mm) gefüllt. Die Probengläser werden in einen geeigneten Schüttelthermostaten (z.B. der Firma B. Braun) gespannt und 9 Stunden bei 160 U/min geschüttelt. Anschließend werden die Fasern auf einen Objektträger überführt, in vollentsalztes (VE-) Wasser eingebettet und mit einem Deckglas versehen. Die Auswertung erfolgt mit einem Durchlichtmikroskop (z.B. Zeiss Axioplan). Es erfolgt eine 20-fache Objektivver-

größerung ohne Zwischenvergrößerung. Die Aufnahmen erfolgen im Phasenkontrast, so dass die abstehenden Fibrillen deutlich sichtbar dargestellt werden können. Entlang der Fasermittte wird eine Strecke von 580 µm abgemessen. Die Zählung der Einzelfasern erfolgt nur innerhalb dieser Messstrecke. Es sind diejenigen
5 Fibrillen zu zählen, die bei dieser Vergrößerung deutlich sichtbar sind. Der Messvorgang wird pro Probe an 4 Bildern durchgenommen, die jeweils von einer anderen Faser stammen.

Fibrillations-Bewertung: 0 bis 5 gezählte Fibrillen = Note 1; 6 bis 10 gezählte Fibrillen = Note 2; 11 bis 15 gezählte Fibrillen = Note 3; 16 bis 20 gezählte Fibrillen = Note 4; 21 bis 25 gezählte Fibrillen = Note 5.

Gemäß den von K. Bredereck und F. Hermanutz in Rev. Prog. Color. 35 (2005), 59 zitierten Nassfibrillationsnoten weisen nach dem NMMO-Verfahren hergestellte
15 Cellulosefasern eine Note von 4 oder 5 auf, während Normalviskose und Modal eine Note von 1 aufweisen und damit als nichtfibrillierend einzustufen sind. Die starke Nassfibrillation der aus NMMO gewonnenen Faser stellt einen gravierenden Nachteil in Textilveredlungsprozessen dar, wie z.B. in der Färbung, und erzwingt veränderte Arbeitsprozesse und maschinentechnische Zusatzmaßnahmen in der
20 Verarbeitung. Die Herstellung fibrillationsfreier Cellulosefasern, die nach dem NMMO-Verfahren erhalten werden, ist aufgrund der Besonderheiten des Spinnprozesses (Spinnen über einen Luftspalt) nicht möglich, sondern nur durch eine spezielle Fasernachbehandlung zu erreichen.

25 Zur Vermeidung der Fibrillierneigung von aus NMMO-Lösung gesponnenen sogenannten Lyocellfasern werden in der Fasernachbehandlung nach dem Stand der Technik die Celluloseketten vernetzende, reaktive Substanzen zugefügt. Eine Reduzierung der Fibrillation lässt sich demnach durch chemische Vernetzung bei der Nachbehandlung niemals getrockneter Fasern erreichen und hat zu den modifizierten Lyocellfasertypen Lenzing Lyocell LF (C. Rohrer, P. Retzel und H. Firgo in
30 Manmade Fiber Yearbook (Chem. Fibers Intern.) 2001, 8 (2001) 26 und Tencel A100 (P. Alwin and J. Taylor in Melliand Textilber., 82 (2001) 196) geführt. Durch

Einführung der Vernetzungsbrücken kommt es beim ersten Trocknen zu einer deutlich geringeren irreversiblen Verhornung wie bei den Standard-Lyocellfasern. Probleme bei diesen fibrillations-armen direktgesponnenen Cellulosefasern bereitet indessen die Tatsache, dass die zur Vernetzung eingesetzten Substanzen einige der in Folgeprozessen herrschenden Bedingungen nur eingeschränkt überste-
5 hen. So ist es zum Beispiel im Falle des als Vernetzer eingesetzten Dichlorchlormonohydroxytriazins bekannt, dass fast die Hälfte des Vernetzers im Zuge einer technisch üblichen Wasserstoffperoxidbleiche abgespalten wird, so dass wieder eine verstärkte Fibrillierung der Faser erhalten wird. Von großem Vorteil wäre es
10 demnach, wenn der Industrie direktgesponnene, nichtfibrillierende Cellulosefasern zur Verfügung gestellt werden könnten (sh. DE 10 2006 035 830 A1, Abschnitt E [0110] bis [0112]).

Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern vorteil-
15 hafterweise dadurch aus, dass deren Wasserrückhaltevermögen (nach DIN 53184) zwischen 60 bis 150%, insbesondere zwischen 70 bis 120%, liegt. Die Bedeutung dieses vorteilhaften Wasserrückhaltevermögens liegt darin, dass es in einem engen Zusammenhang mit den amorphen Anteilen und dem Hohlräumssystem zwischen den kristallinen Bereichen steht. Dieses Porensystem hat einen entschei-
20 denden Einfluss auf die Sorptionseigenschaften der Fasern und spielt beispielsweise bei Färbeprozessen eine wichtige Rolle.

Die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern, vorstehend in ihrer Allgemeinheit entsprechend dem Anspruch 1 dargestellt, zeichnen sich vorteilhaft dadurch
25 aus, wenn die nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamente einen Titer von 0,8 bis 3,5 dtex aufweisen. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn die Nassfibrillationsnote weniger oder gleich 2 ist. Ferner werden besondere Vorteile dann erzielt, wenn der Verlust der angesprochenen Zugfestigkeit im nassen Zustand gegenüber der im trockenen Zustand weniger als 25% beträgt, insbesondere weniger als 20%. Dar-
30 über hinaus ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern ein Wasserrückhaltevermögen (nach DIN 53184) zwischen 60 und 150%, insbesondere zwischen 20 und 120%, aufweisen.

Darüber hinaus wird eine Optimierung der erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern dadurch erreicht, dass sie runde Fasern darstellen, bei denen die Rundheit als Längen/Breiten (L/B)-Verhältnis 0,6 bis 1,0, insbesondere 0,7 bis 0,9 beträgt, wobei der Bereich von 0,9 bis 1,0 besonders bevorzugt ist und der ganz besonders angestrebte Wert etwa 1,0 beträgt. Cellulosefasern mit perfekter Rundheit zeigen einen hohen Glanz, der seidenähnlich ist. Es können sehr hochwertige Garne für den textilen Einsatz hergestellt werden, da diese Rundheit zu einem besonderen Garnschluß bei der Sekundärspinnerei zu Garnen führt. Damit können hochgedrehte Zwirne hergestellt werden. Bei Sorptionsmaterialien führt diese exakte Rundheit der Fasern zu einer hohen Kapillarwirkung. Beim Einsatz als Präkursor für Carbonfasern führt die exakte Rundheit zu besonders homogener Carbonisierung, wodurch besonders gute Carbonfaser hergestellt werden können.

15

Grundsätzlich ermöglicht es die Erfindung auch, von dem runden Querschnitt abzuweichen: Die Düsen bestehen im Falle des Nass-Spinnens aus kleinen Hütchen aus Edelmetalllegierungen von Gold, Platin, Iridium, Rhodium in bestimmten Verhältnissen. Von wesentlicher Bedeutung für das Spinnen sind der Durchmesser der Spinnöffnungen, ihre Form sowie die Form des Lochkanals. Die Öffnungen der meisten Düsen haben einen runden Querschnitt. Daneben setzt man für die Herstellung von Profilfasern, Spinn Düsen mit "Y", kreuz-, dreiecks-, sternförmig oder sonstwie gestalteten Spinnöffnungen. Die Profilfasern haben je nach Querschnittsform bestimmte Eigenschaften. So glänzen Fasern mit ebenen Seitenflächen stärker als runde, haben Y- und sternförmige Fasern besonders hohe Oberfläche pro Feinheitstiter und hohle Fasern erhöhen die Wärmedämmung. - Aufgrund der besondere Koagulationsbedingungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingehalten werden und die nachfolgend ausführlich beschrieben werden, ist es nun möglich, auch profilierte Fasern, wie etwa mit Y-Querschnitt, herzustellen. Diese waren bisher aufgrund einer raschen Diffusion des Nichtlösers ins Faserinnere beim Eintritt des Spinnfadens ins Koagulationsbad und der daraus resultierenden starken Quellung der Filamente nicht zugänglich.

30

Besonders vorteilhafte Celluloseregeneratfasern, die der Erfindung zuzuordnen sind und in vorteilhafter Weise nach dem nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, demzufolge auf Cellulosebasis beruhen, sind
5 dadurch gekennzeichnet, dass sie (a) eine Zugfestigkeit (nach DIN 53816) von 15 bis 80 cN/tex, insbesondere von 20 bis 60 cN/tex, (b) eine Bruchdehnung (nach DIN 53816) von 2 bis 30%, insbesondere von 5 bis 25%, (c) ein E-Modul (gemessen nach BISFA bei einer Dehnung von 0,2 bis 4 %) von 500 bis 2500 cN/tex, insbesondere von 700 bis 2000 cN/tex, (eine andere entsprechende Angabe ist
10 ein E-Modul gemessen nach BISFA bei 5% Dehnung von 1 bis 20 cN/tex, insbesondere von 2 bis 15 cN/tex), und/oder (d) eine Dichte von 1,48 bis 1,54 g/cm³, insbesondere von 1,50 bis 1,52 g/cm³, aufweisen.

Wie nachfolgend ausgeführt, werden die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern durch gezielte Steuerung des Koagulationsverhaltens der Fäden im Fällbad
15 erhalten, die es demzufolge ermöglicht, dass die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern mit besonders vorteilhaften Eigenschaften herstellbar sind. Dies erschließt u.a. vorteilhafte Verwendungen insbesondere in Form von Textilien, wie Fäden, Garnen und dergleichen, sowie textilen Flächengebilden, insbesondere
20 Geweben, Gewirken, Gestricken, Gelegen, Vliesstoffen und Watten. Darüber hinaus sind jedoch die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern als Carbonfaser-Precursor zur Herstellung von Carbonfasern durch Carbonisierung, gegebenenfalls mit anschließender Graphitisierung, geeignet.

25 Gegenstand der Erfindung ist auch das bereits vorstehend bezeichnete erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von vorteilhaften Celluloseregeneratfasern, insbesondere der erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern, wonach die im Fällbad entstandenen Filamente in der nachfolgend noch geschilderten Weise vorzugsweise gereckt werden, gegebenenfalls mit anschließendem Waschen.

30

Ein wesentlicher Gedanke des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Einbezug eines löslichen Kohlenhydrats in das Fällbad, dies in Vermischung mit unter ande-

rem dem Nichtlöser. Somit kann man wirksam die Quellung frisch gesponnener Fäden dadurch herabsetzen, indem man dem Fällbad Kohlenhydrate, insbesondere Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Oligo- und/oder Polysaccharide, sowohl verzweigt als auch geradkettig, heranzieht, wobei auch Isomere in Betracht kommen können.

5

Der Begriff Kohlenhydrate stellt eine Sammelbezeichnung für die als Naturstoffe sehr verbreiteten Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) und Polyhydroxyketone (Ketosenen) sowie höhermolekulare Verbindungen dar, die sich durch Hydrolyse in solche Verbindungen überführen lassen. Die makromolekularen Kohlenhydrate sind Polysaccharide. Häufig werden die Mono- und Oligosaccharide auch als „Zucker“ zusammengefasst und den Polysacchariden gegenübergestellt.

10

Als besonders bevorzugte Kohlenhydrate, die unter die vorstehenden Begriffe fallen, sind wie folgt zu bezeichnen:

15

Monosaccharide: Zunächst bedeutsam sind hier die Pentosen und die Hexosen. Zu den wichtigsten Pentosen zählen die L(+)-Arabinose, D(-)-Arabinose, D(+)-Xylose sowie die D(-)-Ribose zu den wichtigen Hexosen D(+)-Glucose, D(+)-Mannose, D(+)-Galactose, D(-)-Fructose sowie die L(-)-Sorbitose. Geeignet wären auch Derivate hiervon, wie Desoxyzucker in Form der 2-Desoxy-D-Ribose und der L(+)-Rhamnose sowie Aminozucker, wie insbesondere das D-Glucosamin und D-Galactosamin. Disaccharide: Hierzu zählen insbesondere die Saccharose, die Trehalose, der Milchzucker (Laktose), der Maltzucker (Maltose), die Derivate, wie insbesondere die Cellobiose, Dentiobiose und Meleobiose, Rutinose. Trisaccharide: Hier ist als vorteilhaft zu erwähnen die Raffinose. Tetrasaccharide und Oligosaccharide können ebenfalls eingesetzt werden, sind aber aufgrund der schlechten Löslichkeit im Wasser weniger geeignet. Polysaccharide: Zu den wichtigsten Polysacchariden zählen Stärke pflanzlicher und tierischer Herkunft, wie Glycogen. Bei der Stärke ist auszuführen, dass diese, um die erforderliche Lösung in dem Fällbad zu erreichen, in diesem gelöst werden muss, was beispielsweise für die Medien Wasser und/oder Alkohol, gegebenenfalls ausreichend erhitzt, gilt.

20
25
30

Anzuführen wären hier als unter gezielten Bedingungen einsetzbare Kohlenhydrate bzw. ihre Derivate Inulin, Chitin, Chitosan und/oder Hemicellulosen.

Das Mischungsverhältnis von Nichtlösern der Cellulose zu den Kohlenhydraten ist nicht kritisch. Es wird jedoch bevorzugt, dass, bezogen auf die Mischung von Nichtlösern der Cellulose und Kohlenhydraten, die Kohlenhydrate in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 40 bis 70 vorliegen. Es ist anzumerken, dass die angegebenen Mengen insbesondere für Saccharose gelten. Eine optimale Anpassung kann rein fachmännisch auch für andere Kohlenhydrate bzw. Cellulosekonzentrationen vorgenommen werden. In jedem Fall ist es anzustreben, dass eine "weiche Fällung" bzw. langsame Diffusion erreicht wird, d.h. eine möglichst hohe Konzentration von z.B. Saccharose im Fällbad vorliegt. Hierbei hat die chemische Struktur und die Temperatur im Fällbad eine Auswirkung.

15

Eine Optimierung der Verfahrensbedingungen lässt sich auch durch die Temperatursteuerung des Fällbads erreichen. Dabei ist es zweckmäßig, dass die Temperatur des Fällbads auf 10 bis 100°C, dies insbesondere mit Wasser als Nichtlöser, eingestellt wird. Die optimale Temperatur lässt sich in Abhängigkeit von den herangezogenen Substanzen fachmännisch ermitteln. Hiermit wurde auch der bevorzugte Nichtlöser im Fällbad mit Wasser angesprochen. Allgemein ist es bevorzugt, dass als Nichtlöser im Fällbad protische Lösungsmittel, insbesondere Wasser und/oder Alkohole, sowie Mischungen hiervon herangezogen werden. Unter den Alkoholen gelten Methanol, Ethanol und/oder Isopropanol als besonders bevorzugt.

25

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Fällbad ausgefällten koagulierten Filamente werden vorzugsweise gereckt, wobei sich ein Waschen anschließen kann. Es gibt hier verschiedene Möglichkeiten, das Recken durchzuführen. Zunächst kann das Recken direkt im Fällbad erfolgen, indem die Filamente schneller abgezogen als eingeleitet werden. Die Temperatur im Fällbad zum optimalen Recken hängt von verschiedenen Bedingungen ab. Diese lassen sich rein fachmänn-

30

nisch ermitteln, dies in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Fällbads Kohlenhydrat/Nichtlöser/

Direktlösungsmittel, beispielsweise ionische Flüssigkeiten.

- 5 Dem oben beschriebenen Recken kann sich, wie bereits erwähnt, ein Waschen anschließen. Dies ermöglicht die Rückgewinnung der wertvollen Lösungsmittel, wie insbesondere der ionischen Flüssigkeiten, aber auch der eingesetzten Kohlenhydrate, wie Zucker. Nach dem Recken bzw. Waschen können die erhaltenen Filamente getrocknet werden.

10

- Es ist auch möglich, das Recken in einer nachgeschalteten Reckstrecke vorzunehmen, so beispielsweise in einem Heizkanal oder in einem Reckbad. Vorteilhaft ist das Recken der koagulierten, d.h. gequollenen Filamente bei einer Temperatur zwischen 40°C und 220°C, insbesondere zwischen 80°C und 180°C, insbesondere in einem Heizkanal, der übliche Ausgestaltungen haben kann. Dabei kann das Recken ein- oder mehrstufig erfolgen. Das Recken kann bis zu 200%, insbesondere bis zu 100% und ganz besonders bevorzugt bis zu 50% erfolgen. Der Bereich von 20 bis 80% gilt als besonders bevorzugt. Bezüglich des Reckungsgrads sei auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

20

Auf jeden Fall ist es vorteilhaft, wenn das Recken dann erfolgt, wenn die Filamente noch mit einem Kohlenhydrat, insbesondere einem Zucker, getränkt sind und sich noch im gequollenen bzw. nicht ausgewaschenen Zustand befinden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern, insbesondere in Form von Mikro- oder Supermikrofilamenten, lassen sich insbesondere nach dem direkten Nass- oder Trocken-Nass-Spinnen herstellen, wobei zweckmäßigerweise folgende Schritte einbezogen werden: (a) Auflösen der Cellulose in einem Lösungsmittel zur Herstellung einer Spinnlösung und (b) direktes Nass-, oder Trocken-Nass-Spinnen der Spinnlösung unter Verwendung einer Spinndüse und die Spinnlösung in einem Fällbad bzw. Koagulationsbad zu nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamenten ausgefällt wird.

30

Hier sei angemerkt, dass die Begriffe "*Fällbad*", "*Koagulationsbad*" und "*Spinnbad*" begrifflich gleichzusetzen sind.

5 Bei der Auswahl der jeweiligen Ausgangs-Cellulose unterliegt die vorliegende Erfindung keinen wesentlichen Beschränkungen. Sie liegt vorzugsweise als faserige Cellulose, insbesondere Holzpulpe, Linters, Papier, und/oder in Form anderer Naturcellulosefasern vor. Unter den Naturcellulosefasern können als vorteilhaft Haft-, Kokos-, Jute-, Bambus- und/oder Sisal-Fasern herausgestellt werden. In
10 Einzelfällen kann es vorteilhaft sein, wenn die Cellulose teilweise derivatisiert ist. Bevorzugt ist es, wenn die Derivate als Ester oder Ether vorliegen. Die nachfolgenden Betrachtungen, die im Wesentlichen auf "*Cellulose*" abstellen, sind, sofern nicht anders zu verstehen, auch bei derivatisierter Cellulose anzuwenden. Bei den Estern kann es sich beispielsweise handeln um, phosphorsäure- und/oder stickstoffhaltige Ester, wie Cellulosecarbammat bzw. -allophonat, Cellulosecarboxylate,
15 wie Celluloseacetat, Cellulosepropionat und Cellulosebutyrat, und bei den Ethern um Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Hydroxypropylcellulose oder z.B. um Cellulose-2,5-Acetat. Demzufolge kommen erfindungsgemäß auch Cellulose-Derivate in Frage.

20

Wird nachfolgend von „Cellulose“ gesprochen, dann soll dieser Begriff allgemein verstanden werden und auch Cellulose-Derivate umfassen. Demzufolge sind nach dem Sinn der Erfindung unter "*Celluloseregeneratfasern*" auch solche zu verstehen, die diesem allgemein gefassten Begriff „Cellulose“ folgen. Cellulosederivate
25 sind daher für die erfindungsgemäß angestrebten Zwecke ebenfalls geeignet.

Von besonderem Wert für die Regenerierung von Cellulose anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, wenn diese einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 200 bis 3500, insbesondere von 300 bis 1500 aufweist. Durch die
30 Verarbeitung höher-molekularer Cellulose (DP > 800) werden verbesserte vorteilhafte Produkteigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit, Elastizitäts-Modul und Steifigkeit erreicht.

Das Mischen des Cellulose-Ausgangsmaterials in dem jeweiligen Lösungsmittel erfolgt vorzugsweise unter Einwirkung hoher Scherkräfte, insbesondere anhand eines Extruders. Hierbei hat sich ein Doppelschneckenextruder als besonders vorteilhaft erwiesen. Das Auflösen wird dadurch weitergehend begünstigt, indem beim Mischen gleichzeitig mit Mikrowellen bestrahlt wird, insbesondere Ultraschall zur Einwirkung kommt. Begünstigt wird das Auflösen der Cellulose durch Anheben der Temperatur des Lösungssystems. Zweckmäßigerweise beträgt die erhöhte Temperatur 20 bis 150°C, insbesondere 30 bis 120°C. Darüber hinaus ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die erhaltene Lösung bei der Weiterverarbeitung zur Durchführung der Regenerierungsmaßnahmen erwärmt wird, insbesondere auf 85 bis 120°C, und/oder das später noch angesprochene Fällbad insbesondere auf eine Temperatur von 20 bis 100°C eingestellt wird. Durch diese Maßnahmen ergibt sich der Vorteil, dass eine bevorzugte Viskosität der Lösung eingestellt und das Lösungsmittel vorteilhaft ausgewaschen wird. Demzufolge ist es ersichtlich, dass, um den erfindungsgemäßen Gedanken bei der Regenerierung von Cellulose besonders vorteilhaft bei Einsatz von Cellulose als Ausgangsmaterial zu optimieren, auch der Viskosität der Spinnlösung Aufmerksamkeit zuzuwenden ist.

Es ist von Vorteil, wenn die die Cellulose enthaltende Spinnlösung im Nass-Spinnprozess eine Viskosität von 10 bis 2000 Pa.s, insbesondere 20 bis 1500 Pa.s, und im Trocken-Nass-Spinnprozess eine Viskosität von 100 bis 15000 Pa.s, insbesondere 100 bis 8000 Pa.s aufweist, wobei der Bereich von 200 bis 20000 Pa.s noch einen gewünschten Erfolg liefern kann. Es handelt sich hier um die sogenannte Nullviskosität. Bei Vermessung dieser Viskositätswerte wurde ein Rheometer SR500 der Firma Rheometrics herangezogen, der keine Norm zugrunde liegt. Es handelt sich bei den Messungen um Absolutmessungen. Hierbei wird die Temperatur und vereinzelt auch die Messgeometrie angegeben. Für die Messung wurde eine Platte-Platte-Messgeometrie mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Die Messtemperatur am Rheometer für die Aufnahmen der Masterkurven betrug 30 bis 100 °C, bei einer Referenztemperatur von 80 °C. Demzufolge sind die

besonders bevorzugten Viskositätswerte der jeweils erfindungsgemäß eingesetzten Spinnlösungen fachmännisch ermittelbar.

Die Spinntemperatur beim Spinnen unterliegt keiner relevanten Einschränkung. Zweckmäßigerweise liegt sie zwischen 10 und 90 °C, insbesondere zwischen 20 und 60 °C, wobei die Wahl einer Temperatur von 20 °C (Raumtemperatur) in vielen Fällen besonders vorteilhaft ist. Über die gewählte Spinntemperatur ist es möglich, die für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaften Viskositätswerte einzustellen.

Die wünschenswerte Viskosität der Spinnlösung kann auch durch eine gezielte Konzentrationseinstellung der gelösten Cellulose eingestellt werden. Vorzugsweise wird die Cellulose in dem jeweiligen Direktlösungsmittel in einer Menge von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 8 bis 20 Gew.-%, eingesetzt. Wird der Wert von 1 Gew.-% unterschritten, dann stellt sich die wünschenswerte Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht ein. Die Spinnlösung kann auch dadurch optimiert werden, wenn sie vor ihrem Einsatz filtriert wird, insbesondere unter Druckbeaufschlagung oder Vakuum. So kann es vorteilhaft sein, die Spinnlösung vor der Weiterverarbeitung zur Regenerierung der Cellulose zu entgasen, wobei das Entgasen vorzugsweise unter Rühren und unter Vakuum durchgeführt wird. Es besteht auch die Möglichkeit, Suspensionen mit einem Gehalt an Cellulose auf dem "indirekten Weg" erfindungsgemäß zu verarbeiten, indem beispielsweise eine wässrige Suspension hergestellt und eine damit mischbare ionische Flüssigkeit, wie nachfolgend noch dargestellt, hinzugefügt wird. Ein derartiges "indirektes Vorgehen" ist beispielsweise im Zusammenhang mit dem Einsatz von NMMO (N-Morpholin-N-Oxid) möglich.

Für die erfolgreiche Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, wie vorstehend bereits angesprochen, wichtig, insbesondere zur Herstellung der erfindungsgemäßen vorteilhaften Celluloseregeneratfasern, die angesprochenen Additive dem Fällbad beizugeben, wobei das Verspinnen der Spinnlösung aus einem Direktlösungsmittel nach dem Nass- oder Trocken-Nass-Spinnen erfolgt.

Diese Additive stellen Kohlenhydrate dar, insbesondere solche, die vorstehend behandelt wurden. Diese sind sowohl linear (unverzweigt) als auch verzweigt. Die Löslichkeit der Kohlenhydrate nimmt mit steigender Polymerkettenlänge und dem Verzweigungsgrad ab. Aus diesem Grund sind Mono- und Disaccharide besonders bevorzugt. Auch können, wie bereits gesagt, isomere Kohlenhydrate herangezogen werden, wie Inosit (Cyclohexanhexol).

Um die vorliegende Erfindung einer zutreffenden Bewertung zugänglich zu machen, soll dieses nachfolgend weitergehend erläutert werden, wobei zwischen dem (1) Nass-Spinnen und dem (2) Trocken-Nass-Spinnen unterschieden werden muss.

Was die erfindungsgemäß angewandten Nass-Spinnverfahren betrifft, so wird die Verarbeitung von Celluloselösungen mit Hilfe des Nass-Spinnverfahren sehr stark durch die Diffusionsprozesse am Düsenausgang, also beim Kontakt mit dem Fällbad beeinflusst. Daher wird die Reckung der Filamente unter anderem durch die rasche Diffusion des Fällbads ins Faserinnere stark begrenzt. Im oben angegebenen Molekulargewichtsbereich der Cellulose-basierten Polymere können Celluloselösungen im Konzentrationsbereich zwischen etwa 4 und 16, insbesondere zwischen etwa 6 und 14 Gew.-% Cellulose in dem Direktlösungsmittel, insbesondere in den ionischen Flüssigkeiten, verarbeitet werden.

Die Erfindung soll unter technologischen Gesichtspunkten weitergehend erläutert werden: Triebkraft der spontan ablaufenden Diffusion ist der Unterschied zwischen den chemischen Potentialen der Celluloselösung und des Fällbads. Nichtlösermoleküle diffundieren in Richtung ihres niedrigeren chemischen Potentials (in den noch nicht ausgebildeten Polymerfaden). Der aus dieser Bewegung resultierende Mischungsvorgang verringert die Gibbs-Energie (oder freie Enthalpie) des Gesamtsystems, daher läuft der Vorgang freiwillig ab. Da die Viskositäten des Celluloselösungsmittels, des Nichtlösers sowie der Polymerlösung Funktionen der

Temperatur sind, ist die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur nicht linear.

Nach dem Ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilchenstromdichte (Fluss) J ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung $\partial c/\partial x$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-4}$). Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Die Teilchenstromdichte macht eine quantitative Aussage über die (im statistischen Mittel) gerichtete Bewegung von Teilchen, d. h. wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit, die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt, netto bewegen. Die angegebene Gleichung gilt auch für den allgemeinen Fall, dass der Diffusionskoeffizient nicht konstant ist, sondern von der Konzentration abhängt.

Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten werden durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0}$$

k_B – Boltzmann-Konstante ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

T – Temperatur (K)

η – dynamische Viskosität des Lösungsmittels ($\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)

R_0 – Hydrodynamischer Radius der diffundierenden Teilchen (m)

Die spontane Diffusion des Nichtlösers in den Polymerlösungsfaden kann verzögert werden, in dem das chemische Potential des Fällbads herabgesetzt werden kann. Erfindungsgemäß geschieht das durch Zugabe von Kohlenhydratverbindungen oder ihren Mischungen zu dem Fällbad, so dass die Geschwindigkeit der Diffusion des Nichtlösers in den Polymerfaden entscheidend verringert werden kann. Der Polymerfaden bleibt länger im plastischen Zustand und kann gereckt werden. Dies führt zu einer entscheidenden Verbesserung

rung der textilmechanischen Eigenschaften der resultierenden Fasern und macht deren Einsatz insbesondere für textile Anwendungen möglich.

Ein Verspinnen höher konzentrierter Lösungen kann mit Vorteil auch nach dem
5 Trocken-Nass-Spinnverfahren erfolgen. Im oben angegebenen Molekularge-
wichtsbereich der Cellulose-basierten Polymere können mit diesem Verfahren Cel-
luloselösungen im Konzentrationsbereich zwischen insbesondere etwa 8 und 20
Gew.-% Polymer, insbesondere zwischen etwa 10 und 18 in den Direktlösungs-
10 mitteln, insbesondere in ionischen Flüssigkeiten, verarbeitet werden. Mit Hilfe des
Trocken-Nass-Spinnverfahrens kann eine Erhöhung der Faserdichte leichter ge-
währleistet und Fasern mit höherer Festigkeit einfacher erhalten werden. Bei die-
sem Verfahren können die an der Düse austretenden Filamente vorzugsweise ei-
nen bis zu 10 cm, insbesondere etwa 1 bis 10 cm, langen Luftspalt durchlaufen,
bevor sie in einem darunter liegenden Fällbad ausgefällt werden. Es ist zweckmä-
15 ßig, dass der Luftspalt mindestens etwa 1 mm beträgt. Durch die Veränderung
der Diffusion durch die, oben bereits ausführlich behandelten, speziellen osmoti-
schen Bedingungen kann die Phaseninversion entscheidend verzögert werden und
eine homogene Regeneration der Cellulose erreicht werden. Des Weiteren verhin-
dern diese Bedingungen die Ausbildung der fibrillären Faserstruktur und verrin-
20 gern somit die Fibrillierneigung der mit Luftspalt gesponnenen Fasern.

Zwar ist es für die erfolgreiche Verwirklichung der vorliegenden Erfindung nicht
erforderlich, zwingend weitere spezielle Additive einzubeziehen. Diese können an
verschiedenen Stellen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. So
25 können sie dem Fällbad, der Spinnlösung, die die Cellulose enthält, und/oder in
einem nachgeschalteten Schritt, beispielsweise in einem Modifizierungsmedium,
beigegeben werden. Bei den Additiven kann es sich beispielsweise handeln um
Mikrokapseln, Porenbildner, Weichmacher, Mattierungsmittel, Markierungsmittel,
Flammschutzmittel, Bakterizide, Vernetzungsmittel, Hydrophobiermittel, Antistati-
30 ka und/oder Farbmittel.

Das Ausfällen im Fällbad ist im Allgemeinen nicht durch besondere Einschränkungen in seiner Flexibilität beeinträchtigt. Es ist besonders bevorzugt, wenn als Fällbad Wasser eingesetzt wird, insbesondere mit einer einbezogenen Menge eines Lösungsmittels, das die Koagulationsgeschwindigkeit optimiert.

5

Hierbei ist es bevorzugt, dass zur Optimierung der Koagulationsgeschwindigkeit eine angepasste Menge an Direktlösungsmittel, insbesondere an ionischer Flüssigkeit oder an N-Oxid, insbesondere NMMO-Hydrat, im Fällbad verbleibt, insbesondere in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-%, wobei der Bereich von 20 bis 60 Gew.-% besonders vorteilhaft ist. Zweckmäßig ist es, wenn die aus dem Fällbad abgezogenen Cellulose-Filamente getrocknet werden, insbesondere in einem Umluftofen. Im Übrigen können die Filamente auch direkt nach dem Recken oder auch nach jeder weiteren Stufe zu Stapelfasern geschnitten, gewaschen und getrocknet werden. Grundsätzlich können jedoch die im Fällbad entstandenen Filamente gereckt werden, gegebenenfalls mit anschließendem Waschen. Für den Fall, dass im Rahmen der Erfindung als Direktlösungsmittel eine ionische Flüssigkeit eingesetzt wird, ist es besonders vorteilhaft, diese aus dem herangezogenen Fällbad zurückzugewinnen, dies insbesondere im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wie bereits angesprochen, ist es von Vorteil, unabhängig von begleitenden Maßnahmen, die ausgefallten Cellulose-Filamente zu waschen, insbesondere mit Wasser. Grundsätzlich ist es aber auch möglich, das Waschen mit gängigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelsystemen durchzuführen, dies insbesondere mit protischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen. Dabei kann insbesondere ein gleichzeitiges oder anschließendes Recken in Betracht gezogen werden.

10

15

20

25

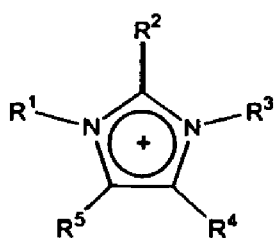
Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren herangezogenen Lösungsmittel stellen Direktlösungsmittel dar, insbesondere geschmolzene ionische Flüssigkeiten, auf die nachfolgend noch detailliert einzugehen ist, und/oder ein N-Oxid.

30

Zu den besonders geeigneten N-Oxiden zählt das N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO). Des Weiteren sind die folgenden N-Oxide mit Vorteil einsetzbar: N,N,N-

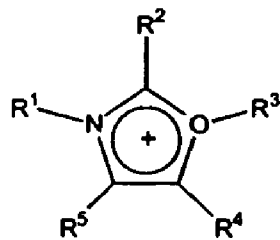
Trimethylamin N-Oxid, N,N-Dimethylcyclohexylamin-N-Oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylazacycloheptan-N-Oxid, N-Methylpyrrolidin-N-Oxid, N,N-Dimethylbenzylamin-N-Oxid, N,N Dimethylethanolamin-N-Oxid.

- 5 Von besonderem Vorteil ist es, wenn erfindungsgemäß eingesetzt werden ionische Flüssigkeiten gemäß der allgemeinen Formel $[Q^+]_n[Z]^{n-}$, wobei das Kation $[Q^+]_n$ ein quaterniertes Ammonium- $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, Phosphonium- $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ oder Sul-
- 10 fonium- $[R^1R^2R^3S^+]$ -Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat der folgenden Formeln (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI)



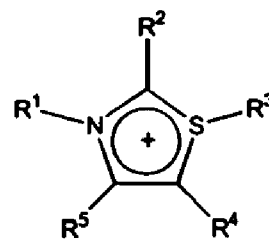
Imidazolium

(I)



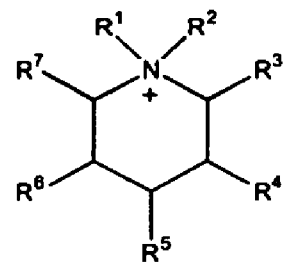
Oxazolium

(II)



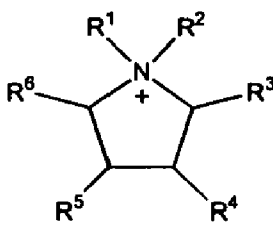
Thiazolium

(III)



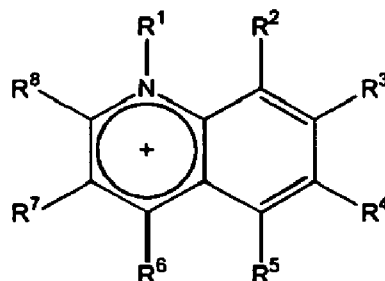
Piperidinium

(IV)



Pyrrolidinium

(V)



Quinolinium

(VI)

- 15 darstellt, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 bzw. die Reste R^1 bis R^8 in den Formeln (I) bis (VI), unabhängig voneinander, lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische, aromatische oder hetero-
- aromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 untereinander verbunden sein können,

wobei das Anion $[Z]^{n-}$ in Form eines Carboxylats, Halogenids, Pseudohalogenids, Amids, in Form von Phosphorbindungen oder Nitroverbindungen vorliegt.

Bevorzugt ist eine Weiterbildung dieser ionischen Flüssigkeiten, die sich dadurch
 5 kennzeichnet, dass sich die Carboxylate durch die Formel $R^1CO_2^-$, die Halogenide
 bzw. Pseudohalogenide durch die Formel F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$,
 $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$,
 $CF_3SO_3^-$, $(CN)_2N^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- , die Phos-
 phorverbindungen als Phosphate durch die Formel PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$,
 10 $R^1PO_4^{2-}$, $HR^1PO_4^-$, $R^1R^2PO_4^-$, Phosphonate und Phosphinate durch die Formel
 $R^1HPO_3^-$, $R^1R^2PO_2^-$, $R^1R^2PO_3^-$, Phosphite durch die Formel PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$,
 $R^1PO_3^{2-}$, $R^1HPO_3^-$, $R^1R^2PO_3^-$ sowie Phosphonite und Phosphinite durch die Formel
 $R^1R^2PO_2^-$, $R^1HPO_2^-$, $R^1R^2PO^-$, R^1HPO^- dargestellt sind, wobei R^1 und R^2 die vor-
 stehend aufgezeigte Bedeutung haben.

15

Vorteilhaft ist es, dass der oben bezeichnete Alkylrest in Form eines C_1 - C_{18} -
 Alkylrestes, insbesondere eines Alkylrestes mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vor-
 zugsweise eines Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, oder 2-Butylrestes
 vorliegt, der cyclische Alkylrest in Form eines C_{3-10} -Cycloalkylrestes, insbesondere
 20 in Form eines Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Restes vor-
 liegt, der ungesättigte Alkylrest in Form eines Vinyl, 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-
 butenyl, trans-2-butenyl-Restes vorliegt, der aromatische Rest in Form eines Phe-
 nyl- oder Naphthyl-Restes vorliegt, der mit 1 bis 3 Halogenatomen, Alkylresten
 mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl-Resten substituiert sein kann, und der
 25 heteroaromatische Rest in Form eines O-, S- oder N-enthaltenden heterocycli-
 schen Restes mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen vorliegt.

Die nachfolgend bezeichneten ionischen Flüssigkeiten erweisen sich für das erfin-
 dungsgemäße Verfahren als besonders gut geeignet:

30

Imidazoliumcarboxylate in Form von [EMIM] [Acetat], [EMIM] [Propionat],
 [EMIM] [Butyrat], [EMIM] [Pentanoat], [EMIM] [Hexanoat], [EMIM] [Heptanoat],

[EMIM] [Oktanoat], [EMIM] [Nonanoat], [EMIM] [Decanat] und/oder Imidazoliumphosphate [MMIM] [DMP], [MMIM] [DEP], [EMIM] [DEP]. Darin bedeutet EMIM 1-Ethyl-3-Methylimidazolium, [MMIM] 1,3-Dimethylimidazolium, [DEP] Diethylphosphat und [DMP] Dimethylphosphat.

5

Für die Zwecke der Erfindung ist es von Vorteil, wenn die geschmolzene ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt von -100 bis +150°C, insbesondere von -30 bis +130°C, aufweist, wobei der Bereich von -30 bis 100°C besonders bevorzugt ist. In der Mehrzahl der Fälle ist es vorteilhaft, diesen Höchstwert nicht zu überschreiten.

10

Unter Berücksichtigung der vorstehend gegebenen konkreten Angaben zur vorliegenden Erfindung ist es dem Fachmann leicht möglich, hier geeignete Optimierungen vorzunehmen, so beispielsweise durch die Variation der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit, wodurch die resultierenden Strukturparameter und die weiteren Eigenschaften der Celluloseregeneratfasern begünstigt werden. Infolgedessen kann durch die Verwendung bestimmter ionischer Flüssigkeit das Erfindungsziel in optimaler Form erreicht werden, wobei insbesondere der Fadenbildungsprozess an der Düse bzw. im Luftspalt optimal steuerbar ist. Auch können unterschiedliche wünschenswerte Eigenschaften der Celluloseregeneratfasern erhalten werden, indem die Diffusionsprozesse bei der Regeneration/Koagulation des Fadens und die Reckbedingungen vorteilhaft gesteuert werden.

15

20

25

Als Spindüse wird normalerweise eine Spindüse mit kreisförmigen Löchern verwendet, um koagulierte Fasern mit einer kreisförmigen oder mit einer kreisformähnlichen Querschnittsform zu erhalten. Koagulierte bzw. getrocknete Fasern mit einer Querschnittsform, unterschiedlich von einem Kreis, wie zum Beispiel mit einer Querschnittsform von einem Dreieck, einem Viereck oder multilobale Querschnittsformen können erhalten werden, indem unterschiedlich profilierte Düsenbohrungen verwendet werden, worauf vorstehend bereits eingegangen wird.

30

Die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern lassen sich vielfältigen Verwendungszwecken zuführen, so nicht nur demjenigen in textilen Materialien, wie Fäden, Garnen, Zwirnen und dergleichen, sowie textilen Flächengebilden, insbesondere Geweben, Gewirken, Gestriicken, Gelegen, Vliesstoffen und Watten. Diese Textilien und insbesondere die Fasern bzw. Garne sind vorteilhafte als Verstärkungsmaterialien in faserbasierten Verbundwerkstoffen.

Es besteht die Möglichkeit, die Celluloseregeneratfasern gemäß der Erfindung als Carbonfaser-Precursoren heranzuziehen, indem sie zur Herstellung von Carbonfasern einer Carbonisierung, ggf. mit anschließender Graphitisierung, unterzogen werden. Die erhaltenen und gegebenenfalls stabilisierten Celluloseregeneratfasern, nun "*Carbonfaser-Precursoren*", werden anschließend carbonisiert und darüber hinaus, wenn notwendig, graphitisiert, um Carbonfasern zu erhalten. Bei der Carbonisierung, die bei allmählich steigenden Temperaturen zwischen etwa 300 und 1500°C in der Stickstoffatmosphäre stattfindet, nimmt der Kohlenstoffgehalt stetig zu und erreicht etwa 95%. Durch die sich anschließende Graphitisierung lässt sich der Kohlenstoffgehalt der Fasern auf etwa 99% erhöhen. Die Graphitisierung erfolgt durch eine thermische Behandlung bei etwa 1500 bis 2800°C in einer Schutzgasatmosphäre. Die graphitisierten Fasern weisen einen höheren Modul als herkömmlich carbonisierte Fasern auf.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird also das zugrunde gelegte Ziel der Herstellung für textile und technische Anwendungen optimaler Celluloseregeneratfasern erreicht. Zudem schafft das erfindungsgemäße Verfahren auch vorteilhafte Steuerungsmöglichkeiten, insbesondere alle abschließenden Maßnahmen der Reckung. So hat es sich gezeigt, dass sich die übermolekulare Struktur einer Celluloseregeneratfaser über die Reckung der Filamente an der Düse, die zum Erreichen der gewünschten Feinheitstiter benötigt wird, gezielt steuern lässt und diese Steuerung auf wirkungsvolle Weise vorgenommen werden kann, wenn die Reckung nicht einen bestimmten, für jedes direkte Lösungsmittel charakteristischen Wert überschreitet. Die übermolekulare Struktur bestimmt die Fibrillierneigung in der Weise, dass eine hohe Orientierung der Polymerketten, hohe Kristal-

linität und lange kristalline Bereiche einer Faser mit hoher Fibrillierneigung, und umgekehrt eine geringe Orientierung der Polymerketten, niedrige Kristallinität und kurze kristalline Bereiche eine Faser mit dementsprechend geringerer Fibrillierneigung ergibt.

5

Auf Basis dieser Technologie können Mikro- und Supermikrofasern auf Cellulosebasis über Web- und Stricktechnologie weiterverarbeitet werden. Dies ermöglicht die Entwicklung neuer faserverstärkter Verbundwerkstoffe mit besonderen Eigenschaften, wie z.B. verbesserter Faser-Matrix-Haftung. Diese besondere Haftung lässt sich kennzeichnen durch die spezifische Faseroberfläche, die als Verhältnis von Fasergewicht zu Faseroberfläche definiert ist.

Der besonders vorteilhafte Gedanke der vorliegenden Erfindung liegt in der Verwendung spezieller Additive in Form von Kohlenhydraten im Fällbad. Dies ermöglicht es, die Filamente während ihrer Herstellung vorteilhaft zu recken, um insbesondere mit Hilfe der Technologie unter Anwendung ionischer Flüssigkeiten Cellulose regeneratfasern mit sehr befriedigenden textilmechanischen Eigenschaften zu erhalten, wie oben dargestellt. Hierdurch wird in vorteilhafter Weise die Phaseninvasion (Koagulation) verlangsamt und zudem Zeit gewonnen, die Filamente wünschenswert stärker zu recken. Dies führt dann zu einer verbesserten Zugfestigkeit und einer Verminderung der Bruchdehnung. Damit wird ein maximal erreichbarer Reckungsgrad der noch plastischen Filamente erhöht. Die oben angesprochenen Effekte werden dann besonders gut erreicht, wenn monomere oder oligomere Kohlenhydrate in dem Fällbad eingesetzt werden. Einfache Kohlenhydrate sind aufgrund der größeren Anzahl an Hydroxylgruppen im Allgemeinen sehr gut wasserlöslich. Mit steigendem Molekulargewicht und steigender Verzweigung nimmt die Löslichkeit jedoch stark ab. Der Hydratationsgrad eines stark gequollenen Filaments und somit auch seine Quellung im Fällbad ist umso niedriger, je mehr Kohlenhydratverbindungen das Fällbad enthält.

30

Herauszuheben sind im Hinblick auf die Vorteile, die mit der vorliegenden Erfindung erzielt werden, folgende Sachverhalte: Durch die besondere Fällung im er-

findungsgemäß eingesetzten Fällbad (Hochkonzentration an Kohlenhydraten), wird eine spezielle Oberfläche der anfallenden Fasern erhalten. Diese zeigen nämlich eine äußerst feine Längsstrukturierung entlang der Faserachse, die für die besonders hohe Fibrillierungs-Stabilität der erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern verantwortlich ist. Diese morphologische Eigenschaft ist einzigartig und gilt nach derzeitiger Erkenntnis nur für die erfindungsgemäßen Celluloseregeneratfasern. Besonders hervorzuheben ist die hohe Nassfestigkeit bzw. der geringe Abfall der Nassfestigkeit zur Trockenfestigkeit und damit auch geringe Fibrillierung, was technisch durch die angesprochene spezielle feinstrukturierte Oberfläche erklärbar ist, die technisch nur durch das erfindungsgemäße Verfahren mit seinem speziell ausgestalteten Fällbad erreicht werden kann, wobei die vorstehend im einzelnen dargestellten technologischen Gesichtspunkte zum besseren Verständnis hilfreich sind.

Die Erfindung, wie sie sich darstellt, in Form vorteilhafter Celluloseregeneratfasern sowie einem zu deren Herstellung besonders geeigneten Verfahren, wurde vorstehend eingehend behandelt. Zur weitergehenden Erläuterung der Erfindung dienen die nachfolgenden Beispiele:

Beispiel 1

Baumwollinters mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 500 wurde benutzt, um eine Spinnlösung in [EMIM] [OAc] mit einer Konzentration von 12 Gew.-% zu erhalten. Die erhaltene Spinnlösung wurde bei kontrollierten 100°C unter Verwendung einer Spinndüse mit 1000 Löchern, jeweils mit einem Durchmesser von 0,05 mm versponnen. Das Fördervolumen der Spinnlösung betrug 3,9 cm³/min, die Extrusionsgeschwindigkeit lag bei 2,0 m/min und die Abzugs geschwindigkeit bei 3,5 m/min. Die erhaltenen Filamente wurden in einem mit Saccharose/Wasser-Gemisch (65/35 Gew.-%) gefüllten, auf 70°C temperierten Fällbad koaguliert, im Heißluftkanal gereckt, gewaschen und in 90°C heißem Wasser in zwei Bädern ausgewaschen. Anschließend wurden die Filamente mit Hilfe eines heißen Luftstroms bei 150°C getrocknet und aufgespult.

Es wurden Cellulosefasern aus 1000 Filamenten mit einer Einzelfilamentfeinheit von 1,7 dtex und einem kreisförmigen Querschnitt ($L/B=0,9$) erhalten. Die Gesamtreckung der Filamente im Prozess betrug 80% und die Prozessendgeschwindigkeit lag bei 3,5 m/min.

Die Bruchoberfläche der resultierenden Fasern wurde mit REM begutachtet. Die Struktur des Faserquerschnittes ist sehr homogen und bei der Betrachtung der Bruchoberfläche sind hier keine herausragenden Fibrillenbündel zu erkennen.

Die textilmechanischen Eigenschaften dieser Faser betragen: Zugfestigkeit 27,6 cN/tex, Bruchdehnung 4,0% und E-Modul (0,2-0,4 % Dehnung) 1860 cN/tex. Des Weiteren zeigen die hergestellten Celluloseregeneratfasern keine Fibrillierneigung bei Scheuerung im nassen Zustand.

Beispiel 2

Baumwollinters mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 900 wurde benutzt, um eine Spinnlösung in [EMIM] [OAc] mit einer Konzentration von 10 Gew.-% zu erhalten. Die erhaltene Spinnlösung wurde bei kontrollierten 100°C unter Verwendung einer Spinnöse mit 1000 Löchern, jeweils mit einem Durchmesser von 0,04 mm, versponnen. Das Fördervolumen der Spinnlösung betrug 5,6 cm³/min, die Extrusionsgeschwindigkeit lag bei 4,5 m/min und die Abzugsgeschwindigkeit bei 6,5 m/min. Die erhaltenen Filamente wurden in einem mit Saccharose/Wasser-Gemisch (65/35 Gew.-%) gefüllten, auf 68°C temperierten Fällbad koaguliert, im Heißluftkanal gereckt, gewaschen und in 90°C heißem Wasser in zwei Bädern ausgewaschen. Anschließend wurden die Filamente mit Hilfe eines heißen Luftstroms bei 150°C getrocknet und aufgespult.

Es wurden Cellulosefasern aus 1000 Filamenten mit einer Einzelfilamentfeinheit von 1,1 dtex und einem kreisförmigen Querschnitt ($L/B=0,9$) erhalten. Die Gesamtreckung betrug 45% und die Prozessendgeschwindigkeit lag bei 6,5 m/min.

Die Bruchoberfläche der resultierenden Fasern wurde mit REM begutachtet. Die Struktur des Faserquerschnittes ist sehr homogen und bei der Betrachtung der Bruchoberfläche sind hier keine herausragenden Fibrillenbündel zu erkennen.

5

Die textilmechanischen Eigenschaften dieser Faser betragen: Zugfestigkeit 21,1 cN/tex, Bruchdehnung 10,2% und E-Modul (0,2-0,4 % Dehnung) 1320 cN/tex. Des Weiteren zeigen die hergestellten Cellulose regeneratfasern keine Fibrillierneigung bei Scheuerung im nassen Zustand.

10

Beispiel 3

Baumwollinters mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 900 wurde benutzt, um eine Spinnlösung in [EMIM] [OAc] mit einer Konzentration von 10 Gew.-% zu erhalten. Die erhaltene Spinnlösung wurde bei kontrollierten 100°C unter Verwendung einer Spinndüse mit 1000 Löchern, jeweils mit einem Durchmesser von 0,04 mm versponnen. Das Fördervolumen der Spinnlösung betrug 1,4 cm³/min, die Extrusionsgeschwindigkeit lag bei 1,1 m/min und die Abzugsgeschwindigkeit bei 1,6 m/min. Die erhaltenen Filamente wurden in einem mit Saccharose/Wasser-Gemisch (60/40 Gew.-%) gefüllten, auf 70°C temperierten Fällbad koaguliert, im Heißluftkanal gereckt, gewaschen und in 90°C heißem Wasser in zwei Bädern ausgewaschen. Anschließend wurden die Filamente mit Hilfe eines heißen Luftstroms bei 150°C getrocknet und aufgespult.

15

20

25

Es wurden Cellulosefasern aus 1000 Filamenten mit einer Einzelfilamentfeinheit von 1,1 dtex und einem kreisförmigen Querschnitt (L/B=1) erhalten. Die Gesamtstreckung betrug 46% und die Prozessendgeschwindigkeit lag bei 1,6 m/min.

30

Die Bruchoberfläche der resultierenden Fasern wurde mit REM begutachtet. Die Struktur des Faserquerschnittes ist sehr homogen und bei der Betrachtung der Bruchoberfläche sind hier keine herausragenden Fibrillenbündel zu erkennen.

Die textilmechanischen Eigenschaften dieser Faser betragen: Zugfestigkeit 20,5 cN/tex, Bruchdehnung 10,6% und E-Modul (0,2-0,4 % Dehnung) 1320 cN/tex. Des Weiteren zeigen die hergestellten Celluloseregeneratfasern keine Fibrillierneigung bei Scheuerung im nassen Zustand.

5

Beispiel 4

Baumwollinters mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 900 wurde benutzt um eine Spinnlösung in [EMIM] [OAc] mit einer Konzentration von 10 Gew.-% zu erhalten. Die erhaltene Spinnlösung wurde bei kontrollierten 100°C unter Verwendung einer Spinndüse mit 4000 Löchern, jeweils mit einem Durchmesser von 0,04 mm versponnen. Das Fördervolumen der Spinnlösung betrug 5,6 cm³/min, die Extrusionsgeschwindigkeit lag bei 1,1 m/min und die Abzugsgeschwindigkeit bei 1,6 m/min. Die erhaltenen Filamente wurden in einem mit Saccharose/Wasser-Gemisch (65/35 Gew.%) gefüllten, auf 70°C temperierten Fällbad koaguliert, im Heißluftkanal gereckt, zu Stapelfasern geschnitten, gewaschen und mit 90°C heißem Wasser gewaschen. Anschließend wurden die Filamente mit Hilfe eines heißen Luftstroms bei 130°C getrocknet.

20 Es wurden Cellulosestapelfasern mit einer Einzelfilamentfeinheit von 1,1 dtex und einem kreisförmigen Querschnitt (L/B=1) erhalten. Die Gesamtreckung betrug 47% und die Prozessendgeschwindigkeit lag bei 1,6 m/min.

25 Die Bruchoberfläche der resultierenden Fasern wurde mit REM begutachtet. Die Struktur des Faserquerschnittes ist sehr homogen und bei der Betrachtung der Bruchoberfläche sind hier keine herausragenden Fibrillenbündel zu erkennen.

30 Die textilmechanischen Eigenschaften dieser Faser betragen: Zugfestigkeit 21,2 cN/tex, Bruchdehnung 8,1% und E-Modul (0,2-0,4 % Dehnung) 790 cN/tex. Des Weiteren zeigen die hergestellten Celluloseregeneratfasern keine Fibrillierneigung bei Scheuerung im nassen Zustand.

Patentansprüche

5

1. Celluloseregeneratfasern in Form von nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamenten, insbesondere eines Titers von 0,5 bis 10,0 dtex, mit einer Nassfibrillationsnote von 1 oder 2, einem Verlust der Zugfestigkeit im nassen Zustand gegenüber der im trockenen Zustand, jeweils gemessen nach DIN 53816, von weniger als 40%, insbesondere weniger als 30%.

10

2. Celluloseregeneratfasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-fibrillierenden Cellulose-Filamente einen Titer von 0,8 bis 3,5 dtex aufweisen.

15

3. Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Verlust der Zugfestigkeit im nassen Zustand gegenüber der im trockenen Zustand weniger als 25% und insbesondere weniger als 20% beträgt.

20

4. Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass deren Wasserrückhaltevermögen (nach DIN 53184) zwischen 60 und 150%, insbesondere zwischen 20 und 120%, liegt.

25

5. Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie runde Fasern darstellen, wobei die Rundheit als Längen/Breiten (L/B)-Verhältnis 0,5 bis 1,0, insbesondere 0,7 bis 1,0 beträgt.

30

6. Celluloseregeneratfasern nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rundheit 0,9 bis 1,0, insbesondere etwa 1,0, beträgt.

35

7. Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 auf Basis von Cellulose, dadurch gekennzeichnet, dass sie
(a) eine Zugfestigkeit (nach DIN 53816) von 15 bis 80 cN/tex, insbesondere von 20 bis 60 cN/tex,

(b) eine Bruchdehnung (nach DIN 53816) von 2 bis 30%, insbesondere von 5 bis 25%,

(c) ein E-Modul (gemessen nach BISFA bei einer Dehnung von 0,2 bis 4 %) von 500 bis 2500 cN/tex, insbesondere von 700 bis 2000 cN/tex und/oder

5 (d) eine Dichte von 1,48 bis 1,54 g/cm³, insbesondere von 1,50 bis 1,52 g/cm³, aufweisen.

8. Verfahren zur Herstellung von Celluloseregeneratfasern, insbesondere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
10 Cellulose in einem Direktlösungsmittel zur Herstellung einer Spinnlösung gelöst und diese Spinnlösung in einem Fällbad nass- oder trocken-nass-versponnen wird, wobei das Fällbad einen Nichtlöser der Cellulose sowie ein im Nichtlöser lösliches Kohlenhydrat enthält und hierdurch die Koagulation verzögert wird.

15

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die im Fällbad entstandenen Filamente unmittelbar im Fällbad oder nach Abzug aus dem Fällbad gereckt werden, wobei dem Recken insbesondere ein Waschen folgt.

20

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Nichtlöser im Fällbad protische Lösungsmittel, insbesondere Wasser und/oder Alkohole, eingesetzt werden.

25

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohole Methanol, Äthanol und/oder Isopropanol herangezogen werden.

30

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenhydrate, einschließlich deren Isomeren, in Form von Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Oligo- und/oder Polysacchariden, sowohl verzweigt als auch geradkettig, herangezogen werden.

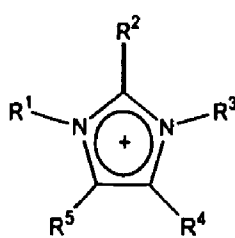
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die Mischung aus Nichtlösern der Cellulose

und Kohlenhydraten, die Kohlenhydrate in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% vorliegen.

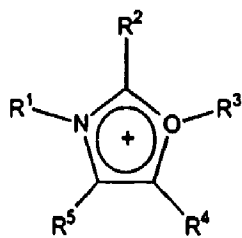
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Fällbads auf 10 bis 100°C, insbesondere bei Wasser als Nichtlöser, eingestellt wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Direktlösungsmittel der Cellulose geschmolzene ionische Flüssigkeiten und/oder ein N-Oxid, insbesondere N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMO), eingesetzt werden.

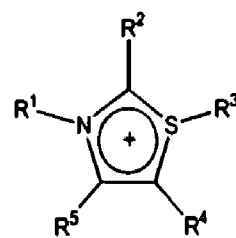
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass ionische Flüssigkeiten gemäß der allgemeinen Formel $[Q^+]_n [Z]^{n-}$ eingesetzt werden, wobei das Kation $[Q^+]_n$ ein quaterniertes Ammonium- $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, Phosphonium- $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ oder Sulfonium- $[R^1R^2R^3S^+]$ -Kation oder ein analoger quaternierter Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefel-Heteroaromat der folgenden Formeln (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI)



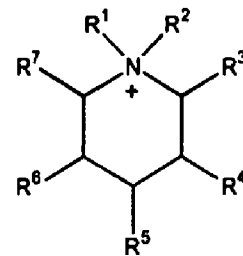
Imidazolium
(I)



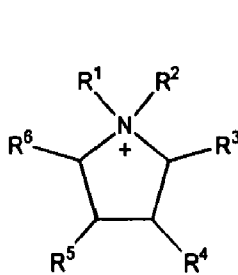
Oxazolium
(II)



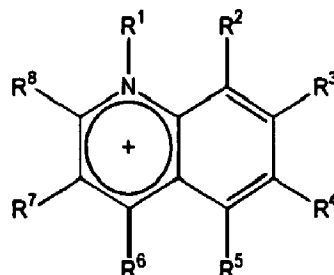
Thiazolium
(III)



Piperidinium
(IV)



Pyrrolidinium
(V)



Quinolinium
(VI)

darstellt, wobei die Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 bzw. die Reste R^1 bis R^8 in den Formeln (I) bis (VI), unabhängig voneinander, lineare, cyclische, verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste, mono- oder polycyclische, aromatische oder heteroaromatische Reste oder mit weiteren funktionellen Gruppen substituierte Derivate dieser Reste sind, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 untereinander verbunden sein können, wobei das Anion $[Z]^{n-}$ in Form eines Carboxylats, Halogenids, Pseudohalogenids, Amids, in Form von Phosphorbindungen oder Nitroverbindungen vorliegt.

10 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Carboxylate durch die Formel $R^1CO_2^-$, die Halogenide bzw. Pseudohalogenide durch die Formel F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CN)_2N^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- , die Phosphorverbindungen als Phosphate durch die Formel PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^1PO_4^{2-}$, $HR^1PO_4^-$, $R^1R^2PO_4^-$, Phosphonate und Phosphinate durch die Formel $R^1HPO_3^-$, $R^1R^2PO_2^-$, $R^1R^2PO_3^-$, Phosphite durch die Formel PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^1PO_3^{2-}$, $R^1HPO_3^-$, $R^1R^2PO_3^-$ sowie Phosphonite und Phosphinite durch die Formel $R^1R^2PO_2^-$, $R^1HPO_2^-$, $R^1R^2PO^-$, R^1HPO^- dargestellt sind, wobei die Reste R^1 und R^2 , unabhängig voneinander, die im Anspruch 17 angegebene Bedeutung haben.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkylrest in Form eines C_1 - C_{18} -Alkylrestes, insbesondere eines Alkylrestes mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eines Methyl-, Ethyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl-, oder 2-Butylrestes, der cyclische Alkylrest in Form eines C_3 - C_{10} -Cycloalkylrestes, insbesondere in Form eines Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Restes, der ungesättigte Alkylrest in Form eines Vinyl-, 2-Propenyl-, 3-Butenyl-, cis-2-butenyl-, trans-2-Butenyl-Restes, der aromatische Rest in Form eines Phenyl- oder Naphthyl-Restes, der mit 1 bis 3 Halogenatomen, Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl-Resten substituiert sein kann, und der heteroaromatische Rest in Form eines O-, S- oder N-enthaltenden heterocyclischen Restes mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen vorliegt.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass als ionische Flüssigkeit Imidazoliumcarboxylate [EMIM] [Acetat], [EMIM] [Propionat], [EMIM] [Butyrat], [EMIM] [Pentanoat], [EMIM] [Hexanoat], [EMIM] [Heptanoat], [EMIM] [Oktanoat], [EMIM] [Nonanoat], [EMIM] [Decanat] und/oder Imidazoliumphosphate [MMIM] [DMP], [EMIM] [DEP] eingesetzt werden, worin bedeutet [EMIM] 1-Ethyl-3-methylimidazolium, [MMIM] 1,3-Dimethylimidazolium, [DEP] Diethylphosphat und [DMP] Dimethylphosphat.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Direktlösungsmittel, insbesondere die geschmolzene ionische Flüssigkeit oder das N-Oxid, insbesondere in Form des N-Methylmorpholin-N-Oxids, aus dem Fällbad rückgewonnen wird.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass zur Optimierung der Koagulationsgeschwindigkeit eine angepasste Menge an ionischer Flüssigkeit im Fällbad verbleibt, insbesondere in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die aus dem Fällbad abgezogenen gereckten und gegebenenfalls gewaschenen Cellulose-Filamente getrocknet werden, insbesondere in einem Umluftofen.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Spinnlösung im Nass-Spinnprozess auf 10 bis 2000 Pa.s, insbesondere 20 bis 1500 Pa.s, und im Trocken-Nass-Spinnprozess auf 100 bis 15000 Pa.s, insbesondere auf 100 bis 8000 Pa.s, eingestellt wird.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulose teilweise derivatisiert ist, insbesondere in Form eines Esters oder Ethers vorliegt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Ester der Cellulose als phosphorsäure- und/oder stickstoffhaltige Ester, insbesondere als Cellulosecarbammat bzw. Celluloseallophonat, Cellulosecarboxylat oder Celluloseacetat, insbesondere als Cellulose-2,5-Acetat, Cellulosepropionat oder Cellulosebutyrat, und die Ether der Cellulose als Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Hydroxypropylcellulose vorliegen.

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Spinnlösung eigenschaftsverbessernde Additive einbezogen werden, insbesondere Mikrokapseln, Porenbildner, Weichmacher, Mattierungsmittel, Markierungsmittel, Flammenschutzmittel, Biozide, Vernetzungsmittel, Hydrophobierungsmittel, Antistatika und/oder Farbmittel.

27. Verwendung der Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 als Carbonfaser-Precursor zur Herstellung von Carbonfasern durch Carbonisierung, gegebenenfalls mit anschließender Graphitisierung.

28. Verwendung der Celluloseregeneratfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung textiler Gebilde.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/053151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. D01D5/06 D01F2/00 D01D13/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 D01D D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 062 922 A1 (BASF SE [DE]) 27 May 2009 (2009-05-27) abstract; claims 1,25,26,37,38; examples 2-7,9,11 paragraphs [0008], [0058], [0061], [0062]	1-28
X	EP 1 763 596 A1 (THUERINGISCHES INST TEXTIL [DE]) 21 March 2007 (2007-03-21) paragraph [0008]; examples 8,9,10,12; tables 3,5	1-7
A	US 2 147 641 A (ALEXANDER DICKIE WILLIAM ET AL) 21 February 1939 (1939-02-21) column 2, line 11 - column 3, line 60; examples 4,5	8-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search <p align="center">17 April 2014</p>	Date of mailing of the international search report <p align="center">30/04/2014</p>
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p align="center">Malik, Jan</p>
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 2062922	A1	27-05-2009	AU 2008323239 A1	22-05-2009
			CA 2704543 A1	22-05-2009
			CN 101970501 A	09-02-2011
			EP 2062922 A1	27-05-2009
			EP 2209812 A1	28-07-2010
			JP 2011505435 A	24-02-2011
			KR 20100096158 A	01-09-2010
			US 2010256352 A1	07-10-2010
			WO 2009062723 A1	22-05-2009
EP 1763596	A1	21-03-2007	CN 1977072 A	06-06-2007
			DE 102004031025 B3	29-12-2005
			DE 112005002138 A5	12-07-2007
			EP 1763596 A1	21-03-2007
			WO 2006000197 A1	05-01-2006
US 2147641	A	21-02-1939	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053151

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. D01D5/06 D01F2/00 D01D13/02
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 D01D D01F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 062 922 A1 (BASF SE [DE]) 27. Mai 2009 (2009-05-27) Zusammenfassung; Ansprüche 1,25,26,37,38; Beispiele 2-7,9,11 Absätze [0008], [0058], [0061], [0062] -----	1-28
X	EP 1 763 596 A1 (THUERINGISCHES INST TEXTIL [DE]) 21. März 2007 (2007-03-21) Absatz [0008]; Beispiele 8,9,10,12; Tabellen 3,5 -----	1-7
A	US 2 147 641 A (ALEXANDER DICKIE WILLIAM ET AL) 21. Februar 1939 (1939-02-21) Spalte 2, Zeile 11 - Spalte 3, Zeile 60; Beispiele 4,5 -----	8-26

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
17. April 2014	30/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Malik, Jan
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2062922	A1	27-05-2009	
		AU 2008323239 A1	22-05-2009
		CA 2704543 A1	22-05-2009
		CN 101970501 A	09-02-2011
		EP 2062922 A1	27-05-2009
		EP 2209812 A1	28-07-2010
		JP 2011505435 A	24-02-2011
		KR 20100096158 A	01-09-2010
		US 2010256352 A1	07-10-2010
		WO 2009062723 A1	22-05-2009

EP 1763596	A1	21-03-2007	
		CN 1977072 A	06-06-2007
		DE 102004031025 B3	29-12-2005
		DE 112005002138 A5	12-07-2007
		EP 1763596 A1	21-03-2007
		WO 2006000197 A1	05-01-2006

US 2147641	A	21-02-1939	KEINE
